

Influence of Leaching on the Surface of Steel Slags

Simone Neuhold, Daniel Höllen, Roland Pomberger, Dirk Mudersbach,
Susanne Schüler and André van Zomeren

Steel slags are unavoidable by-products derived from the steel making process with beneficial mechanical properties (e.g., high abrasion resistance). Therefore, steel slags can be used as building materials e.g., for road construction. In Austria, and in the future also in Germany, this is only possible if thresholds for the total content and leached amounts of certain environmentally relevant elements are fulfilled. Since it is known from various studies, that the leaching behaviour is linked to the mineralogy of steel slags an evaluation of the environmental impact of steel slags according to the total content has to be questioned. Furthermore, the oxidation state of elements like chromium (Cr) plays an important role in assessing the environmental safety of steel slags. While trivalent Cr is an essential element for the human metabolism, hexavalent Cr is carcinogenic.

In this study we demonstrate, that the underlying mineralogical mechanisms, especially the surface mineralogy has to be understood in order to predict the release of heavy metals from steel slags into the environment. As part of the project MiLeSlag (Mineralogy and Leachability of Steel Slags), the surface changes during leaching, regarding mineralogical changes and changes in oxidation states were analysed via electron microprobe analyses (EMPA) and x-ray absorption near-edge spectroscopy (XANES). New insights on the binding of Cr, V and F in steel slags and the influence of leaching on the surface mineralogy could be obtained. Furthermore, it has been shown that trivalent Cr and V is bound in spinel solid solutions, whereas no hexavalent Cr was found in the analysed electric arc furnace (EAF) slags neither before nor after leaching.

Einfluss der Auslaugung auf die Oberfläche von Stahlwerksschlacken

Simone Neuhold, Daniel Höllen, Roland Pomberger, Dirk Mudersbach,
Susanne Schüler und André van Zomeren

1.	Oberflächenreaktionen	252
2.	Material und Methoden	253
2.1.	Auslaugversuche.....	254
2.2.	Untersuchungen mittels Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMS)	254
2.3.	XANES-Messungen	255
3.	Ergebnisse	256
3.1.	EMS Analysen	256
3.2.	XANES-Messungen	258
4.	Diskussion.....	260
5.	Zusammenfassung und Ausblick	261
6.	Literatur.....	262

Die Produktion von Stahl ist immer mit der Entstehung von Stahlwerksschlacken (SWS) verbunden, wobei Schlacke ein metallurgisches Werkzeug darstellt. Durch den Zusatz von Schlackenbildnern wird die Erzeugung von SWS initiiert, um unerwünschte Begleitelemente aus dem Stahl zu entfernen und in der Schlacke zu binden. Die flüssige Schlacke ist leichter als der flüssige Stahl, schwimmt somit auf diesem und kann dadurch separat abgestochen werden. Nach dem Abstich kann der Erstarrungsprozess durch Wasser beschleunigt werden. Die Zusammensetzung der Schmelze und die Art der Erstarrungsprozesse ähneln dabei denen von magmatischen Gesteinen und SWS können folglich als synthetische Gesteine betrachtet werden [7, 8]. Durch vorteilhafte mechanische Eigenschaften (z.B. hohe Abriebfestigkeit) eignen sich SWS für den Einsatz als Baustoff z.B. im Straßenbau, dafür muss gleichzeitig eine geringe Freisetzung an umweltrelevanten Elementen aus SWS in die Umwelt gewährleistet werden.

Aktuell wird die Umweltverträglichkeit von SWS in Österreich durch die Recycling-Baustoffverordnung [3] und in Zukunft auch in Deutschland durch die geplante

Mantelverordnung (Ersatzbaustoffverordnung) [4] an den Gesamtgehalten und den Eluatkonzentrationen von umweltbedenklichen Elementen gemessen. Diese Beurteilung spiegelt jedoch nur bedingt eine realistische Abschätzung der Umweltauswirkung von SWS wider. Einerseits beschreibt die Beurteilung anhand des Gesamtgehaltes das *worst-case*-Szenario, in dem sich SWS gänzlich auflösen müsste, was jedoch unter Einsatzbedingungen im Bauwesen aufgrund der Mineralogie von SWS weder beobachtet, noch physikalisch-chemisch möglich ist [13]. Andererseits zeigen zahlreiche Studien, dass die Auslaugung von Schwermetallen aus SWS durch die Mineralogie kontrolliert wird [2, 5, 9, 17, 18]. Inwiefern hierbei Oberflächenänderungen die Laugungsprozesse in SWS beeinflussen ist noch nicht vollständig geklärt. Diese Fragestellung ist jedoch relevant, da hydrogeochemische Modellierungen [15] unter anderem Adsorption an Mineralphasen, die durch oberflächliche Verwitterungsprozesse entstehenden (z.B. Eisenhydroxide), als auslaugungskontrollierende Mechanismen vorschlagen.

Zusätzlich spielt die Oxidationsstufe von Elementen in SWS eine wichtige Rolle, wenn es um die Beurteilung der Umweltverträglichkeit von SWS geht. Während z.B. dreiwertiges Chrom Cr(III) ein essentielles Spurenelement für den menschlichen Organismus darstellt, hat sechswertiges Chrom Cr(VI) kanzerogene Wirkung. Die Toxizität von Vanadium erhöht sich ebenfalls mit zunehmender Oxidationszahl [10, 14, 19].

Im von der österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft (FFG) geförderten Projekt MiLeSlag (Mineralogy and Leachability of Steel Slags) werden SWS, insbesondere Elektroofenschlacken (EOS), chemisch und mineralogisch charakterisiert, Laugungsversuche durchgeführt und hydrogeochemische sowie metallurgische Modelle angewendet. Zusätzlich werden auch Methoden zur ortsaufgelösten Untersuchung von Schlackenoberflächen vor und nach der Laugung und zur Ermittlung der Oxidationsstufen in den einzelnen Mineralphasen angewendet [12, 13]. Somit sollen auslaugarbestimmende Mechanismen für Cr, V, Mo und F identifiziert werden. In diesem Artikel werden die Ergebnisse der durchgeführten Oberflächenuntersuchungen mittels Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMS) und Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (engl. x-ray absorption near-edge spectroscopy, XANES) vorgestellt.

