

# Technische Möglichkeiten der Rückgewinnung – Bedarfsgerechte Herstellung von Produkten aus Eisenhüttenschlacken –

Klaus Kessler, Jutta Möller und Gunnar Still

1.	Bisherige Entwicklung der rohstofflichen Nutzung von metallurgischen Schlacken.....	104
1.1.	Hochofenschlacken.....	104
1.1.1.	Hüttensand.....	104
1.1.2.	Hochofenstückschlacke.....	105
1.2.	Stahlwerksschlacke.....	105
1.2.1.	Baustoffe.....	106
1.2.2.	Konverterkalk feucht/körnig.....	106
1.2.3.	LiDonit.....	106
1.2.4.	Wasserbausteine.....	107
2.	Neue Entwicklungen.....	107
2.1.	Stofffluss eines integrierten Hüttenwerkes.....	108
2.2.	Verfahrensprinzip des OxyCupShaftFurnace.....	109
2.3.	Das Produkt: Wasserbausteine aus Schachtofenschlacke.....	110
2.4.	Zulassung einer Schlacke als Produkt für den Wasserbau.....	113
3.	Schaffung von Akzeptanz für Produkte aus Schlacken.....	116
4.	Zusammenfassung und Ausblick.....	117
5.	Quellen.....	118

Die ThyssenKrupp Steel Europe AG (TKSE) stellt jährlich bis zu 4,5 Millionen Tonnen Produkte aus den Schlacken des integrierten Hüttenwerkes her. Diese Schlacken entstehen aus den mineralischen Bestandteilen von Erzen und Kohle und den zur metallurgisch Arbeit zugegebenen Schlackebildnern. Dabei werden bereits bei der Zugabe die Dosierungen möglichst so bemessen, dass ein nutzbares Nebenprodukt entsteht.

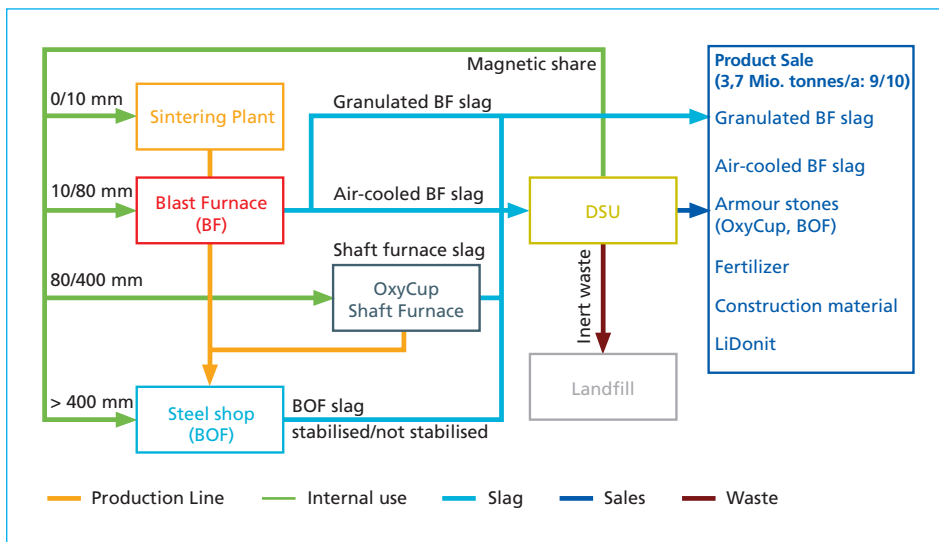


Bild 1: Schlackenaufbereitung und Vermarktung der ThyssenKrupp Steel Europe AG

Diese Nebenprodukte der Stahlerzeugung substituieren natürlich vorkommende Rohstoffe, die in Deutschland insbesondere in Steinbrüchen gewonnen werden. Dadurch wird ein nachhaltiger Beitrag zur Schonung natürlicher Ressourcen geleistet und die mit dem Betrieb von Rohstoffgewinnungsanlagen einhergehende Zerstörung der Landschaft vermieden. Einen Überblick über den Verarbeitungsweg von Schlacken gibt das Bild 1, auf die im Weiteren eingegangen wird.

## 1. Bisherige Entwicklung der rohstofflichen Nutzung von metallurgischen Schlacken

### 1.1. Hochofenschlacken

Im metallurgischen Prozess der Roheisenerzeugung werden etwa 300 kg Schlacke pro Tonne Roheisen gewonnen. Die so genannte Hochofenschlacke bildet sich aus der im Eisenerz bzw. Sinter und Pellets enthaltenen Gangart, den mineralischen Rückständen aus dem Koks sowie weiteren, gezielt für die Schlackenführung zugesetzten Zuschlagstoffen wie z.B. Kalkstein und/oder Dolomit. Die daraus entstehende Gesteinsschmelze wird als Hochofenschlacke gemeinsam mit dem Roheisen aus dem Hochofen abgestochen.

#### 1.1.1. Hüttensand

Bei ThyssenKrupp Steel Europe wurde mit dem Bau des 2007 in Betrieb genommenen Hochofens 8 nunmehr auch der letzte der vier Hochofen im Werk Duisburg-Nord mit einer Granulationsanlage zur Herstellung von so genanntem Hüttensand ausgerüstet. Bei diesem Verfahren wird die schmelzflüssige Hochofenschlacke unmittelbar nach dem Abstich durch einen Hochdruck-Wasserstrahl schlagartig abgekühlt. Die erzeugten kleinen Schlacketröpfchen erstarren hierbei in einem glasartigen Gefüge.

Die Verwendung von Hochofenschlacke in Form von Hüttensand als Zementrohstoff hat sich weltweit etabliert. Allein im Werk Duisburg-Nord werden jährlich mehr als drei Millionen Tonnen Hüttensand erzeugt. Der Abbau entsprechender Mengen Primärrohstoffe, wie Kalkstein aus Steinbrüchen, kann so nachhaltig vermieden werden. Im Vergleich mit der Herstellung von Portlandzementen auf der Basis von Kalkstein ergibt sich zudem eine Einsparung von etwa einer Tonne CO<sub>2</sub> je Tonne Zement.

Zemente, die unter Verwendung von Hüttensand hergestellt werden, weisen eine Reihe von technologischen Vorteilen gegenüber anderen Zementen auf. Durch die spezifischen Abbindevorgänge im Hochofenzement ist dieser insbesondere für große Bauwerke wie Staudämme, Brücken und Schleusen geeignet, da hier als Folge des langsameren Abbindeverhaltens keine Rissbildung auftritt. Zusätzlich weist er eine gute chemische Resistenz auf.

### 1.1.2. Hochofenstückschlacke

Die Hochofenschlacke würde früher vorwiegend in sogenannte Schlackenbeete abgegossen, um dort von der Abstichtemperatur von weit über 1.000 °C auf Umgebungsbedingungen abzukühlen. Die Hochofenschlacke erstarrt dabei – analog wie magmatische Gesteine – unter Ausbildung eines kristallinen Gefüges.

Bereits in den 1940er Jahren wurde bei der früheren August-Thyssen Hütte ein Verfahren zur Aufbereitung dieser sogenannten Hochofenstückschlacke zu einem Baustoff für die Frostschutz- und Tragschichten von Straßen entwickelt. Aufgrund der latent hydraulischen Eigenschaften und der guten Verdichtbarkeit ist dieser Baustoff seither sowohl bei den Baufirmen als auch bei den Straßenbaubehörden anerkannt. Bei der ThyssenKrupp Steel Europe AG werden jährlich im Durchschnitt rund 300.000 Tonnen Hochofenstückschlacke, mit abnehmender Tendenz, hergestellt und vermarktet.

