

Schlackenbehandlung unter internationalen Rahmenbedingungen

Monika Boh und Ledomiro Braga da Silva

1.	Umweltpolitik.....	139
2.	Stahlproduktion und Schlackeerzeugung.....	141
3.	Schlacken.....	143
4.	Gesetzgebung.....	145
5.	Zusammenfassung.....	147

Vallourec ist ein internationales, französisch geführtes Unternehmen und besitzt Produktionsstandorte in 20 Ländern. Vallourec beschäftigt derzeit 24.000 Mitarbeiter und erzeugt Nahtlosrohre für verschiedenste Anwendungsbereiche. 81 Prozent unseres Marktes liegen außerhalb von Europa.

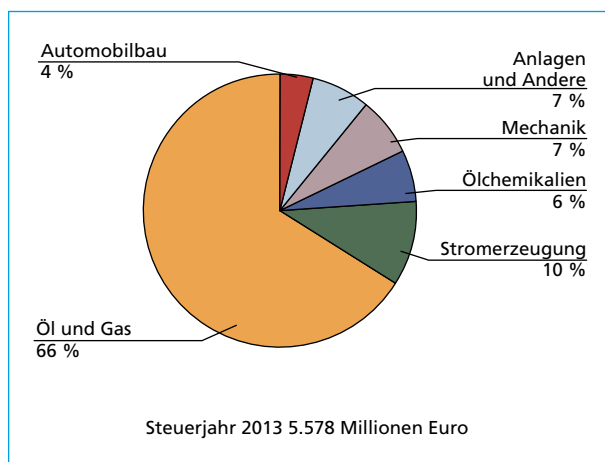


Bild 1:

Konzern-Kenn-zahlen

1. Umweltpolitik

Über die letzten Jahrzehnte gewann die Behandlung von Nebenprodukten, welche bei der Stahlerzeugung anfallen immer mehr an Bedeutung. Einerseits hat sich die umweltrelevante Gesetzgebung verschärft und andererseits stieg die gesellschaftliche

Verpflichtung der Industrie im Hinblick auf Nachhaltigkeit. Aus diesem Grund hat die Vallourec Gruppe neben den lokalen Verantwortlichen der einzelnen Werke eine übergeordnete Struktur geschaffen, welche sich mit Umweltthemen beschäftigt. Einige der Hauptaufgaben beinhalten das Benchmark von Umweltkennzahlen innerhalb der Gruppe, der Ausblick auf Weiterentwicklungen von Behandlungs- und Verwertungsmethoden von Nebenprodukten auf dem Markt als auch die Organisation von jährlichen Treffen der Umweltverantwortlichen der Werke.

Unser Hauptaugenmerk liegt auf der Reduzierung der Produktion von Emissionen und Abfall entlang der gesamten Prozesskette. Da sich dies bei der Erzeugung von Stahl – mit dem Endprodukt *Nahtlosrohren* – nicht vollständig vermeiden lässt, wird nach Möglichkeiten gesucht den Abfall in Nebenprodukten umzuwandeln, welche durch unterschiedlichste Anwendung zur Schonung der Umwelt beitragen. Dabei betrachten wir nicht nur Schlacken, sondern auch Stäube, Schlämme, Zunder und Abwasser bis hin zu dem großen Thema der optimalen Energienutzung. Die Vallourec Gruppe hat sich dazu verpflichtet eine *Zero Waste Politik* zu verfolgen, dessen Erfolg jährlich durch Kennzahlen gemessen wird.

Die Nachhaltigkeitspolitik von Vallourec umfasst alle umweltrelevanten Themen und Produkte. In der folgenden Abbildung ist die Performance im Hinblick auf Nebenprodukte sowie deren Behandlung und Anwendung dargestellt.



