

Mineralmahlwerk Westerwald Horn GmbH & Co. KG,

**Maßnahmen zur Erhaltung des umweltgerechten Recyclings  
von Feuerfestreststoffen und der nachhaltigen Nutzung von  
Elektrolichtbogenofenschlacken unter besonderer  
Berücksichtigung der Herkunft und des Verhaltens von  
Fluorid**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,  
gefördert unter dem Aktenzeichen 32127/01 von der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dr. rer. nat. Anna K. Sokol, Dr.-Ing. Burkhard Mieck,  
Dipl. Geogr. Martin Leson

Januar 2017

Bezugsmöglichkeit des Abschlussberichts:

Technische Informationsbibliothek und  
Universitätsbibliothek Hannover (TIB/UB)  
Abt. Deutsche Forschungsberichte  
Welfengarten 1B  
30167 Hannover

**Projektkennblatt**  
der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	<b>32127 / 01</b>	Referat	<b>21</b>	Fördersumme	<b>125.000 €</b>
----	-------------------	---------	-----------	-------------	------------------

<b>Antragstitel</b>	<b>Maßnahmen zur Erhaltung des umweltgerechten Recyclings von Feuerfestreststoffen und der nachhaltigen Nutzung von Elektrolichtbogenofenschlacken unter besonderer Berücksichtigung der Herkunft und des Verhaltens von Fluorid</b>
---------------------	--

**Stichworte**

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
<b>24 Monate</b>	<b>03.09.2014</b>		
Zwischenberichte	11.08.2015 02.03.2016		

<b>Bewilligungsempfänger</b>	Mineralmahlwerk Westerwald Horn GmbH & Co. KG Herrenfeldstraße 12 57076 Siegen	Tel	+49 271 77205-62
		Fax	+49 271 77205-14
		Projektleitung Dipl.- Ing. G. Horn	
		Bearbeiter Dr.-Ing. B. Mieck	

<b>Kooperationspartner</b>	FEhS-Institut für Baustoff-Forschung e.V. Bliersheimer Straße 62; 47229 Duisburg HuK Umweltlabor GmbH Otto-Hahn-Straße 2; 57482 Wenden Eisen- & Stein- Gesellschaft mbH Horn & Co Herrenfeldstraße 12; 57076 Siegen
----------------------------	--

**Zielsetzung und Anlass des Vorhabens**

Die Umweltverträglichkeit von Produkten aus Elektroofenschlacke wird wesentlich durch ihre Auslaugbarkeit beeinflusst. Besonders bezüglich der Fluoridauslaugung ist bei Einführung der Ersatzbaustoffverordnung eine erhebliche Verschärfung des Beurteilungsmaßstabes zu erwarten. Deshalb sollten zur Erhaltung der hohen Verwertungsrate von Feuerfestreststoffen als Schlackenbildner sowie zur Sicherung der umweltgerechten Verwendung von Elektroofenschlacken Möglichkeiten zur Vermeidung potentieller Fluoridquellen im Elektrolichtbogenofenprozess entwickelt werden. Auch sollten Maßnahmen zur Einflussnahme auf die Schlackenbildung während des Schmelzprozesses im Elektrolichtbogenofen erarbeitet werden, um trotz des Fluorideintrags seine Auslaugbarkeit aus den erzeugten Schlacken durch Immobilisierung zu minimieren.

**Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden**

Untersuchung der Fluoridquellen:

- Entwicklung eines Verfahrens zur Bestimmung geringer Fluoridgehalte
- Untersuchung der Eingangsstoffe in den Elektroofen
- Untersuchung der Herkunft sowie der Feststoffgehalte der Ausgangsstoffe für die Schlackenbildner aus Feuerfestreststoffen
- Feststoff- und Auslauguntersuchungen der EOS in Bezug zu den Eingangsstoffen
- XRD- und REM-Untersuchungen zur Bestimmung der Bindungsform des Fluorids

Feste Einbindung des Fluorids in den EOS:

- Untersuchung des Einflusses der Abkühlbedingungen der schmelzflüssigen EOS in Schmelzversuchen
- Konditionierung der EOS mit Zuschlagstoffen bzw. Veränderung des Sauerstoffpartialdruckes in Schmelzversuchen

## **Ergebnisse und Diskussion**

Die Untersuchung der Einsatzstoffe in den Elektroöfen zeigte, dass die Schlackenanhäufungen an Roheisenentschwefelungsbären, Filterstaub sowie der eingesetzte Schrott den weitaus größten Anteil an der Fluoridbilanz ausmachen. Als weitere F-Eintragsquellen sind darüber hinaus die Schlackenbildner sowie die Kohle zu nennen. Dabei wurde vom Dolo-Regenerat im Vergleich zu anderen Schlackenbildnern eine etwas höhere Fluoridmenge eingebracht.

Untersuchungen des Herstellungsprozesses von Schlackenbildnern aus gebrauchten Feuerfeststoffen bei der Firma Mineralwerk Westerwald Horn GmbH zeigten, dass es große Unterschiede bei den Fluoridgehalten der Feuerfestmaterialien unter Betrachtung der Grundtechnologie der Stahlerzeugung sowie ihres Stahlmarkenprogrammes gibt. Dadurch kann nun eine Materialstromlenkung bei der Herstellung des Dolo-Regenerats aufgebaut werden, die es erlaubt, Feuerfeststoffe mit erhöhten Fluoridgehalten auszuschleusen und den Fluoridgehalt des Dolo-Regenerats deutlich zu senken.

Der Verzicht auf den Einsatz von RE-Bären als Schrottkomponente bewirkt eine deutliche Reduzierung der Fluoridgehalte in der EOS und im Filterstaub. Die Verringerung der Fluoridgehalte im Feststoff der EOS führte zwar zu einer niedrigeren F-Auslaugung, eine sichere Einstufung in SWS-1 gemäß EBV-Entwurf ist bisher jedoch noch nicht gewährleistet.

Es wird angenommen, dass es einen Zusammenhang zwischen der mineralischen Bindungsform des Fluorids und der Löslichkeit gibt. Aufgrund der geringen Fluoridgehalte konnten diese Bindungsformen in bisherigen Untersuchungen allerdings noch nicht bestimmt werden.