### 1.2. Stahlwerksschlacke

Der Rohstahl für die Herstellung von Kohlenstoffstählen zur Erzeugung von Qualitätsflachstahlprodukten wird bei der ThyssenKrupp Steel Europe in beiden Stahlwerken nach dem Linz-Donawitz-Verfahren (LD-Verfahren) hergestellt. Dabei wird der im kohlenstoffgesättigten Roheisen enthaltene Kohlenstoff durch das sogenannte Frischen mit Sauerstoff aufoxidiert und geht in die Gasphase über. Gleichzeitig werden einzelne *unedle* Elemente aufoxidiert und bilden gemeinsam mit den für die Schlackenführung gesondert zugegebenen Zuschlagstoffen, wie z.B. Kalkstein und Dolomit, die Schlacke.

Die schmelzflüssige LD-Schlacke wird analog wie die Hochofenstückschlacke in Beete abgegossen und erstarrt dort gleichfalls kristallin. Nach der mehrwöchigen Abkühlphase wird die Schlacke aus dem Schlackenbeet aufgenommen und durchläuft einen mehrstufigen trockenen Aufbereitungsprozess. Die Aufbereitung entspricht mit einer Kombination aus Zerkleinerungs- und Siebstufen der Verfahrenstechnik bei Natursteinen. Zusätzlich werden durch Magnetscheidung die eisenhaltigen Kreislaufstoffe, die verfahrensbedingt in der Schlacke enthalten sind, abgetrennt und in den Produktionsprozess zurückgeführt.

Bei ThyssenKrupp Steel Europe werden jährlich rund 1,2 Millionen Tonnen mineralische Produkte aus LD-Schlacke erzeugt. Aufgrund der chemisch-physikalischen Eigenschaften der LD-Schlacke wurden in den letzten fünfzig Jahren mehrere Produkte entwickelt, die in den entsprechenden Marktsegmenten gut etabliert sind:

- Baustoffe für den offenen Straßen-, Wege- und Landschaftsbau,
- Kalkdünger – Konverterkalk feucht/körnig (KoKa fk),

- LiDonit aus stabilisierter LD-Schlacke,
- Wasserbausteine.

Die Eigenschaften der einzelnen Produkte und die Anforderungen werden nachfolgend erläutert.

### 1.2.1. Baustoffe

Für den Bau offener Straßen und Wege sowie für die Herstellung von Landschaftsbauwerken, wie beispielsweise Lärmschutzwälle oder die Profilierung von Deponien für die nachfolgende Oberflächenabdichtung, hat sich die klassische LD-Schlacke als Gesteinskörnung der Fraktion 0 bis 65 mm in der Praxis bewährt. Dies stellt den mengenmäßig größten Anwendungsbereich mit jährlich etwa 400.000 bis 700.000 Tonnen dar.

Die gute Eignung für die vorgenannten Anwendungsbereiche ergibt sich aus den hydraulischen Eigenschaften der LD-Schlacke, die zu einer Verfestigung und einem Abbinden der Schlacke an der Oberfläche führen. Einschränkungen in der Verwendung ergeben sich durch den verfahrensbedingt noch enthaltenen Freikalkgehalt, der die Anwendung z.B. im Straßenbau mit Asphaltdeckschichten aufgrund der unzureichenden Raumstabilität ausschließt.

### 1.2.2. Konverterkalk feucht/körnig

Aufgrund der bei der Stahlherstellung im Konverterprozess erforderlichen Zugabe von Kalkstein und/oder Dolomit enthält die erzeugte LD-Schlacke einen Anteil von ungebundenem Kalk, dem Freikalk, von rund fünfzehn Prozent. In Zusammenarbeit mit unter anderem dem FEhS-Institut, wurde ein Verfahren entwickelt, um diesen Kalkgehalt für die Anwendung als Kalkdünger in der Landwirtschaft zu nutzen. Die Verwendung von Hüttenkalken zu landwirtschaftlichen Zwecken hat bereits eine mehr als hundertjährige Tradition. Durch Verfahrensumstellungen und eine veränderte Rohstoffbasis vom früheren Thomasverfahren zur Stahlherstellung stehen die damaligen phosphathaltigen Thomasdünger heute jedoch nicht mehr zur Verfügung.

Durch Absieben der Fraktion < 10 mm wird in der LD-Schlackenaufbereitung ein Vorprodukt gewonnen, das zunächst einem mehrmonatigen Reifeprozess durch natürliche Bewitterung unterzogen wird. Im abschließenden Herstellungsschritt wird in einer weiteren Siebstufe das Endprodukt Konverterkalk feucht körnig (KoKa fk) gewonnen. Dieses Düngemittel unterliegt der werkseigenen Produktionskontrolle (WPK) mit Eigen- und Fremdüberwachung und ist nach deutschem Düngemittelrecht entsprechend zugelassen.

Der Markt für KoKa fk umfasst bei ThyssenKrupp Steel Europe eine jährliche Absatzmenge von rund 250.000 bis 300.000 Tonnen. Durch die Erweiterung des Logistikkonzepts mit verstärkter Nutzung von Binnenschiffen für den Transport wird dieses Marktsegment zukünftig noch weiter ausgebaut.

### 1.2.3. LiDonit

Um eine raumbeständige LD-Schlacke zu erzeugen, wurde in den 1980er Jahren in Zusammenarbeit mit weiteren Partnern bei der damaligen Thyssen Stahl AG ein Verfahren zur Schlackenstabilisierung entwickelt. Diese neue Technik wurde zunächst im Technikumsmaßstab erprobt und anschließend eine großtechnische Anlage nach diesem Verfahren entwickelt und gebaut.

Kern des Verfahrens ist die Behandlung der schmelzflüssigen Schlacke in der Schlackenpfanne, direkt nach dem Abstich aus dem Konverter, in einem gesonderten Schlackenstabilisierungsstand. Dabei werden über eine Lanze Sauerstoff und getrockneter Quarzsand in die Schlacke eingeblasen. Der Sauerstoff übernimmt die Funktion, für eine ausreichende Durchmischung der flüssigen Schlacke zu sorgen. Zusätzlich wird über die Oxidation des in der Schlacke noch enthaltenen metallischen Eisens die zum Aufschmelzen des Quarzsandes benötigte Wärmeenergie bereitgestellt. Der Quarzsand ( $\text{SiO}_2$ ) reagiert mit dem Freikalk und bindet diesen ab. Die so behandelte Schlacke ist raumstabil und wird nachfolgend in Schlackenbeete abgegossen, wo sie kristallin erstarrt. In der anschließenden Aufbereitung werden unterschiedliche Fraktionen von Gesteinskörnungen hergestellt, die unter dem eingetragenen Produktamen LiDonit vermarktet werden.

Hauptanwendungsgebiete von LiDonit sind Edelsplitt für die Asphaltdeckschichten von Straßen und Autobahnen. Hier zeigt LiDonit im Vergleich mit Gesteinskörnungen aus Natursteinen unter Anderem eine bessere Griffigkeit sowie einen höheren Abriebwiderstand. Insbesondere für die Herstellung und Anwendung des so genannten offenporigen Asphalts (OPA) hat sich LiDonit bewährt. Dieses Marktsegment wird derzeit mit einer Produktionsmenge von rund 100.000 Tonnen bedient. Ein weiterer Ausbau der Behandlungsanlage zur Erhöhung der Kapazität wird derzeit geprüft.