Bild 2: Umweltperformance in 2013

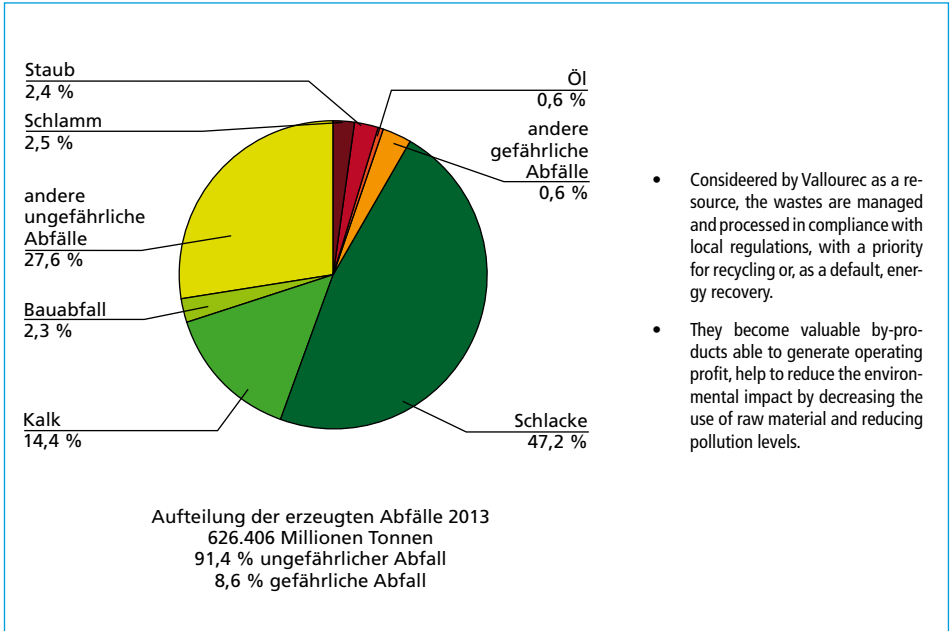


Bild 3: Ergebnisse der Nebenprodukte in 2013

2. Stahlproduktion und Schlackeerzeugung

Vallourec betreibt weltweit vier integrierte Stahlwerke mit unterschiedlichen Produktionsrouten und hat im Jahr 2013 in Summe 1,64 Millionen Tonnen Stahl.