Durch Veränderungen der Abkühlbedingungen oder durch die Zudotierung von Konditionierungsstoffen kann die Mineralogie bzw. die Mineralbildung beeinflusst werden. Dies wurde in Schmelzversuchen für einige Parameter untersucht. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass durch eine Veränderung der Abkühlbedingungen, durch eine Zudotierung von Konditionierungsstoffen oder durch eine Veränderung des Sauerstoffpartialdruckes der Schmelze das Endprodukt Elektroöfenschlacke beeinflusst wird. Auch, wenn die Bildung fluoridhaltiger Minerale aufgrund der geringen Feststoffgehalte nicht nachgewiesen werden konnte, so konnte mittels Schüttelversuchen eine Verringerung der löslichen F-Anteile in den EOS nach den Schmelzversuchen bestimmt werden.

## **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Die Ergebnisse wurden während und nach Abschluss der Untersuchungen den Fachleuten der Mitgliedsfirmen des FEhS-Instituts in den Sitzungen der Arbeitskreise „Umwelt“ und „SEKROHMET“, die zweimal jährlich stattfinden, vorgestellt und diskutiert. Diese Arbeitskreissitzungen können als projektbegleitender Ausschuss angesehen werden.

Die schriftliche Ergebnisdarstellung erfolgte über eine Veröffentlichung im Report des FEhS – Instituts für Baustoff-Forschung e.V. (23. Jahrgang, Heft 2) ([www.fehs.de/downloads](http://www.fehs.de/downloads)).

## **Fazit**

Ziel des Forschungsvorhabens war die Ermittlung von Quellen, durch die Fluorid während des Elektroöfenprozesses in die Ofenschlacke eingetragen wird. Eine Beeinflussung und Steuerung dieser Fluoridquellen sollte es ermöglichen, auch zukünftig eine umweltgerechte Verwendung von Elektroöfenschlacken zu sichern.

Als Hauptquellen konnten die Schlackenanhäufungen an RE-Bären, der recycelte Filterstaub sowie der Schrott ermittelt werden. Der Verzicht auf den RE-Bären-Einsatz sowie eine geringere Filterstaubmenge im Elektroöfen verringerte die Fluoridauslaugung, allerdings ist diese noch immer zu hoch, um die EOS als SWS-1 gem. EBV-Entwurf einzustufen, so dass weitere Modifikationen bei der Erzeugung der EOS nötig sind.

Ein Verzicht auf das Dolo-Regenerat als Schlackenbildner würde nicht zu einer Verbesserung der Umwelteigenschaften der EOS führen. Der Einsatz von rezyklierten Einsatzstoffen schont vielmehr die natürlichen Ressourcen und vermindert im Falle des Dolo-Regenerats den Ausstoß von CO<sub>2</sub>. Daher sollte es weiterhin verwendet werden.

Um die F-Auslaugbarkeit der EOS durch Veränderung der Abkühlbedingungen oder Behandlung der schmelzflüssigen Schlacke in ausreichendem Maße zu verringern, müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

# Inhaltsverzeichnis

Projektkennblatt .....	3
Durchgeführte Untersuchungen, Entwicklungen, Modellanwendungen mit Angabe des Ziels: .....	9
Erzielte Ergebnisse:.....	9
Empfehlungen für das weitere Vorgehen:.....	9
Für eine genauere Bilanzierung der Fluorideinträge in den Elektroöfen sollten die Eingangsstoffe Schrott und Filterstaub noch genauer untersucht werden. ....	9
Weitere Schmelz- oder Betriebsversuche sollten klären, ob die Fluoridbindung und damit die Fluoridauslaugung gezielt beeinflusst werden kann. ....	9
Kooperationspartner: .....	9
1 Einleitung .....	10
2 Hauptteil .....	13
2.1 Durchgeführte Untersuchungen und Ergebnisse .....	13
2.1.1 Untersuchung und Charakterisierung metallurgischer Reagenzien und ihrer Ausgangsstoffe (Arbeitspaket 1) .....	13
2.1.2 <i>Entwicklung eines für die Produktionssteuerung geeigneten Analyseverfahrens zur genaueren Bestimmung von Fluorid im Feststoff (Arbeitspaket 2)</i> .....	16
2.1.3 <i>Untersuchung der Einsatzstoffe für den Elektrolichtbogenofenprozess (Arbeitspaket 3)</i> .....	17
2.1.4 <i>Untersuchung der Elektrolichtbogenofenschlacken (Arbeitspaket 4)</i> .....	22
2.1.5 <i>Behandlungsmaßnahmen der Schlacken im schmelzflüssigen Zustand Arbeitspaket (5)</i> .....	30
2.2 Diskussion.....	35
2.2.1 <i>Einsatzstoffe und deren Einfluss auf die Fluoridgehalte und die Fluoridlöslichkeit aus der Elektroofenschlacke</i> .....	35
2.2.2 <i>Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Fluoridauslaugung</i> ....	36
2.2.3 <i>Fluoridauslaugung in Abhängigkeit der mineralischen Bindungsform</i> .....	37
2.3 Ökologische, technologische und ökonomische Bewertung der Vorhabenergebnisse.....	38
2.4 Darlegung der Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabenergebnisse.....	38
3 Fazit.....	38