1. Oberflächenreaktionen

Die Definition einer Oberfläche erweist sich meist schwerer als allgemein angenommen. Zwar wird diese generell als der Bereich der Grenzfläche, in dem sich die geometrische und elektronische Struktur wesentlich von der des Volumenfestkörpers unterscheidet, definiert, jedoch muss je nach Fragestellung und angewandter Methode die Gültigkeit dieser Definition hinterfragt werden [1, 16, 20]. Beispielsweise ist bei der Untersuchung mittels Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy, AFM) die Annahme, dass die untersuchte Grenzfläche einer bis einigen wenigen Atomschichten entspricht, realistisch. Bei Methoden, wie z.B. der Rasterelektronenmikroskopie (REM) hängt das Wechselwirkungsvolumen zwischen Elektronenstrahl und Probe jedoch stark von der Energie des Elektronenstrahls und dem Probenmaterial ab. Es können also mehrere Atomschichten angeregt werden, die zum detektierten Signal beitragen.

Die hier vorgestellten Ergebnisse beziehen sich auf Untersuchungen des Einflusses der Laugung auf die Probenoberfläche mittels EMS und XANES. Somit wird die Oberfläche von SWS nicht auf atomarem Level untersucht, sondern der Oberflächenbegriff bezieht sich hier vielmehr auf eine Schicht von $\sim 1 \mu\text{m}$ und beschreibt die gesamten Wechselwirkungen in dieser Schicht. Wie tief sich die Oberfläche durch Laugung verändert, kann durch diese Methoden somit zwar nicht beschrieben werden, allerdings kann mittels EMS festgestellt werden, welche der folgenden Reaktionen an der fest-flüssig-Grenzfläche stattfinden:

- kongruentes (gleichmäßiges) Auflösen von Mineralphasen,
- inkongruentes Auflösen, Ionen werden selektiv aus Mineralphasen gelöst,
- Hydratation,
- Wiederausfällung nach der Auflösung bzw.
- Adsorption.

Zusätzlich kann durch die XANES-Messungen ermittelt werden, ob sich die Oxidationsstufe von z.B. Chrom und Vanadium durch die Laugung ändert.

2. Material und Methoden

Der Einfluss der Auslaugung auf die Oberfläche wurde an sechs ausgewählten EOS von zwei unterschiedlichen Stahlwerken untersucht. Dabei handelte es sich um drei EOS ohne Konditionierung (EOS_A; EOS_BN1 und EOS_BN2); drei EOS, die bereits im Stahlwerksprozess, oder nach dem Abstich konditioniert wurden (EOS_BL; EOS_BQ; EOS_BM). Die Proben EOS_BN1 und EOS_BN2 unterscheiden sich untereinander zusätzlich in der Abstichzeit und in der Abkühlrate.

Für die Untersuchungen mittels EMS und XANES wurden von den sechs EOS Proben jeweils zwei Anschliffe (Bild und Spiegelbild) präpariert. Dadurch war es möglich sowohl ungelagte als auch gelagte Proben mittels XANES zu analysieren. Außerdem wurden die Proben völlig wasserfrei präpariert, um einer Veränderung der Oberfläche vor dem eigentlichen Auslaugversuch vorzubeugen. Die Proben wurden unter Kühlung mit Ethanol geschnitten, in Epoxidharz eingebettet und mit Petrolether auf Diamantschleifscheiben geschliffen. Anschließend wurden die Proben nach dem Rehwald-Prinzip am Gerät der Dürener Maschinenfabrik H. Depiereux poliert. Bei dieser Methode werden die Schliffe mit Polierscheiben aus einer speziellen Blei-Antimon-Legierung poliert. Ein Vorteil dieser Methode, neben der wasserfreien Präparation, ist extrem geringe Reliefunterschiede auch bei großen Härtegegensätzen, wie diese in SWS aufgrund der unterschiedlichen Oxid- und Silikatphasen vorherrschen. Die Bleipartikel die sich von den Scheiben während des Polierens lösen, schließen gleichzeitig die Poren und Risse in der Probe [11]. Alle zwölf Schliffe wurden unter dem Auflichtmikroskop untersucht und relevante Messpunkte für die späteren Untersuchungen markiert (Bild 1). Die Anschliffe wurden im Exsikkator gelagert, um Oberflächenveränderungen zu verhindern. Für den Transport und die XANES-Messungen wurde die Oberfläche der Proben mit Polymidtape abgedeckt.



Bild 1: Anschnitte der Probe EOS_BM; von links nach rechts: nicht für den Auslaugversuch, vor dem Auslaugversuch und nach dem Auslaugversuch

2.1. Auslaugversuche

Nach der Präparation wurden sechs Schlitze in Anlehnung an ÖNORM 2116-4:2001 [24] mit destilliertem Wasser für 24 Stunden unter Vakuum gesättigt. Anschließend wurden die Schlitze mit destilliertem Wasser unter Rühren für 48 Stunden bei Raumtemperatur gelaugt. Da hier lediglich die Oberfläche für die mikroskopischen Untersuchungen modifiziert werden sollte und ein L/S-Verhältnis von 10 durch die Einbettung der Probe in Harz nur grob abgeschätzt werden konnte, wurden die Eluate verworfen. Die gelaugten Schlitze wurden anschließend erneut unter dem Auflichtmikroskop untersucht. Das Auslaugverhalten der Schlackeproben wird im Zuge des Projekts MiLeSlag über pH-abhängige Tests und Perkolationsversuche, welche in diesem Artikel nicht beschrieben werden, vollständig analysiert.