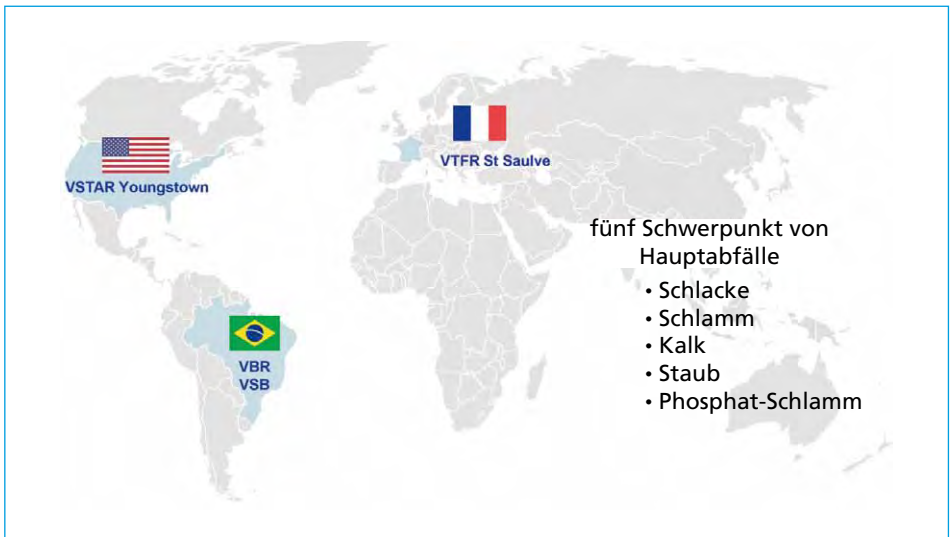


Bild 4: Integrierte Stahlwerke von Vallourec

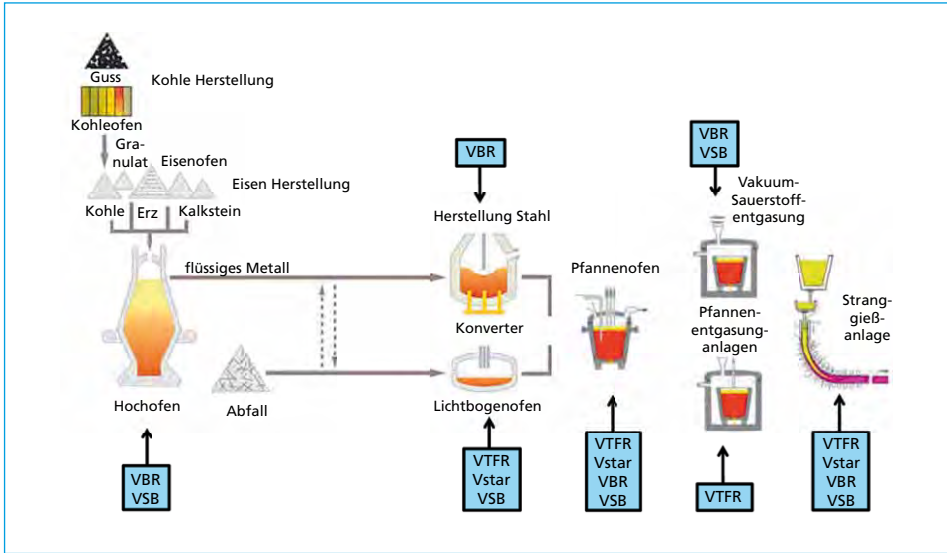


Bild 5: Produktionsrouten von Vallourec

	Hochofen	Konverter	elektr. Lichtbogenofen	Pfannenofen	Vakuumentgasung	Vakuumsauerstoffentgasung	Stranggießanlage	Kapazität kt/Jahr
VTFR	-	-	12 t	14 MVA	-	Twintank	4 strands 180, 220, 250, 270, 310	430/600
VStar	-	-	90 t	40 MVA	-	-	3 strands 222, 285	540/730
VBR	1,8 kt/Tag 2 x BF	75 t	-	14 MVA	single Tank	-	4 strands 180, 230	500/700
VSB	0,8 kt/Tag 1 x BF		140 t Consteel	26 MVA	Twintank	-	5 strands 270, 310, 406	200/1000

Bild 6: Stahlproduktion in 2013

Klassifikation der Schlacken:

- converter slag: Erzeugung in der Produktionsroute über Hochofen und Konverter
- electric furnace slag: Erzeugung in der Produktionsroute über Lichtbogenofen
- ladle furnace slag: Erzeugung in der Sekundärmetallurgie – Pfannenofen und VD-Anlage

Tabelle 1: Schlackenproduktion in 2013

Vallourec Group			Total 2013			kg slag per t steel in 2013			
			EAF Slag [to]	BOF Slag [to]	Blast Furnace Slag [to]	t	kg		
						steel/ year	EAF slags/ to steel	BOF slags/ to steel	BF slags/ to steel
Up-stream	Vallourec Tubes France	Vallourec Tubes France St Saulve Steel Plant	35.458			303.378	117		
Brazil	Vallourec Tubos Do Brasil	Barreiro		80.471	87.424	412.297		195	212
OCTG	Vallourec Star	Vallourec Star Youngstown	92.161			622.013	148		
Brazil	VSB	Jeceaba	18.226			299.156	61	Consteel	
Total			127.619	80.471	87.424	1.636.844			