## Verzeichnis von Bildern

Bild 1:	Fluoridgehalte (mg/kg) der Einsatzstoffe im Elektrolichtbogenofen. Dargestellt sind Mittelwerte aus drei Probenahmeterminen (Ausnahme: Bei Vorwärmermasse, Spritzmasse, Feuersfeststeinen handelt es sich um Einzelmesswerte). ....	20
Bild 2:	Anteil der Einsatzstoffe an der gesamten Einsatzmenge in den Elektroofen (ohne Schrott).....	21
Bild 3:	Fluorideintrag in den Elektrolichtbogenofen (ohne Schrott).....	22
Bild 4:	Berechneter Fluorideintrag für die acht beprobten Elektroofenschlacken der Chargen EOS 1 bis 8. Bei dieser Berechnung wurde angenommen, dass 100% des gesamten eingeblasenen Filterstaubs mit der Schmelze reagieren. ....	24
Bild 5:	Berechneter Fluorideintrag für die beprobten Elektroofenschlacken der Chargen EOS 9 bis 16. Bei dieser Berechnung wurde angenommen, dass 100% des gesamten eingeblasenen Filterstaubs mit der Schmelze reagieren. ....	24
Bild 6:	Fluorid im Feststoff der 16 EOS - Chargen 1 bis 8 (blau) bzw. Chargen 9 bis 16 (rot).....	25
Bild 7:	Fluoridkonzentrationen in Eluaten der 16 EOS. Chargen 1 - 8 (blau) bzw. Chargen 9 - 16 (rot). In grün sind die zusätzlichen Monatsdurchschnittsproben von 6 Monaten dargestellt. Die Eluate wurden gemäß Schüttelverfahren 2:1 [DIN09b] an der Körnung 0/32 mm hergestellt. Eingetragen sind auch die SWS-Grenzen gemäß EBV-Entwurf [Bun15].....	26
Bild 8:	Rückstreuелеktronenbild eines ausgewählten Bereichs von EOS 5. W: Wüstit, L: Larnit, Cr-Sp: Chrom-Spinel.....	28
Bild 9:	Elementverteilungsbild eines Bereichs der EOS 2. W: Wüstit, M: Mayenit, L: Larnit, Cr-Sp: Chrom-Spinel .....	28
Bild 10:	Fluoridkonzentrationen in Eluaten des ausführlichen Säulenversuchs für die drei Schlacken EOS 2, EOS 5 und EOS 7 .....	29
Bild 11:	Fluoridkonzentrationen in Eluaten des pH-Abhängigkeitstests (L/S 10:1) für die drei Schlacken EOS 2, EOS 5 und EOS 7 .....	30
Bild 12:	Lage der Elektroofenschlacken im Mehrstoffdiagramm.....	37

## Verzeichnis von Tabellen

Tabelle 1: Durchschnittliche Fluoridgehalte der bei der Firma Mineralwerk Westerwald Horn GmbH untersuchten Feuerfestreststoffen nach Herkunft gruppiert.....	14
Tabelle 2: Einsatzstoffe im Elektrolichtbogenofen des beteiligten Elektrostahlwerks. Die Probenahme erfolgte an drei Terminen (1, 2, 3) .....	19
Tabelle 3: Einsatzstoffe und -mengen der beprobten Chargen EOS 1 bis EOS 8 .....	23
Tabelle 4: Einsatzstoffe und -mengen der beprobten Chargen EOS 9 bis EOS 16 (ohne Einsatz von RE-Bären) .....	23
Tabelle 5: Mineralische Zusammensetzung der untersuchten Elektroofenschlacken EOS 1 bis EOS 16 .....	27
Tabelle 6: F-Gehalte sowie F-Konzentrationen und lösliche F-Anteile in Eluaten aus Schüttelversuchen (L/S 2:1) an der Körnung 2/5 mm in der Originalprobe EOS 2 sowie nach veränderten Abkühlbedingungen bei den Schmelzversuchen .....	31
Tabelle 7: F-Gehalte sowie F-Konzentrationen und lösliche F-Anteile in Eluaten aus Schüttelversuchen (L/S 2:1) an der Körnung 2/5 mm in der Originalprobe EOS 3 sowie nach veränderten Abkühlbedingungen bei den Schmelzversuchen .....	32
Tabelle 8: F-Gehalte sowie F-Konzentrationen und lösliche F-Anteile in Eluaten aus Schüttelversuchen (L/S 2:1) an der Körnung 2/5 mm in den Originalproben sowie nach einer schnellen Abkühlung in Betriebsversuchen .....	32
Tabelle 9: F-Gehalte sowie F-Konzentrationen und lösliche F-Anteile in Eluaten aus Schüttelversuchen (L/S 2:1) an der Körnung 2/5 mm in der Originalprobe EOS 3 sowie nach der Phosphorzugabe bei den Schmelzversuchen .....	33
Tabelle 10: F-Gehalte sowie F-Konzentrationen und lösliche F-Anteile in Eluaten aus Schüttelversuchen (L/S 2:1) an der Körnung 2/5 mm in der Originalprobe EOS 3 sowie nach der Behandlung mit O <sub>2</sub> bzw. der Zugabe von CaO + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bei den Schmelzversuchen .....	34

## Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen

EOS	Elektroofenschlacke
EBV-Entwurf	Ersatzbaustoffverordnung (Entwurf)
RE-Bären	Roheisenentschwefelungsbären
FEhS-Institut	FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.
REM	Rasterelektronenmikroskop
XRD	Röntgendiffraktometrie
W	Wüstit
L	Larnit
Cr-SP	Chromspinell
M	Mayenit
CaF <sub>2</sub>	Fluorit/Flussspat
SWS	Stahlwerksschlacke
SWS-1, -2, -3	Einbauklassen für Stahlwerksschlacken gemäß EBV-Entwurf



## **Zusammenfassung (Abstract)**

### ***Durchgeführte Untersuchungen, Entwicklungen, Modellanwendungen mit Angabe des Ziels:***

Ziele des Forschungsvorhabens waren, die Sicherung der umweltgerechten Verwendung von Elektroofenschlacken (EOS) sowie die Erhaltung der hohen Verwertungsrate von Feuerfestreststoffen zu Schlackenbildnern (Dolo-Regenerat). Da in Auslaugversuchen trotz des Verzichts auf den Einsatz von Flussspat im untersuchten Elektrostahlwerk Fluorid nachgewiesen werden konnte, sollten die Fluorideinträge in den Elektroofen ermittelt und ggf. Vermindert werden. Die Untersuchungen gliederten sich in:

- Entwicklung eines Verfahrens zur Bestimmung geringer Fluoridgehalte
- Untersuchung der Eingangsstoffe in den Elektroofen
- Untersuchung der Herkunft sowie der Feststoffgehalte der Ausgangsstoffe für die Schlackenbildner aus Feuerfestreststoffen
- Feststoff- und Auslauguntersuchungen der EOS in Bezug zu den Eingangsstoffen
- XRD- und REM-Untersuchungen zur Bestimmung der Bindungsform des Fluorids

Des Weiteren sollten das in den EOS enthaltene Fluorid fest eingebunden werden, so dass die Löslichkeit des Fluorids reduziert wird. Die Untersuchungen gliederten sich in:

- Untersuchung des Einflusses der Abkühlbedingungen der schmelzflüssigen EOS in Schmelzversuchen
- Konditionierung der EOS mit Zuschlagstoffen bzw. Veränderung des Sauerstoffpartialdruckes in Schmelzversuchen