2.2. Untersuchungen mittels Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMS)

Die nicht gelaugten und gelaugten Schlitze wurden mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde Superprobe JEOL JXA 8200 am Institut für Rohstoffmineralogie der Montanuniversität Leoben analysiert. Dazu wurden alle Schlitze zuvor mit Kohlenstoff bedampft (Dicke ~ 20 nm). Die gelaugten Schlitze wurden zuvor zusätzlich für 24 Stunden im Trockenschrank getrocknet, um zu verhindern, dass durch das erzeugte Vakuum beim Bedampfen und in der Probenkammer der Mikrosonde, Wasser aus der Probe austritt. Um die gelaugte Oberfläche nicht nachträglich zu verändern, wurden die Schlitze vor der Kohlenstoffbedampfung nicht erneut poliert.

Alle Proben wurden, sofern möglich, nach demselben Schema gemessen. Nach der Kalibrierung mit matrixangepassten Standards für oxidische und silikatische Phasen wurden in den zuvor gekennzeichneten Messpunkten geeignete Bereiche ausgewählt. Dabei war eine ausreichende Anzahl an Phasen die groß genug für die quantitative Analyse waren ($> 10 \mu\text{m}$) ausschlaggebend. Von den ausgewählten Bereichen wurden in unterschiedlichen Vergrößerungen Rückstreuungselektronen (engl. backscattered electrons,

BSE)- und Sekundärelektronen (SE)-Bilder angefertigt. An fünf bis zehn (je nach Verfügbarkeit) Körnern derselben Phase wurden mittels WDS (wellenlängendispersive Analyse) bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und einem Strahlstrom von 10 nA quantitative Analysen durchgeführt. Dabei wurden die Elemente Ca, Si, Mg, Fe, Mn, Cr, Al, Mo, V und F über die charakteristischen K α -Linien gemessen. Der Sauerstoffgehalt wurde im Zuge der Auswertung berechnet. Außerdem wurden von interessanten Bereichen Elementverteilungsbilder derselben zehn Elemente aufgenommen. Bei einer Probe wurden zusätzlich Elementverteilungsbilder von Ti, S, O, Pb und W aufgenommen. Körner, die zu klein für die quantitative Analyse waren und Metalleinschlüsse wurden qualitativ mittels EDS (energiedispersive Analyse) untersucht.

2.3. XANES-Messungen

Die XANES-Untersuchungen wurden an der mySpot beamline des Elektronenspeicherrings BESSY II in Berlin-Adlershof des Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie durchgeführt. Ziel der XANES-Messungen war es, im Unterschied zu bisherigen Studien [6] wo die Oxidationsstufen in SWS als Mittelwerte über das gesamte Probenvolumen bestimmt wurden, die Oxidationsstufen von Cr, V und Mo ortsaufgelöst, also in den jeweiligen Mineralphasen bzw. dem einzelnen Korn zu untersuchen. Aufgrund zeitlicher und technischer Limitationen wurden nur Probe EOS_A und EOS_BN1 vor und nach der Laugung gemessen.

Für die Experimente wurde die mySpot beamline ausgewählt, da hier der Strahl vom Speicherring über optische Elemente geleitet wird, mit denen der Strahl auf $< 50 \mu\text{m}$ fokussiert werden kann. Da die Mineralphasen in den untersuchten EOS großteils nur $10 \mu\text{m}$ groß sind, wurde der Strahl vor der Probe noch zusätzlich mit einer Kapillare auf $< 10 \mu\text{m}$ fokussiert. Um die Eindringtiefe des Strahls so gering wie möglich zu halten wurde der Strahl in einem Winkel von 45° auf die Probe fokussiert, der Detektor jedoch in einem Winkel von 20° flach zur Probe angebracht. Somit wurden nur Elektronen, die oberflächennah ausdringen detektiert.

Da die Auflösung des vorhandenen Mikroskops nicht ausreichte, um die einzelnen Mineralphasen zu erkennen, wurden vor den eigentlichen Messungen Elementverteilungsbilder von Fe, Mn, Ca, Cr und V in einem Bereich von 50×50 Pixel und mit einer Anregungsenergie von 8 keV angefertigt. Die einzelnen Phasen wurden durch das Vorwissen aus den EMS-Untersuchungen nach folgenden Kriterien kategorisiert:

Probe EOS_A:

1. Spinellphase: höchster Chromgehalt,
2. Wüsttphase: höchster Eisen- und Mangangehalt ohne erhöhten Chrom- und Calciumgehalt (Phase max. $30 \mu\text{m}$ groß – sonst Eisenpartikel),
3. Silikatphase 1: höchster Calciumgehalt und zusätzlich Mangan und
4. Silikatphase 2: höchster Calciumgehalt ohne Mangan.

Probe EOS_BN1:

1. Spinellphase: höchster Chromgehalt,
2. Wüstitphase: höchster Eisen- und Mangananteil ohne erhöhten Chrom- und Calciumgehalt (Phase max. 30 μm groß – sonst Eisenpartikel) und
3. Silikatphase: höchster Calciumgehalt.

Pro Mineralphase wurden drei Messpunkte (Pixel) ausgewählt und mit Röntgenstrahlung im Bereich über und unter der K-Absorptionskante von Cr (5,989 keV) und V (5,465 keV) bestrahlt. Mit einer Messzeit von 10 s pro Anregungsenergie wurde dabei ein Bereich von 200 eV (jeweils 50 eV unter und 150 eV über der entsprechenden Absorptionskante) gemessen. Zusätzlich wurden die folgenden kristallinen Standards mit unterschiedlichen Oxidationsstufen von Cr und V untersucht. Für Chrom, Cr_2O_3 , MgCr_2O_4 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, CaCr_2O_4 , FeCr_2O_4 , CaCrO_4 , BaCrO_4 , K_2CrO_4 und für Vanadium, Coulsonit (FeV_2O_4), VO, VO_2 und V_2O_5 . Da es sich bei den Standards um Reinphasen handelte, wurde die Messzeit auf 2 s pro Anregungsenergie verringert.