### 1.2.4. Wasserbausteine

Für die Herstellung von Wasserbausteinen, die dem entsprechenden Regelwerk *Technische Lieferbedingungen für den Einsatz von Gesteinskörnungen im Wasserbau – TLW* genügen müssen, wird in der Schlackenaufbereitung die Fraktion 45 bis 125 mm gewonnen. Zur Erzielung der geforderten Raumstabilität wird dieses Vorprodukt anschließend einer mehrmonatigen natürlichen Bewitterung auf speziellen Freilagern unterzogen. Nach Abschluss der Bewitterung wird das Unterkorn erneut abgesiebt. Hauptanwendungsgebiete dieser Wasserbausteine sind die Verfüllung von Auskolkungen, z.B. im Flussbett des Rheins, oder der Bau von Uferbefestigungen und Bühnen.

In diesem Marktsegment besteht eine starke Konkurrenz durch Natursteine, die üblicherweise im Wasserbau verwendet werden. Die technologischen Vorteile von Wasserbausteinen aus LD-Schlacke liegen insbesondere in der hohen spezifischen Dichte, die über der von vergleichbaren Natursteinen liegt. Der Bedarf an Wasserbausteinen unterliegt projektbezogen gewissen Schwankungen. Jährlich werden durchschnittlich rund 70.000 Tonnen Wasserbausteine aus LD-Schlacke bei ThyssenKrupp Steel Europe hergestellt und vermarktet.

## 2. Neue Entwicklungen

In der weiteren Betrachtung soll anhand einer kristallinen Schlacke, die aus dem OxyCup-ShaftFurnace® Prozess gewonnen wird, exemplarisch der Forschungs-, Entwicklungs- und Zeitaufwand verdeutlicht werden, den ein integriertes Hüttenwerk betreiben muss, um ein hochwertiges Produkt zu entwickeln. Der damit verbundene Kostenaufwand lässt sich auf Grund der Beschreibungen ermesen. Dieser finanzielle Aufwand ist nur zu rechtfertigen, wenn als Ergebnis der Entwicklungsarbeit das erzeugte Produkt in einem entsprechenden Marktsegment platziert werden kann und dem Bedarf und den Anforderungen des Kunden entspricht. Die Zielsetzung war es daher, eine hochwertige kristalline Schachtofenschlacke zu erzeugen. Das Einsatzgebiet sollte der Wasserbau sein, d.h. sie musste über die entsprechenden wasserwirtschaftliche Merkmale verfügen.

Da in diesem Marktsegment vorwiegend natürliche Rohstoffe wie Granit und Basalt zum Einsatz kommen, stellt eine solche Entwicklung einen nachhaltigen Beitrag zur Erhaltung der Umwelt dar und entspricht den grundlegenden Zielen der Umweltpolitik der Europäischen Gemeinschaft zur umsichtigen und rationellen Verwendung von natürlichen Ressourcen.

### 2.1. Stofffluss eines integrierten Hüttenwerkes

Um das ambitionierte Ziel der Erzeugung eines umweltverträglichen Produktes aus Schlacken beurteilen zu können, ist es notwendig, die dem Verfahren zu Grunde liegenden Einsatzstoffe zu kennen. In den Produktionsanlagen zur Roheisen-, Rohstahl- und Kokserzeugung kommen vorwiegend *Virgin Materials* zum Einsatz. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um Stückerze, Pellets, Kohle und Koks, die mit großem logistischem Aufwand aus weltweiten Abbaustätten herantransportiert werden. Über den Umschlagplatz des Europort von Rotterdam erfolgt der Transport über den Rhein nach Duisburg.

Allein für die Aufrechterhaltung der Stahlproduktion am Standort Duisburg sind somit etwa 24 Millionen Tonnen/Jahr an Primärrohstoffen erforderlich, die angeliefert werden müssen.

Jede Ladung, die das Werk erreicht, unterliegt einer Eingangskontrolle. Hierbei werden die Stoffe beprobt, analysiert und mit den Vorgaben verglichen. Die Zusammensetzung ist damit zu hundert Prozent definiert. Vor der Verarbeitung in den Hauptproduktionsanlagen werden Fraktionen dieser Einsatzstoffe in den Vorbereitungsstufen ausklassiert. Je nach Wahl des Vorbereitungsverfahrens fallen die Fraktionen staub- oder schlammförmig an und sind in dieser Form bei der Produktion von Roheisen und Stahl nur unter erheblichem Aufwand zu verwenden. Da sie jedoch hoch eisen- und kohlenstoffhaltig sind, stellen sie wirtschaftlich nutzbare Wertstoffe dar, die entsprechend der Gesetzgebung und geltender Genehmigungen einer weiteren Nutzung zugeführt werden müssen. Im Rahmen der ZERO-WASTE Strategie wurde zur Umsetzung dieser Aufgabe das OxyCupShaftFurnace Verfahren entwickelt.

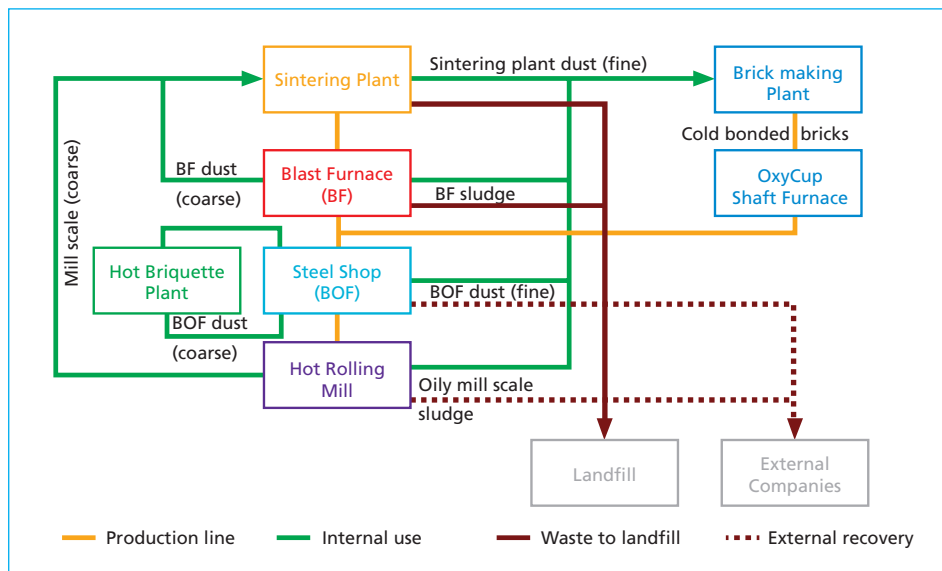


Bild 2: Kreislaufwirtschaft der ThyssenKrupp Steel Europe AG, Standort Duisburg

Die neue Technologie wurde so konzipiert, dass sie sich ideal in den Stofffluss des integrierten Hüttenwerkes einbinden lässt (Bild 2). Mit der Implementierung des neuen Verfahrens konnten die Hauptproduktionsanlagen von der Aufgabe der Verarbeitung der Rest- und Kreislaufstoffe entbunden werden, was zur Optimierung der Produktivität und Qualität führte.