### ***Erzielte Ergebnisse:***

Anhand einer Bilanzierung der Eingangsstoffe in den Elektroofen kann gezeigt werden, dass die Schlackenanhäufungen an RE-Bären, der Filterstaub sowie der eingesetzte Schrott den weitaus größten Anteil ausmachen. Die Bedeutung der Schlackenbildner wie Branntkalk oder Dolo-Regenerat sind für die Bilanz deutlich geringer. Der Verzicht auf den RE-Bären-Einsatz sowie eine verminderte Filterstaubmenge im Elektroofen verringerte die Fluoridauslaugung, allerdings ist diese noch immer zu hoch, um die EOS als SWS-1 gem. EBV-Entwurf einzustufen, so dass weitere Modifikationen bei der Entstehung der EOS nötig sind. Für die Bestimmung der Bindungsformen des Fluorids mittels XRD bzw. REM sind die Feststoffgehalte zu gering. Die Schmelzversuche sowie zwei durchgeführte Betriebsversuche geben erste Hinweise, dass durch die Variation der Abkühlbedingungen sowie durch Zudosierung von Zuschlagstoffen die EOS verändert und das Auslaugverhalten beeinflusst wird.

### ***Empfehlungen für das weitere Vorgehen:***

Für eine genauere Bilanzierung der Fluorideinträge in den Elektroofen sollten die Eingangsstoffe Schrott und Filterstaub noch genauer untersucht werden.

Weitere Schmelz- oder Betriebsversuche sollten klären, ob die Fluoridbindung und damit die Fluoridauslaugung gezielt beeinflusst werden kann.

### ***Kooperationspartner:***

FEhS - Institut für Baustoff-Forschung e.V., Duisburg  
HuK Umweltlabor GmbH, Wenden  
Eisen- & Stein- Gesellschaft mbH Horn & Co, Siegen

Das Vorhaben wurde gefördert unter dem Aktenzeichen 32127/01 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt.

# 1 Einleitung

Das mittelständische Unternehmen Mineralmahlwerk Westerwald Horn GmbH & Co. KG ist darauf spezialisiert, aus feuerfesten Reststoffen verschiedene Produkte, wie z. B. metallurgische Reagenzien (u. a. Schlackenbildner) herzustellen, die den aus reinen Naturrohstoffen hergestellten ebenbürtig sind. Die produzierten Regenerate dienen als Ersatz oder Ergänzung für viele Rohstoffe, die in der Feuerfestindustrie selbst oder in der Metallurgie eingesetzt werden. Ein wesentliches Marktsegment für die Mineralmahlwerk Westerwald Horn GmbH & Co. KG stellt die Herstellung von magnesiumbasierten Schlackenbildnern (mit MgO-Gehalten bis 80 M.-%) dar. Der Einsatz von Magnesiumoxidträgern hat sich bei der Stahlerzeugung etabliert, um den Angriff der aggressiven Schlacken auf die feuerfeste Auskleidung von metallurgischen Gefäßen zu minimieren.

Insgesamt werden durch die Mineralmahlwerk Westerwald Horn GmbH & Co. KG jährlich ca. 200.000 t Feuerfestreststoffe erfasst und zu obigen Produkten verarbeitet. Im Jahr 2013 wurden daraus ca. 120.000 t Feuerfestprodukte und ca. 80.000 t metallurgische Reagenzien hergestellt und an deutsche sowie auch ausländische Stahlhersteller geliefert. Durch diese hohe Verwertungsrate leistet die Mineralmahlwerk Westerwald Horn GmbH & Co. KG insgesamt einen wichtigen Beitrag zur nachhaltigen Kreislaufwirtschaft, zur Schonung natürlicher Ressourcen und zur Minimierung zu deponierender Abfallmengen.

Bei der Stahlherstellung im Elektrolichtbogenofenprozess wird Stahlschrott gemeinsam mit anderen Eisenträgern mithilfe von leistungsstarken elektrischen Lichtbögen eingeschmolzen. Im Elektrolichtbogenofen sind die Gefäßwände mit wassergekühlten Panels und der Herdbereich mit magnesitischem Feuerfestmaterial (kohlenstoffgebundenen Magnesiumoxid-Steine) ausgekleidet. Neben dem Schrott werden Schlackenbildner und Kohle zugesetzt. Im Laufe des Einschmelzens bilden sich aus den Reaktionsprodukten der Rohstahl und eine schmelzflüssige Schlacke. Alle Einsatzstoffe werden entsprechend der gewünschten Stahlgüte in genau abgestimmten Mengen zugesetzt, um sowohl den Anforderungen an den Stahl als auch an die Schlacke gerecht zu werden. Als Schlackenbildner werden neben CaO-reichen Materialien wie Kalkstein oder Branntkalk auch gebrannter Dolomit und/oder Kalk-Magnesium- und Dolomitgemische sowie regenerierte Feuerfestmaterialien eingesetzt. Einerseits erfüllt die Schlackenbildung durch CaO die metallurgische Funktion der Entphosphorung, andererseits dienen CaO und MgO der Schaum Schlackenbildung und somit auch dem Schutz vor Wärmestrahlung der Lichtbögen sowie vor dem chemischen Angriff auf die feuerfeste Ausmauerung. Durch Verwendung von gebranntem Dolomit und Branntkalk anstelle der natürlichen Varianten Kalkstein ( $\text{CaCO}_3$ ) und Dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)$ ) werden die CaO- bzw. MgO-Gehalte erhöht, die Reaktivität der Materialien erhöht und der Energieverbrauch gesenkt [Jel94]. Die ersatzweise Verwendung regenerativer Materialien, die auf feuerfesten Reststoffen basieren, schont neben den genannten Vorteilen zudem die Umwelt und natürliche Ressourcen.