3. Ergebnisse

3.1. EMS Analysen

Die durchgeführten qualitativen und quantitativen EMS-Analysen zeigten, dass die untersuchten EOS hauptsächlich aus einem komplexen Gefüge aus zwei oxidischen Phasen und einer bis drei Silikatphasen bestehen. So wurden in allen Proben Wüstitmischkristalle (Fe,Mn,MgO), Spinellmischkristalle ($\text{Fe,Mg,Mn}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$) und Olivinphasen mit der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{Ca,Mg,Fe,Mn})\text{SiO}_4$ gefunden, wobei durch die Elementverteilungsbilder eine eindeutige Al-Zonierung der Spinellmischkristalle am Rand der Mineralphasen erkennbar ist (Bild 2). Gehlenit-Äkermanitphasen (Melilith-Reihe) mit der Zusammensetzung $\text{Ca}_2(\text{Mg,Al,Fe})\text{Si}_2\text{O}_7$ kommen in fünf von sechs Proben vor. Zusätzlich wurden in allen Proben Einschlüsse aus metallischem Eisen beobachtet.

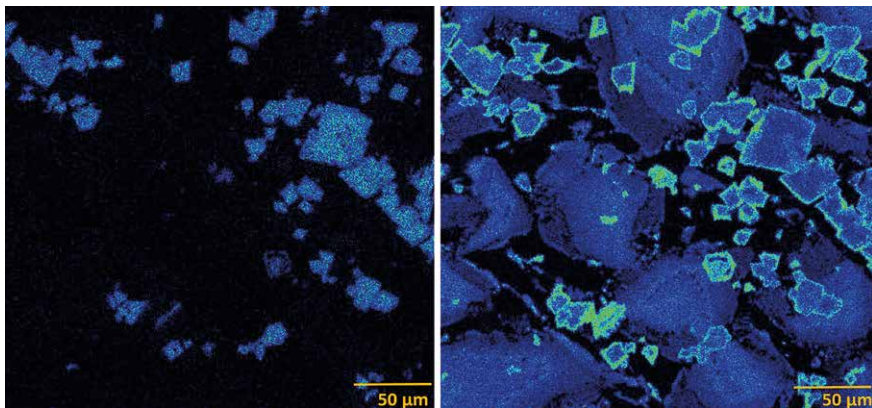


Bild 2: Elementverteilungsbild von Cr (links) und Al (rechts) der Probe EOS_BM

Der direkte Vergleich der EOS-Proben vor und nach der Laugung (Bild 3 und Bild 4) zeigt, dass sich die Spinellmischkristalle, die Wüstitmischkristalle, sowie die Gehlenit-Åkermanitphasen nicht auflösen und dass die Olivinphasen unterschiedlich stabil sind. Aus den quantitativen Analysen geht hervor, dass Olivinphasen mit hohem Calciumgehalt und niedrigem Mangan Gehalt leichter in Lösung gehen. Außerdem kann aus den quantitativen Analysen abgeleitet werden, dass Silikatphasen, die nicht aufgelöst werden, hydratisiert werden.

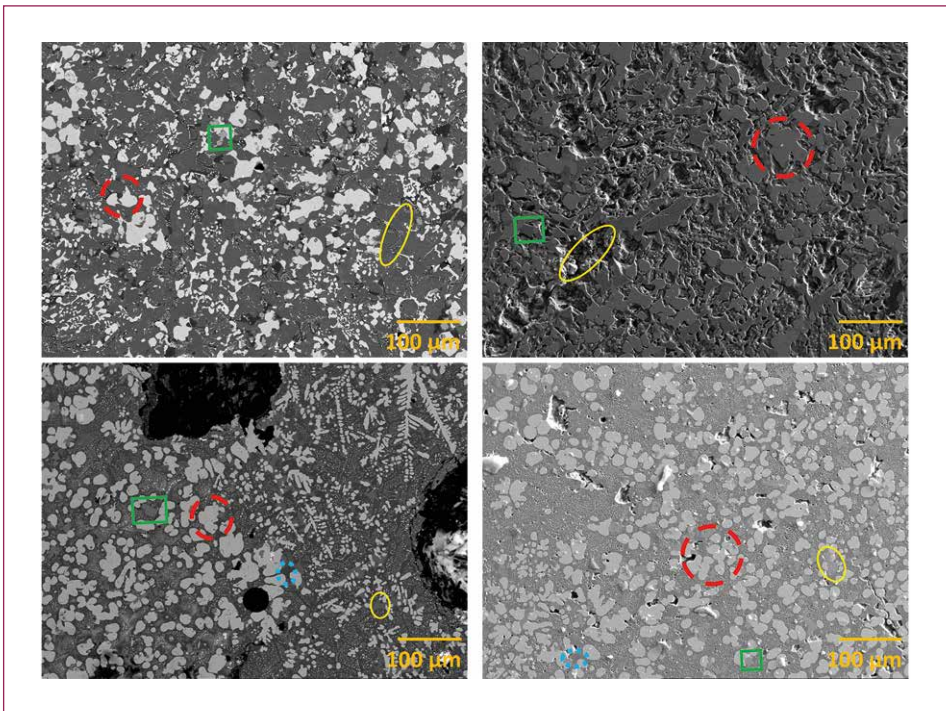


Bild 3: BSE-Bilder von zwei unconditionierten EOS vor der Laugung (links) und SE-Bilder von den Proben nach der Laugung (rechts). Spinellmischkristall (grün/Ecken), Wüstitmischkristall (rot/durchbrochener Kreis), Olivinphase (gelb/Kreis) und Gehlenit-Åkermanitphase (blau/gepunkteter Kreis)