3. Schlacken

Schlackenfluss

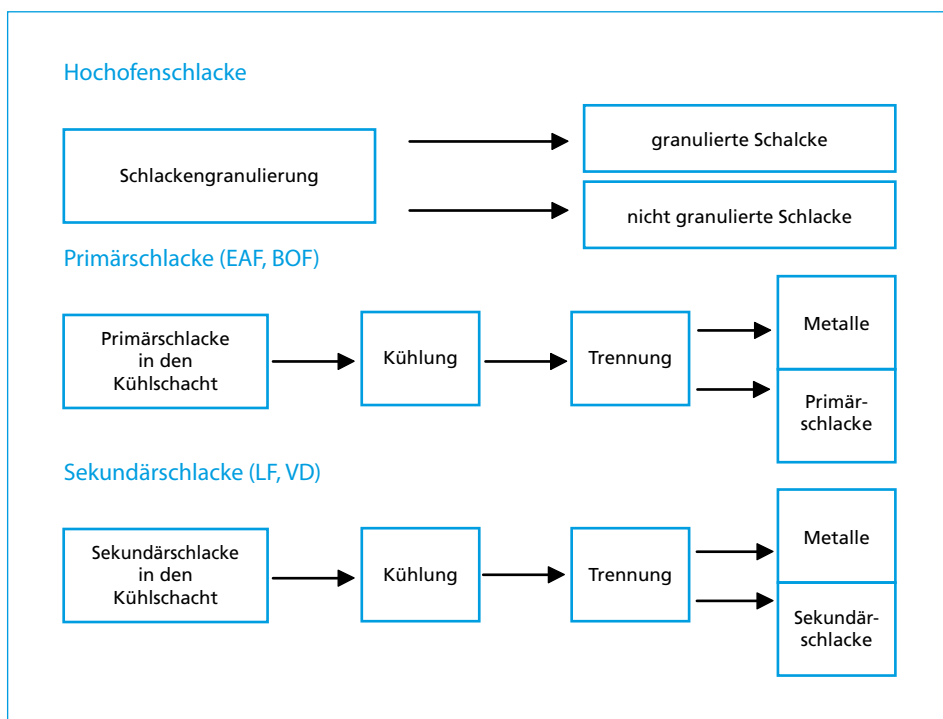


Bild 7: Schlackenfluss

Chemische Analyse von Schlacken

Tabelle 2: Typische Schlackenzusammensetzungen

	kg/t	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃
		%							
EAF	110-160	25-38	8-10	8-12	3-6	27-38	6-8	0,6-1,5	1-2
LF	40-50	50-54	9-12	4-12	20-30	0,3-0,7	0,1-0,6	< 1 % S	

Vallourec versucht mit seiner *Zero-Waste-Politik* alle Nebenprodukte einer sinnvollen Anwendung zuzuführen. Nach wie vor sind wir jedoch gezwungen einen Teil unserer Schlacken zu deponieren. Hier spielen vor allem die nationalen Gesetzgebungen eine entscheidende Rolle.

Tabelle 3: Primäre Charakteristika von Schlacken und mögliche Anwendungen

BF slag	Granulated slag	Strong latent hydraulic property when finely ground	Raw material for Portland blast furnace slag cement Blending material for Portland cement Concrete admixtures
		Low Na ₂ O and K ₂ O	Raw material for cement clinker – replacement for clay
		Latent hydraulic property	Material for civil engineering works, ground improvement material – Backfill material, earth cover material, embankment material, road subgrade improvement material, sand compaction material, ground drainage layers, etc.
		Lightweight, large angle of internal friction, large water permeability	
		Does not contain chlorides	Fine aggregate for concrete
		No alkali-aggregate reaction	
		Fertilizer component	Calcium silicate fertilizer
(CaO, SiO ₂)	Soil improvement		
Steel slag	BOF slag	Hard, wear-resistant	Aggregate for asphalt concrete
		Hydraulic property	Base course material
		Large angle of internal friction	Material for civil engineering works Material for civil engineering works, ground improvement material – Material for sand compaction piles
	EAF slag	FeO, CaO, SiO ₂ components	Raw material for cement clinker
		Fertilizer components (CaO, SiO ₂ , MgO, FeO)	Fertilizer and soil improvement

Anwendung der Schlacken

Tabelle 4: Anwendung der Schlacken bei Vallourec


Types of slag	Application		
	Agriculture	Roads	Internal
BOF slag	soil acidity corrective VBR	asphalt sub-base, paving VTFR, VBR, VSTAR	stockyard floor coverings VBR
BF granulated slag BF non-granulated slag		Cement industry (100 %) VBR	

Example of Brazil actions

- Re-negotiations for some sales contract
→ Net gain = 650 kEUR
- New customers for some exceptional waste
→ From a cost to a revenue
→ + 730 kEUR
- New contract to avoid Landfill
→ BF Sludge (+ 275 kEUR)/year
→ Dust (+ 300 kEUR)/year
- New contract (Florestal) for green waste
→ Net Gain = 100 kEUR/year

Environment Award


- Re-using blast furnace sludge as a fertilizer and soil conditioner
- Saving 350 kEUR/year



VALLOUREC TUBOS DO BRASIL RECEIVES THE ENVIRONMENT AWARD

VALLOUREC - THE RECIPIENT

Vallourec Tubos do Brasil's Recycled Environment Commitment was both an inspiration and a challenge for the awarding organization. The award is given to the company that has demonstrated the highest level of environmental performance and commitment in the industry. Vallourec Tubos do Brasil's commitment to the environment is a testament to the company's dedication to sustainable development and its commitment to the community. The award is given to the company that has demonstrated the highest level of environmental performance and commitment in the industry. Vallourec Tubos do Brasil's commitment to the environment is a testament to the company's dedication to sustainable development and its commitment to the community.