Nach dem Abstich der flüssigen Elektroofenschlacke (EOS) wird diese üblicherweise in Beete gegossen und erstarrt dort an Luft (häufig unter Verwendung von Kühlwasser), wobei ein

dunkelgraues, kristallines, dichtes Schmelzgestein („schwarze Schlacke“) entsteht. Der Rohstahl wird in den weiteren sekundärmetallurgischen Verfahrensabschnitten behandelt, wobei eine sekundärmetallurgische „weiße“ Schlacke entsteht. Ein Großteil der erzeugten primären schwarzen Schlacke (EOS) wird zu Mineralgemischen verarbeitet, die vorwiegend im Straßen-, Wege-, Erd- und Wasserbau Anwendung finden. Aufgrund der guten technischen Eigenschaften werden heute Nutzungsraten von über 90 % erreicht. Die Verwendung dieses hochwertigen industriell hergestellten Nebenprodukts ist für die Umwelt sinnvoll, denn so wird der Einsatz von Naturgestein reduziert und trägt somit wesentlich zum aktiven Naturschutz bei. So werden natürliche Lebensräume geschont und intakte Naturlandschaften durch Steinbrüche nicht zerstört. Neben den technischen Eigenschaften hängt die Verwendbarkeit industriell erzeugter Baustoffe auch von der wasserwirtschaftlichen Verträglichkeit ab. Hierunter wird in erster Linie die Löslichkeit umweltrelevanter Bestandteile und damit ihr möglicher Einfluss auf Boden und Oberflächen- bzw. Grundwasser verstanden.

Da sich bei der Stahlerzeugung eine zu hohe Viskosität ungünstig auf die Reaktivität der Schlacke auswirkt, wird in allen Verfahrensschritten ein definierter Flüssigkeitsgrad der Schlacke benötigt. Um den Schlacken den gewünschten Flüssigkeitsgrad zu verleihen, werden Flussmittel zugegeben. Flusspat (Calciumfluorid,  $\text{CaF}_2$ ) stellt dabei ein sehr wirksames Flussmittel mit schmelzpunktniedrigender Wirkung dar. Ein Nachteil der Arbeitsweise mit Flusspat besteht darin, dass er die feuerfeste Auskleidung der metallurgischen Gefäße (Elektroofenausmauerung, Gießpfanne, Konverter) angreift. Außerdem können die so erzeugten Schlacken erhöhte Fluoridgehalte im Feststoff sowie eine verstärkte Fluoridauslaugung aufweisen und sich so nachteilig auf die Umwelt auswirken. Aufgrund der genannten Nachteile wird im Elektrolichtbogenofenprozess heutzutage im Allgemeinen auf den Einsatz von Flusspat verzichtet. Das gewünschte Reaktionsvermögen der Schlacken wird bei diesen Prozessen durch geeignete Rezepturen der Zuschläge und gegebenenfalls auch Zugabe anderer verflüssigend wirkender Stoffe, wie z. B. Tonerdeträger, erreicht. Entgegen der Verfahrensweise des hier untersuchten Stahlwerks kann allerdings in vielen Werken in der Sekundärmetallurgie auf den Einsatz von Flusspat derzeit noch nicht verzichtet werden.

Untersuchungen des FEhS-Instituts an der erzeugten EOS des hier untersuchten Stahlwerks zeigen, dass diese teilweise Fluorid in relevanten Mengen auslaugt, obwohl in der gesamten Produktionslinie keine fluorhaltigen Zusätze, wie z. B. Flusspat, bewusst eingesetzt werden. Erhöhte Fluoridkonzentrationen können vor allem bei Verwendung der neuen Auslaugverfahren mit einem L/S-Verhältnis von 2:1 festgestellt werden, die Basis für die geplante Ersatzbaustoffverordnung (EBV) [Bun15] sind. Vor dem Hintergrund verschärfter Anforderungswerte gemäß EBV ist eine Herabstufung der bisher guten Umweltverträglichkeit der EOS zu befürchten, so dass ihre Nutzung stark eingeschränkt sowie eine teilweise Deponierung mit entsprechenden Kosten und negativen Folgen für die Umwelt notwendig werden könnte. In dem EBV-Entwurf wird anhand des Auslaugverhaltens eine Klassenbildung vorgenommen, und zwar in die Klassen SWS-1 bis SWS-3. Hierdurch soll ein hinsichtlich der Umweltverträglichkeit differenzierter Einsatz der Baustoffe ermöglicht werden. Eine Einstufung in die verschiedenen Klassen geschieht über Werte, die in Eluatn der Materialien bestimmt

werden. Zur Gewinnung der Eluate sind Auslaugverfahren vorgesehen, die nicht mehr, wie bisher üblich, mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis (L/S) von 10:1 l/kg (Schüttelverfahren [TP08]), sondern mit  $L/S = 2:1$  l/kg (Säulenverfahren (DIN 19528 [DIN09a]) oder Schüttelverfahren (DIN 19529 [DIN09b]) arbeiten. Die neuen Verfahren, die tendenziell zu höheren Konzentrationen im Eluat führen, stellen im Zusammenspiel mit einer nicht entsprechenden Anpassung mehrerer umweltrelevanter Grenzwerte eine wesentliche Verschärfung der Bewertung der Umweltverträglichkeit von Ersatzbaustoffen dar. Unter anderem wird auch Fluorid im Zusammenhang mit der EBV wesentlich kritischer betrachtet. Während bisher laut TL Gestein-StB [TP04] die Bestimmung von Fluorid nur erforderlich ist, wenn bei der Stahlerzeugung tatsächlich fluorhaltige Zusätze eingesetzt werden, fordert der Entwurf der EBV eine grundsätzliche Untersuchung der Fluoridauslaugbarkeit.

Erste Untersuchungen zur Ursachenfindung für das ungewollte Einbringen des Fluorids haben ergeben, dass eine mögliche Quelle die vom Mineralmahlwerk gelieferten Schlackenbildner sein könnten. Grundsätzlich ist jedoch auch ein Eintrag von Fluorid durch andere externe Materialien und interne Kreislaufstoffe des Elektrostahlwerks nicht auszuschließen.

Die Stahlindustrie ist seit langem bestrebt, aus ökologischen und ökonomischen Gründen einen möglichst hohen Anteil der erzeugten Schlacken zu vermarkten und nicht zu deponieren. Bei Umsetzung der EBV ist allerdings davon auszugehen, dass Schlacken, die Fluorid in zu hohen Konzentrationen auslaugen, nicht mehr vermarktet werden können. Stoffe, die Fluorid in den Erzeugungsprozess einbringen, würden daher nicht mehr eingesetzt werden. Dies gilt u. a. für die von der Firma Mineralwerk Westerwald Horn GmbH hergestellten Feuerfestregenerate. Wenn die Stahlindustrie als Abnehmer dieser als Schlackenbildner eingesetzten Materialien wegfällt, würden jährlich große Mengen Feuerfestreststoffe nicht mehr verwertet werden können und deponiert werden müssen. Der Abbau von natürlichen Ersatzmaterialien widerspricht dabei der Idee der Schonung von Primärressourcen und von Deponieraum.