Von den im Projekt MiLeSlag untersuchten Elementen Cr, V, Mo und F, bildet nur Cr (mit bis zu 40 Ma.-% in den Spinellmischkristallen) eigene Mineralphasen aus. Teile des vorhandenen Cr, sowie das gesamte V und F werden in die oben beschriebenen Mineralphasen als Substitutionen eingebaut. Bis zu 0,09 Ma.-% Cr können im Wüstitmischkristall gebunden werden und vereinzelt, in ebenfalls geringen Mengen (bis zu 0,07 Ma.-%), in den Silikatphasen. Vanadium wird ebenfalls im Spinellmischkristall (maximal 0,13 Ma.-%) und im Wüstitmischkristall (maximal 0,09 Ma.-%) gebunden. Teilweise wurde V in den Olivinphasen (0,02 bis 0,06 Ma.-%) detektiert, jedoch nicht in der Gehlenit-Åkermanitphase. Fluor wurde in den Spinellmischkristallen mit bis zu 1,3 Ma.-% als Substitution von Sauerstoff und teilweise in Silikatphasen (0,1 bis 0,2 Ma.-%) gefunden. Wie Mo in den Proben vorliegt, konnte nicht festgestellt werden,

da die Konzentration von Mo in den einzelnen Mineralphasen unter der Nachweisgrenze der verwendeten Methode (0,04 Ma.-%) liegt und auch keine metallischen Molybdäeinschlüsse beobachtet wurden.

Quantitative Analysen nach der Laugung zeigen, dass Cr und V inkongruent aus den stabilen Wüstitmischkristallen, Olivinphasen und Gehlenit-Åkermanitphasen gelöst werden. Zusätzlich kommt es zur Freisetzung durch die vollständige Auflösung der instabilen Olivinphasen. Fluor wird ebenfalls aus den Silikatphasen gelöst. Eine Auslaugung von Cr, V und F aus den Spinellmischkristallen kann nicht eindeutig beobachtet werden.

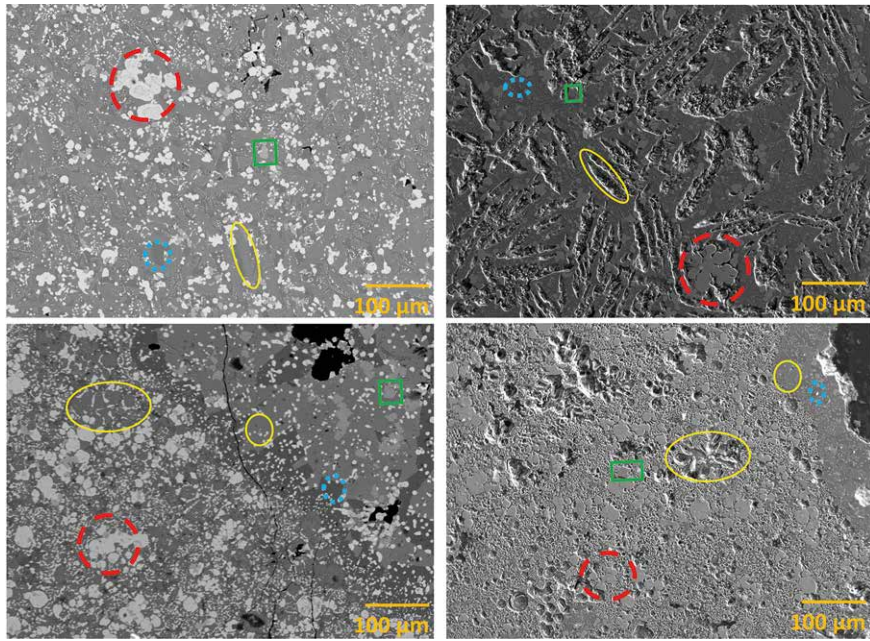


Bild 4: BSE-Bild von zwei konditionierten EOS vor der Laugung (links) und SE-Bild von den Proben nach der Laugung (rechts). Spinellmischkristall (grün/Ecken), Wüstitmischkristall (rot/durchbrochener Kreis), Olivinphase (gelb/Kreis) und Gehlenit-Åkermanitphase (blau/gepunkteter Kreis)

3.2. XANES-Messungen

Durch den Vergleich der gemessenen Absorptionsspektren mit denen der gemessenen Standards kann über signifikante Merkmale wie das Vorhandensein eines *pre-edge peaks* und die Position der *edge energy* auf die Oxidationszahl und Struktur rückgeschlossen werden.

Bild 5 zeigt die Elementverteilungsbilder anhand derer die Messpunkte für Probe EOS_A ausgewählt wurden. In Bild 6 werden die untersuchten Messpunkte in Probe EOS_A vor und nach der Laugung mit Spektren der gemessenen Cr-Standards verglichen.