**Mauro Alonso Rodrigues,
Utilities Operator, Brazil**

My job is to monitor the extraction of valuable by-products from the liquid waste, also called effluents, produced by our industrial processes. By treating these effluents, we separate the actual waste (neutralized acid and drums of oily material) from the materials that can be reused by Vallourec itself or sold to external clients (blast furnace sludge, steel plant sludge, mill scale and oil). Besides, we extract the water contained in our waste in order to purify it, and make it safe to use again. Finally, I ensure that the pollutants contained in our waste aren't disposed of improperly into the environment. I am glad that my role enables Vallourec to significantly reduce its impact on the environment while reusing and recycling its resources.

„My activities help preserve the environment.“

Sites	Recycling rate %			Incomes MEUR		
	2011	2012	2013	2011	2012	2013
Barreiro	83,4	88,9	93,3			
Florestal	40,6	70,3	56,3	2,8	3,2	5,3
Mineração	57	65,9	91,7			

Bild 8: Stahlwerke Brreiro und Jeceaba (Brasilien) – 2013-2014: Actions in Progress Brazil

4. Gesetzgebung

Brasilien

Gesetzgebung: Normative Resolution COPAM N° 195, 03th April 2014

Thema: Establishes requirements for periodic reporting on the residue called steel slag

Anforderung:

Artikel 1 – Einführung der Anforderungen an regelmäßige Berichterstattung von begünstigter oder nicht begünstigter Abfallschlacke

Artikel 2 – begünstigte Schlacke oder nicht – Stahlwerksschlacke verliert niemals seinen Abfallcharakter

Artikel 3 – das Unternehmen, welches Schlacke erzeugt ist verpflichtet alle zwei Wochen eine Mischanalyse aus Einzelproben nach jeweils 3.000 Tonnen Schlackeanfall zu erstellen. Die Methode ist in spezifischen Richtlinien festgelegt. Die Ergebnisse müssen in konsolidierten Formblättern halbjährlich an die Umweltbehörde (FEAM) übermittelt werden. Die Analyse von As, Ba, Cd, Pb, total Cr, F-, Hg, Ag, Se (Laugungstest), Al, As, Ba, Cd, Pb, CN-, Cl-, Cu, Cr, total Fe, F-, Mn, Hg; Nitrate, Ag, Se, Na, Sulfate, Zn (Löslichkeitstest) und Al, Cr, Cu, Sn, Mg, Mn, Nb-, P, S, Ti, V, Zr, K, Sr (chemische Analyse) müssen für fünf Jahre oder die Dauer der Betriebsgenehmigung aufbewahrt werden.

Artikel 4 – Unternehmen, welche Schlacken verarbeiten, müssen halbjährlich alle Lieferungen sowohl dem Endanwender als auch der Umweltbehörde (State Environmental Foundation (FEAM)) melden. Die Dokumentation erfolgt mittels konsolidierter Formblätter, welche für fünf Jahre oder die Dauer der Betriebsgenehmigung aufbewahrt werden.

Europa

Gesetzgebung:

In der aktuellen europäischen Gesetzgebung sind Schlacken als Abfallstoffe aufgeführt und müssen alle Vorschriften der Abfallgesetzgebung einhalten. Nichtsdestotrotz haben einige Urteile des europäischen Gerichtshofes Unterscheidungen zwischen Abfall und Nebenprodukten eingeführt.

Hochofenschlacke fällt in diese Kategorie, da sie einige Kriterien erfüllt, welche durch den europäischen Gerichtshof entwickelt wurden und daher vom europäischen Parlament als Nebenprodukt angesehen wird (COM(2007)59 final)).

Innerhalb der REACH Festlegung verbleibt diese Unterscheidung kohärent.

AcelorMittal:

Folgende *Gruppierungen* wurden von Arcelor Mittal vorgeschlagen:

- a. potentielle Nebenprodukte: Hochofenschlacke als einzigartige Gruppierung,
- b. potentielle Sekundärrohstoffe: Stahlwerksschlacken als Großgruppierung, dessen chemische Analyse Eisen und Eisenoxide sowie nicht-klassifizierte Metalle und deren Oxide die Hauptelemente bilden.

Die Frage bezüglich Silizium stabilisierter Konverterschlacke bleibt offen da es sich nicht um eine reine Konverterschlacke, sondern um eine verkaufsfertige Schlacke handelt.

- c. Schlacke verbleibt voraussichtlich Abfall: Schlacke aus hochlegierten Stählen beinhaltet neben Eisenoxid hohe Anteile an anderen Metalloxiden, welche dementsprechend bestimmt werden müssen.