Die beiden wesentlichen Ziele des Forschungsvorhabens waren daher die Erhaltung der hohen Verwertungsrate von Feuerfestreststoffen sowie die Sicherung der umweltgerechten Verwendung von Elektroofenschlacken. In Hinblick auf die oben beschriebene Problematik der zu hohen Fluoridauslaugung aus Elektroofenschlacken wurden zwei Ansätze zur Lösung verfolgt: 1. Ermittlung und ggf. Verminderung der Fluorideinträge in den Elektroofen und 2. Reduzierung der Löslichkeit des in EOS enthaltenen Fluorids. Im Sinne der Verminderung der Fluorideinträge wurden alle im Elektrolichtbogenofenprozess eingesetzten Materialien untersucht und so Fluoridquellen aufgedeckt. Dadurch wurde es möglich, die Relevanz der einzelnen Quellen im Rahmen der Gesamtfluoridbilanz des Elektrolichtbogenofenprozesses darzustellen sowie deren Beeinflussung zu diskutieren.

Da zunächst als eine mögliche Fluoridquelle die bei der Stahlerzeugung eingesetzten, aus gebrauchten Feuerfestmaterialien hergestellten, Schlackenbildner vermutet wurden, wurde deren Herstellungsprozess diesbezüglich untersucht. Ziel dieser Untersuchungen war es, Fluoridquellen bei der Herstellung metallurgischer Reagenzien aus gebrauchten Feuerfestreststoffen festzustellen sowie Verfahrensweisen zur Beeinflussung des Fluoridgehaltes der metallurgischen Reagenzien aufzuzeigen und zu bewerten.

Da Fluorid bereits in relevanten Konzentrationen auslaugen kann, wenn die Feststoffgehalte im Bereich der Bestimmungsgrenze der bisher eingesetzten Analyseverfahren liegen, wurde ein für die Produktionssteuerung geeignetes Analyseverfahren mit ausreichender Genauigkeit entwickelt.

Zur Bearbeitung des zweiten Lösungsansatzes wurde versucht, durch Behandlung der Schlacke im schmelzflüssigen Zustand den Schlackenchemismus dahingehend zu modifizieren, dass Fluorid in stabile und schwer lösliche Mineralphasen eingebunden wird. Wird Fluorid in solchen Phasen gebunden, muss auf den Einsatz von fluoridhaltigen Einsatzstoffen nicht verzichtet werden. Dadurch kann einerseits das System der Kreislaufwirtschaft innerhalb der Elektrostahlwerke (Schlackenbildner, Schrotte, Stäube) erhalten bleiben, andererseits wird das Recycling der Feuerfestreststoffe gesichert. Insgesamt wurden fünf Arbeitspakete definiert und abgearbeitet (siehe Kapitel 2).

## **2 Hauptteil**

### **2.1 Durchgeführte Untersuchungen und Ergebnisse**

#### **2.1.1 Untersuchung und Charakterisierung metallurgischer Reagenzien und ihrer Ausgangsstoffe (Arbeitspaket 1)**

Für die Herstellung der als Nebenprodukt erzeugten Elektroofenschlacke kommen im untersuchten Stahlwerk zwei Schlackenbildner zum Einsatz. Als Hauptschlackenbildner dient aus primären Rohstoffen hergestellter Branntkalk (ca. 4 t/Charge). Um in der Schlacke, insbesondere zum Schutz der feuerfesten Ausmauerung des Elektrolichtbogenofens, einen definierten MgO-Gehalt einzustellen, werden weiterhin ca. 2 t Dolo-Regenerat als Schlackenbildner gesetzt. Dieses Dolo-Regenerat wird hauptsächlich aus gebrauchten Feuerfestmaterialien hergestellt und in seinen Eigenschaften gezielt so eingestellt, dass es den sonst für diesen Zweck genutzten, aus natürlichen Rohstoffen hergestellten, gebrannten Dolomit vollwertig ersetzt.

Basis für die Herstellung des Dolo-Regenerates sind magnesitische (MgO) und dolomitische (MgO+CaO) Feuerfestreststoffe, die hauptsächlich aus gebrauchten Feuerfestzustellungen metallurgischer Aggregate der Eisen- und Stahlindustrie gewonnen werden. Weitere Quellen sind z. B. Feuerfestzustellungen in Aggregaten der Zement- und Glasindustrie.

Der in dem hier untersuchten Stahlwerk eingesetzte Branntkalk hat einen durchschnittlichen Fluoridgehalt von ca. 162 mg/kg. Im Vergleich dazu wurde mit rund 500 mg/kg im nach derzeitiger Technologie hergestellten Dolo-Ersatz ein merklich höherer Fluoridgehalt festgestellt. Eigene Untersuchungen an neuen ungebrauchten Feuerfeststeinen ergaben für magnesitische Steine Fluoridgehalte von 110 bis 120 mg/kg. Dolomitische Steine hatten dagegen je nach Herkunft Fluoridgehalte von 110 bis 240 mg/kg. Damit liegt der Fluoridgehalt der für die Herstellung des Dolo-Regenerates als Ausgangsmaterial dienenden Feuerfestmaterialien im ungebrauchten Zustand im Mittel ungefähr auf dem Niveau des eingesetzten Branntkalkes. Die im Dolo-Regenerat gefundenen erhöhten Fluoridgehalte

werden demnach offensichtlich durch ihren Gebrauch und die dadurch eingebrachten Begleitstoffe (Anhaftungen bzw. Infiltrationen) verursacht. Da der weitaus überwiegende Teil des zur Herstellung des Dolo-Regenerates verwendeten gebrauchten Feuerfestmaterials aus der Eisenhüttenindustrie stammt, wurden die weiteren Untersuchungen auf diese Eingangsquelle konzentriert.