Neben den vorgenannten Stoffen fallen in den einzelnen Prozessstufen zur Erzeugung und Weiterverarbeitung von Eisen und Stahl zusätzliche Nebenprodukte und Kreislaufstoffe an. Wie bereits in Abschnitt zwei erläutert, stellen Schlacken aus den Schmelzprozessen im Hochofen- und Stahlwerk mit etwa 75 Prozent den wesentlichen Anteil dar. Diese Produkte werden deshalb an dieser Stelle nicht weiter betrachtet. Besonders interessant ist jedoch der verbleibende Anteil von etwa 25 Prozent an eisen- und kohlenstoffhaltigen Kreislaufstoffen, die als Stäube, Schlämme, Walzzunder und Bären anfallen. Aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften konnten diese Stoffe früher nicht oder nur unter großem Aufwand in den Stoffkreislauf des Hüttenwerkes zurückgeführt werden. Diese Kreislaufstoffe bilden aber mit ihrer Rohstoffgrundlage einen idealen Einsatzstoff für das OxyCup-Verfahren. Diese Technologie lässt sich perfekt in den Stofffluss eines Hüttenwerkes integrieren und führt durch die optimierte Nutzung der zugeführten Rohstoffpotentiale zu einer nachhaltigen Ressourcenschonung.

### 2.2. Verfahrensprinzip des OxyCupShaftFurnace

Die OxyCup Schachtofen-Technologie ist ein kombiniertes Verfahren. Die Gesamtanlage besteht zum einen aus einer Steinfabrik zur Agglomeration von Stäuben und Schlämmen. Diese wird ergänzt durch einen speziell für diese Einsatzstoffe modifizierten Kupolofen zur Erzeugung von Roheisen und Schlacke.

Zur Rückgewinnung von Eisen- und Kohlenstoffanteilen werden die Kreislaufstoffe aus den Hauptproduktionsanlagen wie der Sinteranlage, den Hochöfen sowie den Stahl- und Walzwerken des integrierten Hüttenwerkes dem Schachtofen zugeführt. Der gesamte Materialeinsatz des Schachtofens besteht aus agglomerierten feinkörnigen Kreislaufstoffen sowie den metallischen Fraktionen aus der Schlackenaufbereitung, den sog. Bären, mit einer Korngröße von 80 bis 400 mm. Zusätzlich werden Hochofen-, Gießereikoks oder agglomerierter Kohlenstoff als Wärmelieferant und Reduktionsmittel eingesetzt. Kies wird zur Einstellung der Basizität der Schlacke benötigt. Alle Einsatzstoffe werden laufend beprobt und sind deshalb in ihrer Zusammensetzung bekannt.

Die Produkte aus dem Prozess sind flüssiges Roheisen und eine flüssige Schlacke. Das Roheisen wird mit einer definierten Analyse der Hauptprozesslinie der Eisen- und Stahlherzeugung direkt zugeführt und zum Endprodukt verarbeitet.

Zu der Besonderheit des Verfahrens zählen die entwickelten Agglomeratsteine. Über diesen Weg werden die zumeist oxydisch vorliegenden, feinkörnigen Fraktionen der Kreislaufstoffe dem Schachtofen als verpresster und grobstückiger Einsatzstoff zugeführt. Das Unternehmen hat dafür ein Agglomerationsverfahren so modifiziert, dass damit kalt gebundene, selbst reduzierende Agglomeratsteine hergestellt werden können. Die Besonderheit dieser hexagonal geformten Agglomeratsteine liegt darin, dass in ihnen der stöchiometrisch für die Reduktion erforderliche Kohlenstoffgehalt vorliegt. Beim Niedergehen im Ofen wird durch die Wärmezufuhr und die Verweilzeit das Eisenoxid in den Agglomeratsteinen zunächst zu Eisenschwamm reduziert und schließlich aufgeschmolzen werden (Bild 3).



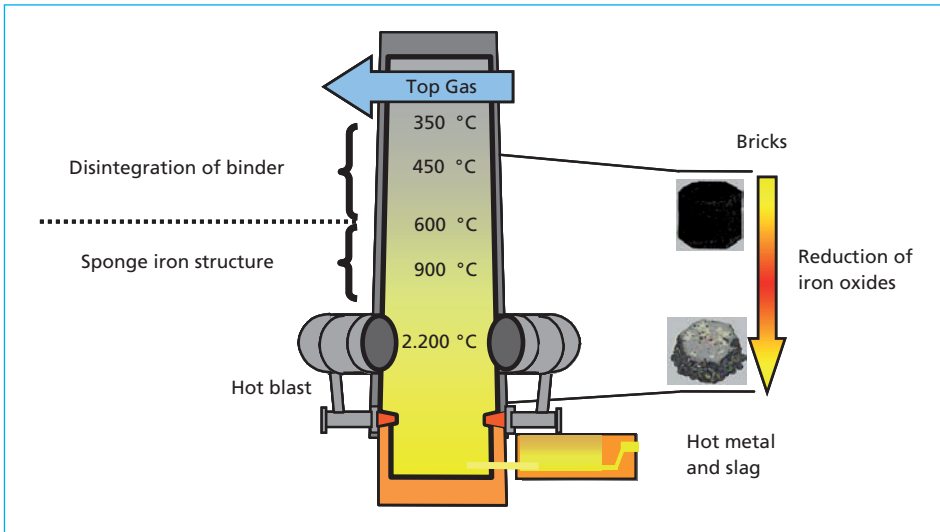


Bild 3: Reduktion von Agglomeratsteinen im OxyCup

Das dabei entstehende Eisen und die Schlacke werden gemeinsam, über den Siphon des Ofens, kontinuierlich entnommen.

Da der durchschnittliche nicht reduzierbare Anteil in den Einsatzstoffen der Agglomeratsteine bei etwa 41 Prozent liegt, beläuft sich die spezifische Schlackenmenge auf etwa 350 bis 450 kg/t Roheisen. Die Bruttoerzeugung von 60.000 bis 80.000 Tonnen Schachtofenschlacke im Jahr erklärt das Interesse, aus dieser Schlacke ein qualitativ hochwertiges und marktfähiges Produkt zu entwickeln. Als Anwendungsbereich ist eine Verwendung im Bereich des Bauwesens vorgesehen, einem Marktsegment mit sehr hohen Anforderungen.

### 2.3. Das Produkt: Wasserbausteine aus Schachtofenschlacke

Bei allen schmelzflüssigen Prozessen der Eisen- und Stahlproduktion werden prozessabhängig mehr oder weniger Schlacken erzeugt.

Über Jahrzehnte wurde daher der Fokus auf die Erzeugung von qualitativ hochwertigen Produkten aus diesen Schlacken gelegt, wie im Abschnitt zwei erläutert. Die Schlacken aus den verschiedenen Verfahrensstufen unterscheiden sich dabei in ihrer chemischen Zusammensetzung, die sich in der Basizität widerspiegelt.

Die Schlacken aus dem Hochofen und dem Konverterprozess sind basisch, d.h. das Verhältnis von  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  ist größer als eins. Dem gegenüber ist die gewonnene Schlacke mit einer  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Basizität von 0,6 bis 0,9 sauer. Saure Schlacken neigen bei zu schneller Abkühlung dazu, glasartig zu erstarren. Das erzeugte Produkt ist dann sehr spröde und die Anwendungsmöglichkeiten sind stark eingeschränkt.