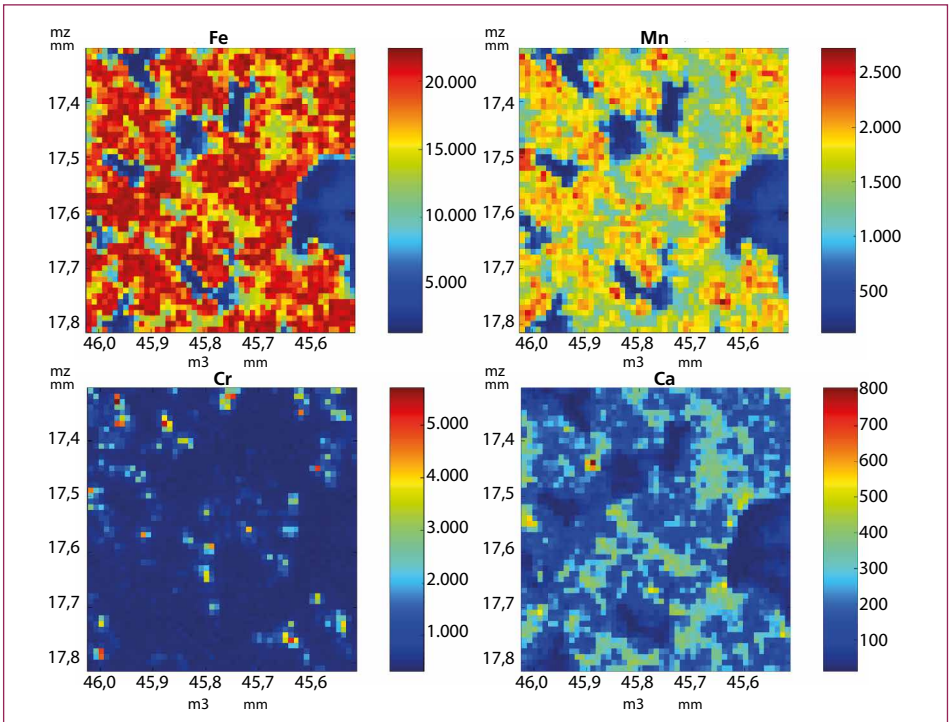


Bild 5: Elementverteilungsbilder von Fe, Mn, Cr und Ca in Probe EOS_A vor der Laugung

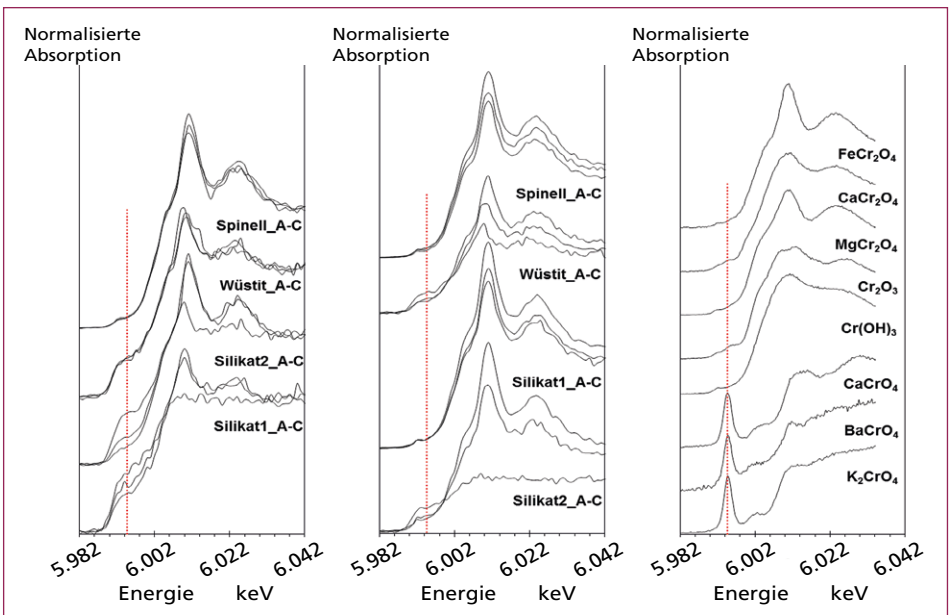


Bild 6: Normalisierte Absorptionsspektren von EOS_A vor der Laugung (links) und nach der Laugung (Mitte) sowie Spektren unterschiedlicher Cr-Standards (rechts). Rote Linien markieren die Position des, für Cr(VI) charakteristischen prominenten pre-peaks

Besonders auffällig ist, dass der, für Cr(VI) charakteristisch ausgeprägte *pre-edge peak* in keinem der Spektren zu sehen ist. Somit liegt Cr(VI) in keiner der analysierten Proben, weder vor noch nach der Laugung, vor. Auch in Probe EOS_BN1 konnte kein Cr(VI) nachgewiesen werden. Der Vergleich mit den gemessenen Spinellstandards lässt eine Identifikation als solche zu. Die als Wüstit kategorisierten Messpunkte weisen im Bereich des *pre-edge peaks* eine Schulter auf, die jedoch bei keinem der Standards erkennbar ist. Laut Strandkvist et al. [23] kann Cr₂O₃ bis zu einem gewissen Anteil in Magensiwüstit aufgenommen werden, bevor eine Umwandlung zu Spinellen stattfindet. Ein Vergleich zu Absorptionsspektren von Cr₂O₃ aus der Literatur [21, 22] mit den gemessenen Spektren legt nahe, dass es sich tatsächlich um Wüstitphasen handelt, in denen Cr dreiwertig als Cr₂O₃ vorliegt. Die vermeintlichen Silikatphasen mit und ohne Mangan zeigen gleiche Absorptionsspektren wie die Spinelmischkristalle. Zusätzlich unterscheiden sich die Spektren derselben Silikatphase teilweise deutlich voneinander. Eine Aussage über das Vorliegen von Cr in den Silikatphasen mit den vorhandenen Ergebnissen ist somit unmöglich.

Untersuchungen zum Vorliegen von V in den Proben konnten nur bedingt durchgeführt werden. Gründe dafür sind einerseits die geringen Konzentrationen an V in den untersuchten Mineralphasen von maximal 0,13 Ma-% in den Spinellen und noch geringerer Konzentrationen in den anderen Phasen. Andererseits spielt der Signalverlust durch den gewählten Messaufbau, der eine oberflächensensitive Untersuchung durch Neigung des Detektors garantierte, eine große Rolle. Untersuchungen eines Messpunkts (max. Konzentration an V in Elementverteilungsbild) in Probe EOS_A vor und nach der Laugung durch Dreifachmessung und Mittelung des Spektrums deuten darauf hin, dass V dreiwertig im Spinell vorliegt, da das gemittelte Spektrum dem von Coulsonit (FeV₂O₄) ähnelt. Bei Mineralphasen mit geringeren V Konzentrationen konnte kein auswertbares Spektrum erzeugt werden. Da die Konzentrationen an Mo in den einzelnen Mineralphasen noch geringer als jene von V sind, wurde Mo nicht untersucht.