Gebrauchte Feuerfestreststoffe aus der Herstellung von Eisen und Stahl sind prozessbedingt mit Metall- und Schlackeresten behaftet. Metallreste werden bei der Herstellung des Dolo-Regenerates praktisch vollständig separiert und sind somit für die Fluoridbelastung des Dolo-Regenerates nicht relevant. Die Schlackenanhaltungen sowie möglicherweise das unter Hochtemperaturbedingungen im Nutzungsprozess in das Feuerfestmaterial infiltrierte Fluorid scheinen daher für den Fluoridgehalt im Dolo-Regenerat ursächlich zu sein.

Signifikante Fluorideinträge bei der Stahlerzeugung werden im Wesentlichen durch den prozessbedingten Einsatz von fluoridhaltigen Schlackenbildnern (z. B. Flussspat) oder durch den wirtschaftlich und ökologisch sinnvollen Einsatz von fluoridbehafteten Kreislaufstoffen (u. a. Schrotte oder Stäube; siehe auch Punkt 2.1.3 des Berichtes) verursacht. In Kenntnis dieser Zusammenhänge wurden die Quellen für die bei der Firma Mineralwerk Westerwald Horn GmbH aufbereiteten gebrauchten Feuerfeststoffe aus der Eisenhüttenindustrie entsprechend ihrer Grundtechnologie bei der Stahlerzeugung sowie ihres Stahlmarkenprogrammes und des in diesem Zusammenhang bekannten bzw. zu erwartenden Einsatzes fluoridhaltiger Schlackenbildner gruppiert und auf Fluorid untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Durchschnittliche Fluoridgehalte der bei der Firma Mineralwerk Westerwald Horn GmbH untersuchten Feuerfestreststoffen nach Herkunft gruppiert

Stahlerzeugungstechnologie	Werke ohne Fluorideinsatz		Werke mit Fluorideinsatz	
	Schmelz- aggregat	Sekundär- metallurgie	Schmelz- aggregat	Sekundär- metallurgie
Integrierte Hütten	180 mg/kg	210 mg/kg	220 mg/kg	600 mg/kg
Elektrostahlwerk, un- bis niedrig legierte Stähle	120 mg/kg	480 mg/kg		
Elektrostahlwerk, hoch legierte Stähle			550 mg/kg	2090 mg/kg

Aus der Darstellung in obiger Tabelle lassen sich folgende Erkenntnisse ableiten:

- In Feuerfestreststoffen aus den Schmelzaggregaten der Werke, die keine fluoridhaltigen Schlackenbildner einsetzen, sind sehr niedrige Fluoridgehalte, die dem Niveau des eingesetzten Branntkalkes und dem ungebrauchter Feuerfeststeine entsprechen, zu erwarten. Das trifft auch für integrierte Hütten zu, die fluoridhaltige Schlackenbildner einsetzen

- In Feuerfestreststoffen aus der Sekundärmetallurgie können niedrige Fluoridgehalte nur dann erwartet werden, wenn sie aus integrierten Hütten stammen, die keine fluoridhaltigen Schlackenbildner einsetzen
- Bei Elektrostahlwerken sind in den Feuerfestreststoffen aus der Sekundärmetallurgie auch ohne Einsatz fluoridhaltiger Schlackenbildner erhöhte Fluoridgehalte möglich
- Feuerfestreststoffe, die aus der Sekundärmetallurgie von Elektrostahlwerken stammen, die hochlegierte Stähle herstellen und fluoridhaltige Schlackenbildner einsetzen, können deutlich erhöhte Fluoridgehalte aufweisen
- Bei Elektrostahlwerken, die hochlegierte Stähle herstellen, können auch bei Feuerfestreststoffen aus dem Schmelzaggregat erhöhte Fluoridgehalte auftreten

Auf diese Erkenntnisse aufbauend, kann für die Herstellung von Dolo-Regeneraten eine bereits an den Erfassungsstellen der feuerfesten Reststoffe ansetzende Materialstromlenkung aufgebaut werden. Da die Fluoridgehalte der Feuerfestreststoffe trotz der oben aufgezeigten Gruppierung im Einzelfall stark schwanken können, muss diese Materialstromlenkung durch eine anforderungsgerechte qualitätssichernde Analytik begleitet werden. Die Voraussetzungen dafür wurden mit der Entwicklung des in Punkt 2.1.2 beschriebenen Analyseverfahrens geschaffen. Auf Basis dieser Materialstromlenkung können Dolo-Regenerate hergestellt werden, deren Fluoridgehalt auf dem Niveau liegt, das aus primären Rohstoffen unter hohem Energieaufwand und sehr hoher CO<sub>2</sub>-Freisetzung hergestellte Schlackenbildner (Brannkalk, gebrannter Dolomit) aufweisen.

In einer weiteren Untersuchung sollte geprüft werden, ob Fluorid bei der Verarbeitung gebrauchter Feuerfestreststoffe zu Dolo-Regeneraten in bestimmten Materialpartien angereichert und aus dem Prozess ausgeschleust werden kann. Diese produktionsbegleitenden Untersuchungen erbrachten folgende Ergebnisse:

- Hauptverantwortlich für erhöhte Fluoridgehalte im Dolo-Regenerat ist der Fluoridgehalt der technologisch nicht vermeidbaren Schlackenanhaftungen der gebrauchten Feuerfestreststoffe
- Feuerfestreststoffe, die aus stark fluoridbelasteten Prozessen (Sekundärmetallurgie der Erzeugung hochlegierter Stähle im Elektrostahlwerk) stammen, können auch in ihrem Inneren gegenüber ungebrauchten Feuerfestmaterialien leicht erhöhte Fluoridgehalte aufweisen
- Da sich Schlackenanhaftungen und Feuerfestmaterialien beim Brechen der Feuerfestreststoffe sehr ähnlich verhalten, konnte keine verfahrenstechnisch nutzbare Fluoridanreicherung in einzelnen Korngruppen festgestellt werden

Abschließend ist festzustellen, dass eine Produktion von Dolo-Regeneraten mit Fluoridgehalten, die denen natürlicher Schlackenbildner entsprechen, durch die Einführung einer darauf abgestimmten Materialstromlenkung zur gezielten Erfassung von

Feuerfestreststoffen mit geringen Fluoridgehalten möglich ist. Die mögliche Produktionsmenge wird dabei durch die Verfügbarkeit geeigneter Ausgangsmaterialien beschränkt.