Kristallin erstarrte Schlacken dagegen weisen – analog den natürlichen magmatischen Gesteinen – sehr hohe Festigkeiten und Dichten auf und haben damit einen Vorteil bei der Herstellung hochwertiger Produkte. Ambitioniertes Ziel der sieben Jahre dauernden Forschungs- und Entwicklungsarbeit war es, bei der gegebenen sauren Schlacke des Schachtofens, die Erstarrungsbedingungen so zu beeinflussen, dass eine dichte, kristallin erstarrte Schachtofenschlacke entsteht, die als hochwertiges Produkt für den Wasserbau genutzt werden kann.



In vielen Labor und Betriebsversuchen konnte nachgewiesen werden, dass bei  $\text{CaO/SiO}_2$ -Basizitäten von 0,56 bis 0,7 und Abkühlgeschwindigkeiten von kleiner zwei Kelvin/min eine gerichtete kristalline Erstarrung reproduzierbar und betrieblich umsetzbar erreicht werden kann. Einen Vergleich der technologischen Eigenschaften von kristallin erstarrten Schachtofenschlacken mit Hochofenschlacken zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1: Vergleich technologischer Eigenschaften von Hochofen- und Schachtofen

		OxyCup slag	HOS standards acc. to RAL-GZ 510	
			HOS-A	HOS-B
C/S basicity	weight %	0.56 – 0.70		
Apparent density	$\text{g/cm}^3$	3.24 – 2.30	> 2.4	> 2.1
Compression strength	$\text{N/mm}^2$	320 – 150	> 80	> 70
SZ 8/12	weight %	13.2 – 24.5	< 25	< 34

Bei der Herstellung von Wasserbausteinen aus Schachtofenschlacke wird die Schlacke in der betrieblichen Praxis in 13 bis 17  $\text{m}^3$  fassende Pfannen abgestochen (Bild 4). Beim Abgießen in die großen Schlackepfannen wird durch den kontinuierlich laufenden, etwa 1.500 °C heißen Schlackestrahл ständig Wärmeenergie nachgeliefert. Die Schlacke erstarrt als Folge des Kontaktes mit dem kalten Gusseisen des Behälters zunächst in einem schmalen Saum glasartig und bildet damit eine sehr gute Isolationsschicht zur Behälterwand hin aus. Der Volumenanteil dieser wärmeisolierenden Schicht, bestehend aus amorphem Material, ist mit fünf Prozent bezogen auf das Gesamtvolumen klein, wie Bild 5 verdeutlicht. Dadurch wird die Abkühlgeschwindigkeit auf kleiner zwei Kelvin/min abgesenkt. So geschützt vor weiteren übermäßigen Wärmeverlusten erstarrt die übrige Schlacke nach innen gerichtet in kristalliner Form.



Bild 4: Abkippen von kristallin erstarrter Schlacke und Zerfall in Vorzugsrichtung

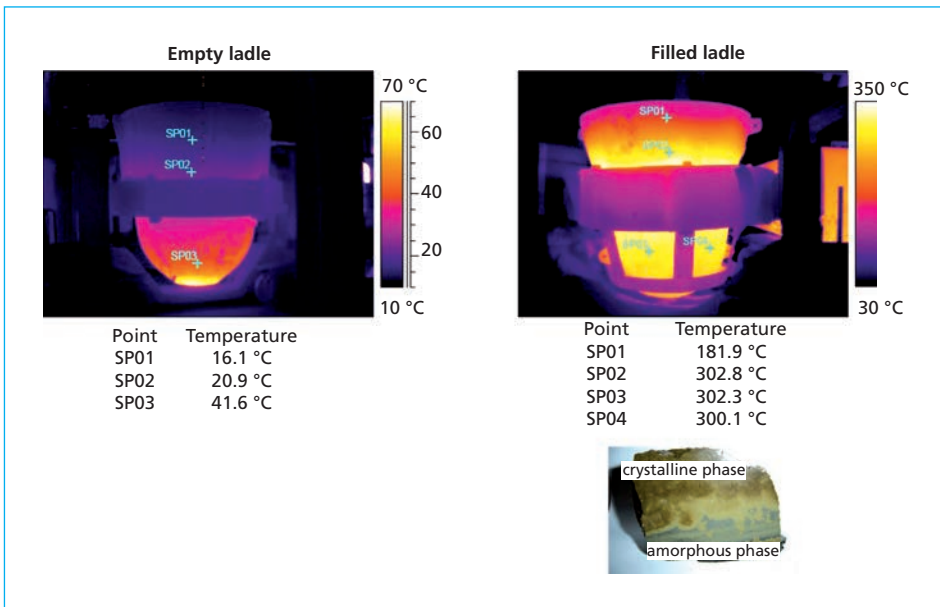


Bild 5: Wärmeisolierung in der Randschicht durch amorphe Erstarrung

Nach einer Abkühldauer von drei bis vier Tagen kann die Pfanne dann zur weiteren Aufbereitung gekippt werden, wobei der innere Kern zumeist noch rot glühend ist.

Für die Aufbereitung muss die erstarrte Schachtofenschlacke durch *Klopfen* aus den Schlackenpfannen gelöst werden. Auf Grund der Restwärme und der dadurch induzierten Spannungsrisse sowie einer beim Befüllen hervorgerufenen Schichtung, zerbricht der Monolith meistens bereits beim Kippen in felsartige Blöcke. Der nachfolgende Zerkleinerungsaufwand für das Brechen dieses harten Gesteins, d.h. der Kostenaufwand für die Erzeugung eines marktfähigen Produktes wird dadurch entscheidend verringert.

In den letzten Aufbereitungsstufen werden aus der erstarrten Schachtofenschlacke die amorphen Bestandteile entfernt und über ein Eingangssieb, einen Brecher und die nachfolgende Endabsiebung Wasserbausteine der Gewichtsklassen 5 bis 40 kg oder 10 bis 60 kg erzeugt.

Da diese Gewichtsklassen im Portfolio des Unternehmens bisher durch kein anderes Produkt abgedeckt werden, kann man hiermit ein neues Marktsegment erschlossen werden.

Der kristalline Erstarrungsprozess von Schachtofenschlacken ist sehr komplex. Tiefergehende Detailinformationen sind der BMBF-Internetseite (Fördernummer: 1RWO125) zu entnehmen. Vereinfacht lassen sich die Einflussparameter für eine kristalline Erstarrung der Schlacke auf die:

- Basizität und
- die Abkühlgeschwindigkeit beim Erstarren

reduzieren.

Mit sinkender Basizität steigt die Druckfestigkeit. Um die Druckfestigkeiten der Schachtofenschlacke mit der von natürlichem Gestein zu vergleichen, wurden die üblichen Festigkeitswerte von Basalten und Graniten im Bild 6 mit aufgeführt. Im Basizitätsbereich

der Schachtofenschlacke von 0,56 bis 0,68 werden die hohen Druckfestigkeiten erreicht, die denen von Basalt entsprechen und Werte von etwa 300 MPa erreichen. Der Schlagzertrümmerungswert (SZ) ist ein genormtes Verfahren im Straßenbau. Er ist ein Maß für die Beanspruchbarkeit eines Steines. Bei fallender Basizität und damit zunehmender Härte der Schlacke sinkt der Splitteranteil von 27 Gew.-Prozent auf 13 Gew.-Prozent ab.