4. Diskussion

Im Zuge des Projekts MiLeSlag wurde versucht die Oberfläche von EOS vor und nach der Laugung zu untersuchen. Im Vordergrund stand dabei die Fragestellung in welchen Mineralphasen und in welcher Oxidationsstufe umweltrelevante Elemente wie Cr, V, Mo und F in EOS vorkommen und ob bzw. wie sich die Mineralphasen und die Oxidationszahl durch die Auslaugung mit destilliertem Wasser verändern. Die Untersuchungen ergaben, dass sowohl Cr als auch V und F stabil in Spinelmischkristallen gebunden werden. Diese lösen sich durch Laugung mit destilliertem Wasser nicht auf, eine Freisetzung von Cr, V, und F durch inkongruente Lösung konnte nicht eindeutig beobachtet werden. Auch die Wüstitmischkristalle und Gehlenit-Äkermanitphasen bleiben stabil, setzten jedoch durch inkongruente Auflösung Cr, V und F frei. In den Olivinphasen gebundenes Cr, V und F wird, abhängig von der Stabilität der Mineralphase, entweder durch vollständige oder durch inkongruente Auflösung freigesetzt. Die Stabilität der Olivinphasen wird dabei durch den Calcium- und Mangangehalt beeinflusst. Das in Spinell- und Wüstitmischkristallen gebundene Cr liegt in den

untersuchten EOS ausschließlich in der nicht umweltbedenklichen dreiwertigen Form vor, sechswertiges Chrom konnte in keinem der gemessenen Körner nachgewiesen werden. Vanadium wird ebenfalls dreiwertig in den Spinellmischkristall eingebaut.

Neben neuen Erkenntnissen, die Oberfläche von SWS betreffend, wurden auch limitierende Faktoren, die auf die Beschaffenheit der EOS-Proben zurückzuführen sind, aufgezeigt. So konnte nicht untersucht werden, wie Molybdän in EOS vorliegt, da der Gehalt an Molybdän in den einzelnen Mineralphasen unter der Nachweisgrenze beider angewendeten Methoden (EMS und XANES) lag. Ob metallische Molybdäneinschlüsse in EOS vorkommen, konnte aufgrund der verwendeten Poliermethode nicht untersucht werden. Zwar wurde durch die wasserfreie Präparation der EOS verhindert, dass sich leicht lösliche Mineralphasen bereits während der Präparation verändern, der Eintrag von Bleipartikeln in Poren und Risse verhindert jedoch eine Unterscheidung zwischen Molybdän und Blei mittels EDS, da die Peaks beider Elemente mit dem Probenpeak überlappen.

Alternative Methoden mit z.B. geringeren Nachweisgrenzen (z.B. laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, LA-ICP-MS) haben oft eine geringere Ortsauflösung. Diese Methoden werden durch das komplexe Gefüge aus meist nur 10 µm großen Mineralphasen in EOS limitiert. Eine mögliche Hydratisierung der Mineralphasen kann durch die verwendeten Methoden nur bedingt über die quantitative Analyse hergeleitet werden, da Wasserstoff nicht und Sauerstoff nur semiquantitativ bestimmt werden kann. Die Anwendung von Methoden, wie z.B. Elektronenrückstreuung (engl. electron backscattered diffraction, EBSD) durch die unterschiedliche Kristallstrukturen und somit auch mögliche Hydratisierungen erkennbar sind, erfordern meist eine völlig plane Oberfläche. Durch die unterschiedlichen Härtegrade der verschiedenen Mineralphasen ist es jedoch äußerst schwierig exakt plane Oberflächen zu präparieren.

Die Einschränkungen die durch das komplexe Gefüge von EOS entstehen, können durch eine Kombination aus mehreren experimentellen Verfahren, sowie der Kombination von Experimenten und Modellen, wie dies im Projekt MiLeSlag der Fall ist, überwunden werden.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Obwohl die Untersuchung des Einflusses der Laugung auf die Oberfläche von Stahlwerksschlacken mit den verwendeten Methoden für gewisse Fragestellungen nur bedingt möglich war und teilweise einen erhöhten Zeitaufwand darstellt, konnten neue Erkenntnisse bezüglich des Vorliegens von Cr, V und F in EOS vor und nach der Auslaugung gewonnen werden. Inwiefern die identifizierten Oberflächenreaktionen das Auslaugverhalten beeinflussen wird im weiteren Verlauf des Projekts MiLeSlag durch die Kombination mit Auslaugversuchen und hydrogeochemischen Modellen untersucht. Die so identifizierten Mechanismen werden in einem nächsten Schritt durch metallurgische Modelle und Schlackensynthesen evaluiert und zu einem späteren Zeitpunkt veröffentlicht.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft für die Finanzierung des Projekts MiLeSlag. Sowie allen Projektpartner: FEhS (Institut für Baustoff-Forschung), BAM (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung), ECN (Energy Research Centre of the Netherlands), Stahl- und Walzwerk Marienhütte GmbH, Max Aicher Umwelt GmbH, Porr AG und Scholz Austria GmbH für die Unterstützung. Besonderer Dank gilt auch Frau Dr. Federica Zaccarini und Dr. Ivo Zizak für die Unterstützung bei den EMS- und XANES-Untersuchungen und Maik Zimmermann für die Probenpräparation.