Euroslag:

Gemäß dem *legal status of Schlacken Position Paper – Januar 2006*, wird Hochofenschlacke und Stahwerksschlacke nicht als Abfall angesehen.

USA

Gesetzgebung:

Die NSA (National Slag Association) forciert die Einteilung der Schlacke als Produkt und gewährleistet, dass Schlacke bei den lokalen Umweltbehörden nicht als Abfall behandelt wird.

ASTM:

D-18: besagt, dass Schlacke recycelt, vom restlichen Abfallstrom getrennt behandelt und entweder dem Prozess als Rohmaterial wieder zugeführt oder als neues Produkt wieder verwendet werden soll.

Designation C125 – 11: *Standard Terminologie bezüglich Zement und Zementzuschlagstoffe*

Hochfenschlacke – besteht hauptsächlich aus Silikaten und Alumosilikaten, welche parallel in der Roheisenerzeugung im Hochofen anfallen.

Designation D8 – 02: *Standard Terminologie bezüglich Einsatzstoffen für Straßenfahrbahnen- und unterbau*

Stahlwerksschlacken – dessen nichtmetallischer Anteil hauptsächlich aus Calciumsilikaten und Ferriten verbunden mit Eisen-, Aluminium-, Mangan-, Calcium- und Magnesiumoxiden bestehen – werden vor allem in Konvertern und Lichtbogenöfen erzeugt.

Bestandteile:

granulierte Hochfenschlacke (GBS) kann bis zu 100 w/w% amorphe Bestandteile enthalten. Daher können keine Charakteristika mineralischer Bestandteile angegeben werden.

Alle anderen Eisen- und Stahlwerksschlacken bestehen hauptsächlich in kristalliner Form. Die Tabellen für ABFS, BOF und EAF C enthalten primär mineralische Bestandteile, welche für die jeweilige Schlacke charakteristisch sind. Die Tabellen für EAF S als auch für LMF Schlacken beinhaltet mineralische Bestandteile (primär und sekundär),

5. Zusammenfassung

Vallourec beschäftigt sich neben Schlacken mit allen Nebenprodukten, welche bei der Erzeugung von Nahtlosrohren anfallen. Wie man unserer Umweltpolitik entnehmen kann haben wir unsere Verantwortung gegenüber der Gesellschaft im Hinblick auf Nachhaltigkeit erkannt und unsere Umweltziele danach ausgerichtet.

Kennzahlen wie 93 Prozent *recycling-rate* aller Nebenprodukte und einer verbleibenden Deponierate von nur sieben Prozent zeigen den Erfolg unserer Bestrebungen.

Neben dem Ziel einer umweltschonenden Produktion durch Vermeidung von Abfall verfolgen wir natürlich auch das Ziel der Kostensenkung. Im Jahr 2013 betrug die Umweltkosten etwas mehr als 13 Millionen Euro, wobei ein Großteil des Erfolges durch Erkennung von möglichen Anwendungen und einem daraus resultierenden Erlös von etwa fünf Millionen Euro realisiert werden konnte.

Carbon ist Zukunft.

Die großen Trends geben den Ton an: Carbon wird für viele Anwendungen immer wichtiger. Wir kennen diesen Werkstoff in seiner ganzen Vielfalt – und arbeiten gemeinsam mit unseren Kunden an innovativen Lösungen für die globalen Schlüsselindustrien.

Carbon in Urbanization

Graphitelektroden
für Stahlschrott-Recycling
Einsatz Primärrohstoffe

Recycling
Neuproduktion

Carbon in Energy

Graphit-Baustoffe
für Flächentemperierung
Energieeffizienz

Graphit
Standard

Carbon in Mobility

Carbonfaser-Verbundwerkstoffe
für Leichtbau

Bauteilgewicht

CFK
Stahl

Carbon in Modern Life

Graphite als Anodenmaterial für
Lithium-Ionen-Akkus

Betriebszeit

Li-Ionen
NiMH

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

Michael Heußén, Heribert Motz (Hrsg.): **Schlacken aus der Metallurgie, Band 3**
– Chancen für Wirtschaft und Umwelt –

ISBN 978-3-944310-17-6 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 2014
Redaktion und Lektorat: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky,
Dr.-Ing. Stephanie Thiel, M.Sc. Elisabeth Thomé-Kozmiensky
Erfassung und Layout: Berenice Gellhorn, Ginette Teske, Cordula Müller

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.