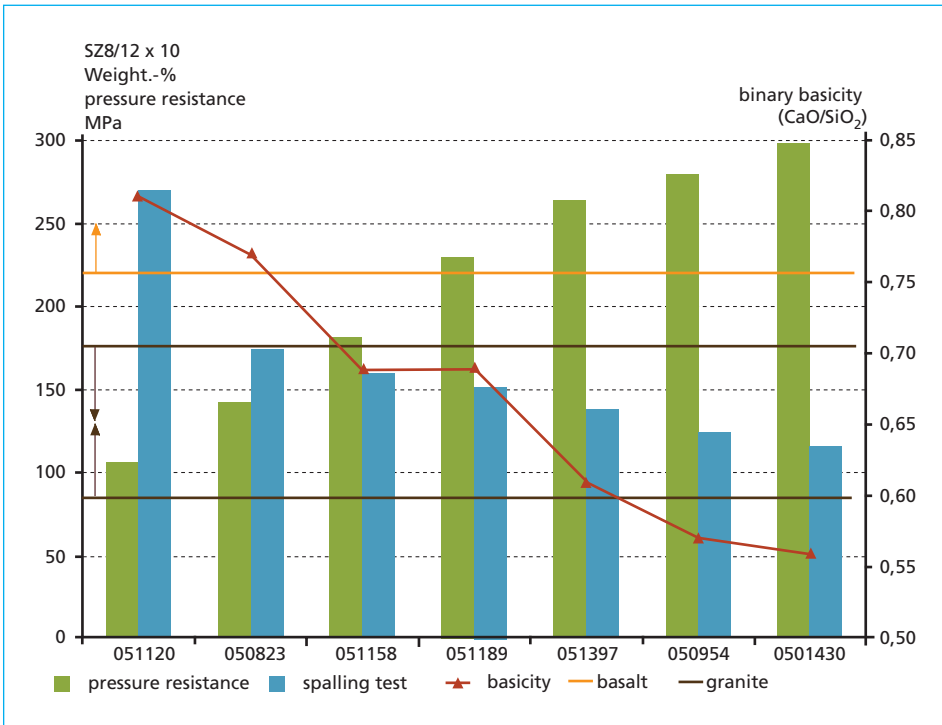


Bild 6: Einfluss der einfachen Basizität auf die physikalischen Eigenschaften

Quelle: FEHS-Institut

Als Fazit einer langen Forschungs- und Entwicklungsarbeit lässt sich festhalten (Bild 6):

Bei CaO/SiO<sub>2</sub>-Basizitäten von 0,56 bis 0,7 und Abkühlgeschwindigkeiten von < 2 Kelvin/min werden physikalische Werte erreicht, die vergleichbar mit denen des Natursteinmaterials Basalt sind.

### 2.4. Zulassung einer Schlacke als Produkt für den Wasserbau

Wie bereits erwähnt, war es das Ziel, mit dem neuen Produkt aus Schachtofenschlacke ein neues Marktsegment für Wasserbausteine zu erschließen. Dazu mussten die kristallin erstarrten Schachtofenschlacken dem Vergleich mit Natursteinmaterialien standhalten. Mit Erreichen von Festigkeitswerten, die denen von Basalt entsprechen, wurde ein entscheidender Etappensieg erreicht.

Die an der Körnung 45/125 mm durchgeführten Eluatuntersuchungen im Trogversuch zeigten die auf Grund der physikalischen und chemischen Eigenschaften zu erwartenden

positiven Ergebnisse. Auf der Basis dieser Eluattests sowie aufwendigen ökotoxikologischen Untersuchungen beim Hygieneinstitut des Ruhrgebietes in Gelsenkirchen wurde die Schachtofenschlacke durch das Umweltbundesamt als *nicht wassergefährdend* eingestuft.

Auch weitergehende anwendungsbezogene Untersuchungsparameter der Schachtofenschlacke wie die Wasseraufnahme, die Frost/Tauwechselbeständigkeit und Volumenstabilität zeigten durchgehend positive Ergebnisse. Alle Anforderungen wurden problemlos erreicht und die technischen Anforderungen entsprechend den *Technischen Lieferbedingungen für Wasserbausteine* (TLW) eingehalten (Tabelle 2).

Tabelle 2: TLW-Anforderungen an industriell hergestellte Wasserbausteine aus LD- und EOS-Schlacken

Inspection	Result	Category
Bulk density (DIN EN 383-2 chapter 8)	2.741 Mg/m <sup>3</sup>	≥ 2.3 Mg/m <sup>3</sup>
Compression strength (DIN EN 1926 appendix A)	223.6 MPa	CS <sub>80</sub>
Water absorption (DIN EN 13383-2 chapter 8)	0.38 weight-%	WA <sub>0,5</sub>
Chill/thaw resistance (DIN EN 13383-2 chapter 9)	0 weight-%	FT <sub>A</sub>
Durability against weathering (C <sub>S</sub> -breakup of HOS)	0	SB <sub>A</sub>
Durability against weathering (Iron-breakup of HOS)	0	SB <sub>A</sub>

- Sample FEhS-No.: 060242, Testing range 210 rocks, 2.51 t, DIN-Standard (DIN EN)
- grain size 45/125 mm
- \* Technische Lieferbedingungen für Wasserbausteine

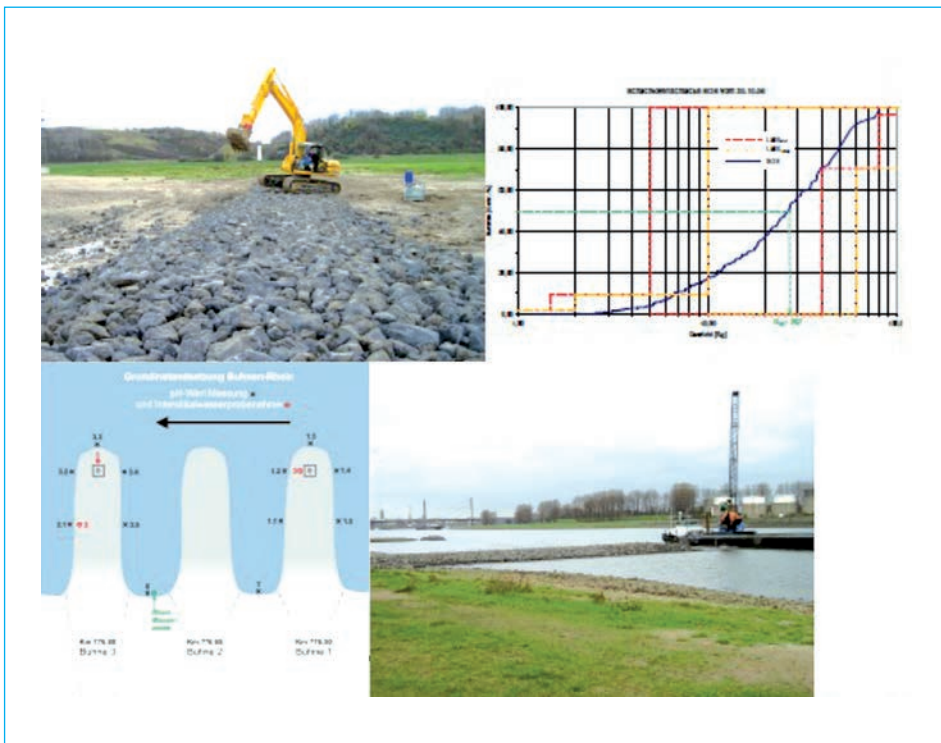


Bild 7: Testbühne am Rhein aus Schachtofenschlacke der Gewichtsklasse 5 bis 40 kg

Tabelle 3: Testbühne am Rhein aus Schachtofenschlacke der Gewichtsklasse 5 – 40 kg