6. Literatur

- [1] Aisenbrey, B.: Bestimmung der lateralen Ausdehnung der Elektronendiffusionswolke der rückgestreuten Elektronen. Münster, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Physikalischen Institut. Diplomarbeit. Januar 2003
- [2] Aldrian, A.; Raith, J. G. ; 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, 2015, Nr. 4, S. 357-365
- [3] Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft: Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Pflichten bei Bau- und Abbruchtätigkeiten, die Trennung und die Behandlung von bei Bau- und Abbruchtätigkeiten anfallenden Abfällen, die Herstellung und das Abfallende von Recycling-Baustoffen (Recycling-Baustoffverordnung) (idF v. 18.10.2016), 2016
- [4] Bundesregierung: Verordnung zur Einführung einer Ersatzbaustoffverordnung, zur Neufassung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung und zur Änderung der Deponieverordnung und der Gewerbeabfallverordnung (idF v. Drucksache 18/12213), 2017-05-03
- [5] Cabrera-Real, H.; Romero-Serrano, A.; Zeifert, B.; Hernandez-Ramirez, A.; Hallen-Lopez, M.; Cruz-Ramirez, A.: Effect of MgO and CaO/SiO₂ on the immobilization of chromium in synthetic slags. In: Journal of Material Cycles and Waste Management 14, 2012, Nr. 4, S. 317-324
- [6] Chaurand, P.; Rose, J.; Brioso, 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. In: Journal of hazardous materials 139, 2007, Nr. 3, S. 537-542
- [7] Degner, M.; Fandrich, R.; Endemann, G.; Ghenda, J. T.; Letz, K.; Lungen, B.; Steller, I.; Wieland, H.-J.; Winkelhold, A.; Bartos, R.; Winkelgrund, R.: Stahl Fibel. Düsseldorf: Verlag Stahleisen, 2007
- [8] Drissen, P.: Eisenhüttenschlacken – industrielle Gesteine. In: Report FEhS-Institut 2004, Nr. 1, S. 4-9
- [9] Gougar, M. L. D. ; Scheetz, B. E. ; Roy, D. M.: Ettringite and C-S-H portland cement phases for waste ion immobilization: a review. In: Waste Management (1996), Nr. 4, S. 295-303
- [10] Grech, H.; Oliva, J.; Scheibengraf, M.; Angerer, T.: Recyclingbaustoffe: Regelungen der Umweltverträglichkeit. Wien, Dezember 2002
- [11] Grundmann, G.; Scholz, H.: Anfertigen von Dünnschliffen, Anschliffen, Folienabzügen und Schlämmpreparaten für die Licht- und Elektronenmikroskopie. München, November 2001
- [12] Höllen, D.; Neuhold, S.; Mudersbach, D.; Schüler, S.; Sommerauer, H.; Griessaacher, T.; Dijkstra, J.; van Zomeren, A.: MiLeSlag – Zusammenhang zwischen Mineralogie und Auslaugung von Stahlwerksschlacken, 2016
- [13] Höllen, D.; Pomberger, R.: Mineralogie und Auslaugbarkeit von Stahlwerksschlacken. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): Mineralische Nebenprodukte und Abfälle – Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2014, S. 377-385

- [14] Leuschner, J.; Haschke, H.; Sturm, G.: New investigations on acute toxicities of vanadium oxides. In: Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly 125 (1994), 6-7, S. 623-646
- [15] Loncnar, M.; van der Sloot, H. a; Mladenovic, A.; Zupancic, M.; Kobal, L.; Bukovec, P.: Study of the leaching behaviour of ladle slags by means of leaching tests combined with geochemical modelling and mineralogical investigations. In: Journal of hazardous materials 317, 2016, S. 147-157
- [16] Lüth, H.: Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films. Cham : Springer International Publishing, 2015
- [17] 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, S. 586-596
- [18] Mudersbach, D.; Kuehn, M.; Geiseler, J.; Koch, K.: Chrome Immobilisation in EAF-Slags from High-alloy Steelmaking: Tests atFEhS-Institute and Development of an Operational Slag Treatment Process, 2009
- [19] Mukherjee, B.; Patra, B.; Mahapatra, S.; Banerjee, P.; Tiwari, A.; Chatterjee, M.: Vanadium – an element of atypical biological significance. In: Toxicology letters 150, 2004, Nr. 2, S. 135-143
- [20] O'Connor, D. J.; Sexton, B. A.; ST. Smart, R. C.: Surface Analysis Methods in Materials Science. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003 (23)
- [21] Ould-Chikh, S.; Proux, O.; Afanasiev, P.; Khrouz, L.; Hedhili, M. N.; Anjum, D. H.; Harb, M.; Geantet, C.; Basset, J.-M.; Puzenat, E.: Photocatalysis with chromium-doped TiO₂: bulk and surface doping. In: ChemSusChem 7, 2014, Nr. 5, S. 1361-1371
- [22] Scariot, M.; Francisco, M. S. P.; Jordao, M. H.; Zanchet, D.; Logli, M. A.; Vicentini, V. P.: An investigation of the activation process of high temperature shift catalyst. In: Catalysis Today 133-135, 2008, S. 174-180
- [23] Strandkvist, I.; Sandström, Å.; Engström, F.: Effect of FeO/MgO Ratio on Dissolution and Leaching of Magnesiowüstite. In: steel research international 88, 2017, Nr. 6, S. 1600322
- [24] Norm ÖNORM S 2116-4:2001. Untersuchung verfestigter Abfälle – Elutionstests über 24 Stunden, 64 Tage, 2 Tage

Ansprechpartnerin



Dipl.-Ing. Simone Neuhold

Montanuniversität Leoben

Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft

Wissenschaftliche Mitarbeiterin

Franz-Josef-Straße 18

8700 Leoben (A)

Telefon: 0043-3842-4025133

E-Mail: simone.neuhold@unileoben.ac.at

Weitere Institutionen

Montanuniversität Leoben,

Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft

Max Aicher Umwelt GmbH,

Forschung und Entwicklung

Energy Research Centre of the Netherlands (part of TNO),

Bio-Energy

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.