Datum	2006											
Probe	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	6	7	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
Temperatur °C	10,0	10,0	10,0	10,1	10,0	9,6	9,9	10,0	10,0	10,1	10,1	10,0
pH-Wert	7,91	7,98	7,94	7,94	7,91	8,0	8,04	7,95	7,96	7,88	7,89	7,98
Datum	2007											
Temperatur °C	6,2	6,3	6,3	6,3	6,3	6,7	6,2	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3
pH-Wert	7,83	7,82	7,79	7,79	7,86	7,55	7,88	7,89	7,86	7,80	7,87	7,92

Mit Unterstützung des *Wasser- und Schifffahrtsamtes Wesel* konnte auf der Basis des Erreichten im Jahr 2006 der Bau einer Bühne am Rheinkilometer 777 realisiert werden. Bei diesem Projekt wurden 4.000 Tonnen Wasserbausteine der Gewichtsklasse 5 bis 40 kg aus Schachtofenschlacke als Substitut des üblichen Naturgesteins eingebaut. Die Überwachung des Einbaus des Materials und die weitere Betreuung lagen dabei in der Verantwortung des FEHS-Instituts für Baustoff-Forschung. Die durch das FEHS-Institut vorgenommenen pH-Messungen im Uferbereich und im Interstitialwasser der Bühne zeigten keine Auffälligkeiten (Bild 7).

Im Rahmen des weiteren Zulassungsverfahrens der Schachtofenschlacke als Wasserbaustein wurde ein Gutachten bei der Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) in Koblenz beantragt (Tagebuchnummer 3263/2007). Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden durch das BfG in Labor- und Feldversuchen die Auswirkungen auf die Umwelt untersucht. Gestützt wurden diese Untersuchungen durch eine bauphysikalische Charakterisierung durch die Bundesanstalt für Wasserbau (BAW 2008). Die letzte Probenahme hierzu erfolgte am 21.02.2008. Die Ergebnisse sind dem folgenden Bild 8 zu entnehmen. Sowohl die Dichtewerte, die mit  $2,64 \text{ t/m}^3$  im Mittel bestätigt wurden, als auch die Ergebnisse bzgl. der Wasseraufnahme und der Festigkeit entsprachen denen der vorangegangenen Beprobungen. Die Untersuchungen durch die BfG wurden im Jahr 2009 abgeschlossen. Die Auswertung der Versuchsergebnisse und die Erstellung des Abschlussberichtes erfolgten Anfang 2011.

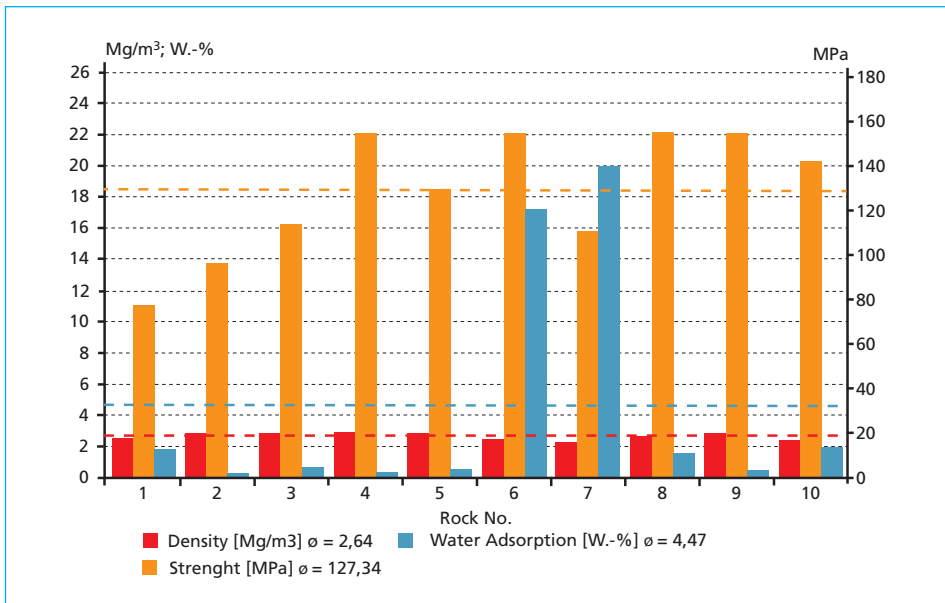


Bild 8: Untersuchungsergebnisse an der Testbühne im Jahr 2008



Mit dem formlosen Antrag an die BAW zur Zulassung von Schachtofenschlacken für den Einsatz im Wasserbau und die Aufnahme in die TLW kann das Zulassungsverfahren voraussichtlich nach acht Jahren Dauer im Jahre 2012 abgeschlossen werden.

### 3. Schaffung von Akzeptanz für Produkte aus Schlacken

Die erfolgreiche behördliche Zulassung eines Schlackenproduktes ist jedoch nicht gleichzusetzen mit einem erfolgreichen *Entrée* in den Markt. Neben einer angemessenen Preisgestaltung ist das dauerhafte Vertrauen der Kunden und Behörden zu gewinnen. Dies bedeutet zusätzliche und kontinuierliche Anstrengungen. Mit Hilfe der gegebenen technischen Möglichkeiten wird versucht diese Überzeugungsarbeit zu leisten.

Da der Einsatz industriell hergestellter Wasserbausteine zur Sicherung von Verkehrswasserstraßen auf der Grundlage ökologischer Anforderungen (EG-WRRL, FFH-Richtlinie) immer noch mit vorherrschenden Ressentiments zu kämpfen hat, soll dieser Skepsis mit einem wissenschaftlich gesicherten, numerischen Modell zur Ausbreitungsrechnung entgegnet werden. In Absprache mit der BfG soll das Modell exemplarisch einen definierten Rheinabschnitt von etwa 5 km Länge beschreiben. Mit Hilfe des Modells soll eine realistische Einmischung eines *konservativen Stoffes* in Abhängigkeit seiner Konzentration im modellierten Abschnitt dargestellt und beschrieben werden.

Voraussetzungen für ein exaktes Ergebnis sind jedoch gute Ausgangsdaten für die Modelltopographie des betrachteten Gewässers. Außerdem sollten, ohne zusätzliche Messungen,

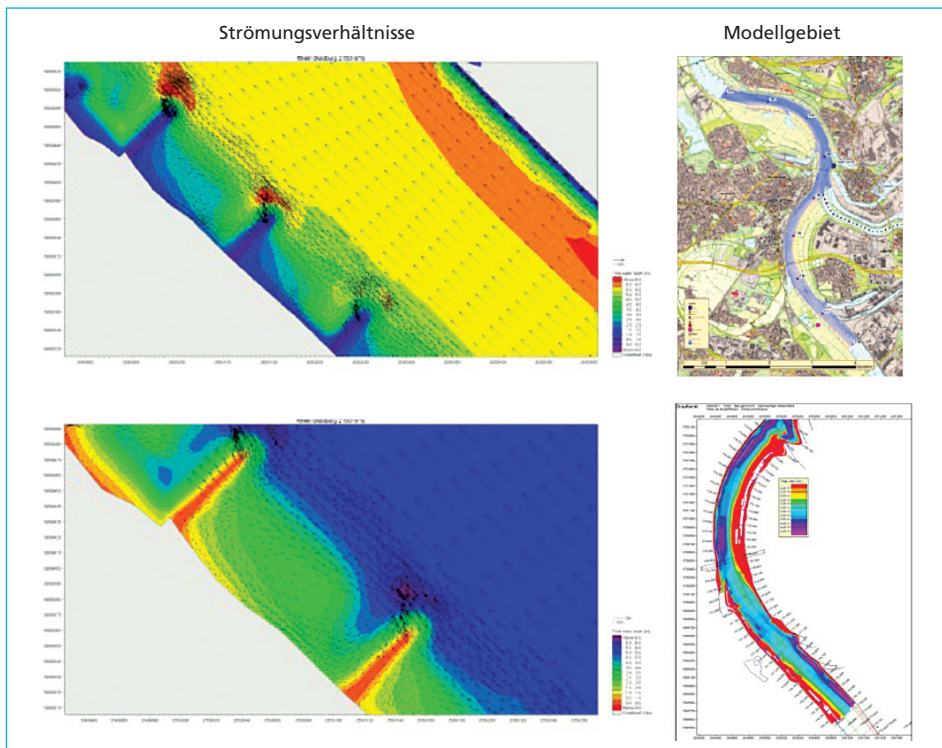


Bild 9: Datenerhebung im Bilanzraum des Modelles

Quelle: Franz Fischer Ingenieurbüro GmbH, Erfstadt

Daten über die Bathymetrie/Peilung, Strömungsverhältnisse, Wasserstände und Zuflüsse verfügbar sein. Mit Unterstützung des *Wasser- und Schifffahrtsamtes Wesel* konnten diese Forderungen in dem Rheinabschnitt, in dem die Testbühne aus Schachtofenschlacke errichtet wurde, erfüllt und somit auf neueste Vermessungsergebnisse zurückgegriffen werden (Bild 9).

Auf Grund der geringen Eluierbarkeit von Elementen aus der Schachtofenschlacke würden die Aussagen des Modells bezogen auf dieses Einsatzmaterial wenig neue Erkenntnisse bringen. Es wird daher als Erstes für den Einsatz von LD-Schlacken im Wasserbau Anwendung finden.

Da das Modell aber auf der Basis anderer Analysenparameter für jedes andere Material verwendbar ist, wird es eine wichtige Argumentationshilfe bei zukünftigen Gesprächen mit Behörden und Kunden bezüglich der Auswirkungen auf die Umwelt darstellen.

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Als Fazit lässt sich festhalten, dass in enger Zusammenarbeit mit dem FEhS-Institut für Baustoff-Forschung und anderen Forschungseinrichtungen kontinuierlich und zukunftsgerichtet an der bedarfsgerechten Herstellung und Weiterentwicklung von Produkten aus Schlacken gearbeitet wird. Diese Entwicklungsarbeit ist kapital-, zeit- und personalintensiv und wäre ohne die entsprechenden Fördermaßnahmen oftmals nicht realisierbar. Da diese Maßnahmen aber wesentlich zu einer nachhaltigen Ressourcenschonung beitragen, werden sie konsequent verfolgt.

Die Nachhaltigkeit wird durch die optimierte Nutzung der zugeführten Rohstoffpotentiale, dem umsichtigen Umgang mit vorhandenen Deponiekapazitäten, der Verminderung des Einsatzes von Naturmaterialien in Kombination mit weiteren ökologischen Vorteilen, wie z.B. kurzen Transportwegen, sichergestellt.

Die Produktentwicklung, deren Zulassung, Anerkennung und die Erreichung von Akzeptanz am Markt ist langwierig. Ob die gesteckten Ziele immer erreicht werden können, ist ungewiss. Dies konnte am Beispiel der dargestellten Entwicklung von Wasserbausteinen aus Schachtofenschlacken eindrucksvoll aufgezeigt werden.

Schlacken aus den schmelzflüssigen Prozessen der Eisen- und Stahl-Produktion bieten ein großes Nutzungspotential. In vielen, sich stark entwickelnden Märkten wie der Bauindustrie ist die ThyssenKrupp Steel Europe AG mit Schlackenprodukten vertreten und sorgt z.B. durch den Einsatz von Hüttensand bei der Zementherstellung für eine signifikante CO<sub>2</sub>-Entlastung der Umwelt.

Schlacken können vernunftorientiert als synthetische Lava angesehen werden, die entsprechend den Aufgabenstellungen und den Produkthanforderungen zielgerichtet hergestellt werden können. Wenn man die klassischen Wege der unbedachten Nutzung natürlicher Ressourcen verlässt, kann man auf der Grundlage ingenieurmäßigen Wissens tiefer gehende, ökonomisch und ökologisch sinnvolle Entwicklungen auf der Basis dieses Rohstoffes vorantreiben.

Das Unternehmen sieht in der Entwicklung und Vermarktung von bereits eingeführten sowie neuen Schlackenprodukten ein großes Potential und einen Weg für die Zukunft, der gerne mit unseren Partnern und Vertretern der Behörden, Politik, Wissenschaft und Wirtschaft weiter beschritten wird.



## 5. Quellen

- [1] Maas, H.: Rückstände der Eisen- und Stahlindustrie. In: Hösel, G.; Schenkel, W.; Schnurer, H. (Hrsg.): Müllhandbuch. Berlin
- [2] Philipp, J. A.; Johann, H. P.; Seeger, M.; Brodersen, H. A.: Stahl u. Eisen 112 (1992), Nr. 12, S. 75-86
- [3] Eisenhütte Südwest (Hrsg.): Planung und Bau einer Demonstrationsanlage zur Verwertung eisenhaltiger Hüttenreststoffe. Saarbrücken, 1990, ECSC Science, Research and Development, Report No. 7215.BA/102-P1.1/87 (PP 104)
- [4] Kaiser, F. T.; French, L. L.; Rachner, H. G.: Giesserei 67 (1980), Nr. 8, S. 200-206
- [5] Peters, M.; Bartels-Varnbüler, C.; Lanzer, W., Birkhäuser, L.: Cupola Furnace for the Processing of in-plant waste materials. 4<sup>th</sup> Europ. Coke and Ironmaking Congr., Paris La Defense, France, 19./22. Juni 2000
- [6] Still, G.; Sigmund, H.; Fritz, B.; Kessler, K.; Möller, J.: In: Stahl u. Eisen 123 (2003), Nr. 2, S. 73-78.
- [7] Still, G.; Kessler, K.; Möller, J.: Das Zero-Waste-Konzept bei ThyssenKrupp Stahl. VDI Wissensforum Ersatzreduktionsmittel und Reststoffe in der Metallurgie, Aachen, 10./11. Oktober 2002
- [8] ISO 7292: Determination of reduction properties under load (1992)
- [9] Bundesanstalt für Gewässerkunde: Untersuchungen der Auswirkungen des Einsatzes von Schachtofenschlacken-Wasserbausteinen auf die aquatische Umwelt in Bundeswasserstraßen, Koblenz, März 2011
- [10] Kessler, K.; Kühn, M.; Mudersbach, D.: Umweltverträglichkeit von Schachtofenschlacken. Symposium, BfG, Koblenz, 11./12. Juni 2008

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

**Schlacken aus der Metallurgie – Rohstoffpotential und Recycling –**

Karl J. Thomé-Kozmiensky, Andrea Versteyl.

– Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2011

ISBN 978-3-935317-71-9

ISBN 978-3-935317-71-9 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 2011

Redaktion und Lektorat: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky

Erfassung und Layout: Nicole Bäker, Janin Burbott, Petra Dittmann, Sandra Peters

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.