### **2.1.2 Entwicklung eines für die Produktionssteuerung geeigneten Analyseverfahrens zur genaueren Bestimmung von Fluorid im Feststoff (Arbeitspaket 2)**

Momentan werden zur Bestimmung des Fluoridgehaltes in anorganischen Feststoffproben routinemäßig Analysenmethoden genutzt, die entweder auf einen alkalischen Feststoffaufschluss mit anschließender Auslaugung im destillierten Wasser und ionenchromatographischer Bestimmung des Fluorids oder auf der Herstellung von Pulverpresslingen mit anschließender Messung des Fluors mittels Röntgenfluoreszenz basieren. Mit beiden Methoden sind Fluoridgehalte kleiner 200 – 400 mg/kg nicht zuverlässig bestimmbar. Außerdem sind sie mit einem hohen Kosten-, Personal- und Zeitaufwand verbunden.

Vorbereitende Untersuchungen hatten ergeben, dass Fluorid aus den hier betrachteten Stoffen mit oxydischer Matrix (Schlacken, CaO- und MgO-haltige Mineralstoffe, eisenhaltige Stäube) bereits dann in relevanten Konzentrationen auslaugen kann, wenn ihre Fluoridgehalte unterhalb bzw. im Bereich der Nachweisgrenzen obiger Analysemethoden liegen. Deshalb war es erforderlich, für die Beurteilung der beim Stahlerzeugungsprozess relevanten Stoffe ein geeignetes Analyseverfahren zu entwickeln. Dieses Verfahren sollte es ermöglichen, Fluorid in Schlacken und weiteren oxydischen Matrices mit hoher Präzision bis zu einer Nachweisgrenze unterhalb von 50 mg/kg zu bestimmen. Weiterhin sollte der Zeit- und Kostenaufwand für dieses Verfahren so gering sein, dass es auch für die Qualitätskontrolle sowie die Steuerung der Produktion von Schlackenbildnern aus Sekundärrohstoffen geeignet ist.

Als Basis für diese Entwicklung wurde ein etabliertes Verfahren genutzt, mit dem Halogengehalte organischer bzw. leicht verbrennbarer Materialien, die kleiner als 10 mg/kg sind, durch Verbrennung und anschließende ionenchromatographische Messung bestimmt werden können. Dieses Verfahren ist durch den Einsatz von Autosamplern und direkter Einwaage der Originalproben gut automatisierbar, im Zeitaufwand minimal und relativ preiswert. Damit ist es auch für Produktionssteuerungen geeignet.

Die Optimierung erfolgte an einem Combustion-Ionenchromatographen, der eine automatisierte Variante des pyrohydrolytischen Aufschlusses mit der Bestimmungsmethode Ionenchromatographie kombiniert.

Beginnend mit einem Minderbefund an Fluor wurde die Verfahrensoptimierung anhand mehrerer Methodenvarianten durchgeführt. Schwerpunkte waren dabei die Optimierung des Verbrennungsvorganges der mineralischen Probe sowie die hydrolytische Aufnahme der Verbrennungsgase und deren vollkommene Weiterleitung in den Ionenchromatographen.

Dazu wurden insbesondere folgende Parameter untersucht und angepasst:



- die Nachverbrennungszeit im Ofenrohr
- die Flussrate der Reinstwasserzugabe zur Pyrolyse
- der Wasserstoffperoxidgehalt der Absorberlösung
- die Einstellung des Vorlagevolumens der Absorberlösung
- die Probenmenge
- die Anordnung der Probe in der Verbrennungseinheit
- das Injektionsvolumen an Absorptionslösung in Abhängigkeit von der Probenmatrix
- der Einsatz weiterer Hilfsmittel, z.B. Quarzials oder Katalysatoren

Nach erfolgreicher Optimierung wurden die analytischen Kenndaten (Robustheit, Nachweisgrenze, Linearität, Präzision, Wiederfindungsraten) bestimmt und das Verfahren durch laborinterne Vergleichsmessungen mit der Aufschlussvariante Sinterextraktion und externe Vergleichsmessungen validiert. Parameter, wie Richtigkeit, Robustheit und Präzision, wurden durch Messen zertifizierter Standards und Realproben belegt.

Im Ergebnis dieser Entwicklung steht nunmehr ein bereits nach DIN 51084 durch die DAkkS auflagenfrei akkreditiertes Analyseverfahren zur Verfügung, mit dem Fluorgehalte in oxydischen Matrices im Bereich von 10 bis 5.000 mg/kg gemessen werden können.

### **2.1.3 Untersuchung der Einsatzstoffe für den Elektrolichtbogenofenprozess (Arbeitspaket 3)**

Um potentielle Fluoridquellen bei der Erzeugung des Rohstahls aufzudecken, wurden vom FEhS-Institut in Zusammenarbeit mit dem hier untersuchten Stahlwerk zunächst alle verwendeten Einsatzstoffe ermittelt (siehe Tabelle 2). Grundsätzlich wird in den Elektroöfen als Eisenträger Schrott in zwei Portionen über Schrottkörbe chargiert. Zu jeder Stahlgüte gibt es ein Schrottmenü, in dem die Menge und Art der einzelnen Schrottsorten sowie die Reihenfolge der Beladung mit den einzelnen Sorten festgelegt ist. Zu den Eisenträgern zählen unter anderem auch Bären aus der Roheisenentschwefelung (RE-Bären), die im Durchschnitt ca. 40 % bis 60 % Schlackenanhaftungen beinhalten. Die Einsatzmengen dieser RE-Bären variieren zwischen 0 und 12 t/Chg. Zunder wird zwar nicht separat in den Elektroöfen eingesetzt, kann jedoch in kleinstmengen durch Anhaftungen am internen Rücklaufschrott anhaften. Er wurde daher beprobt und hinsichtlich Fluorid untersucht; eine genaue Angabe der Einsatzmenge ist jedoch nicht möglich. Der Branntkalk (durchschnittlich 4 t/Chg) wird zur Bildung einer reaktionsfähigen Schlacke eingesetzt. Daneben wird das Dolo-Regenart als MgO-Träger hinzugefügt, um den Verschleiß des feuerfesten Mauerwerkes durch den chemischen Angriff der Schlacke zu reduzieren. Durch Verschleiß der feuerfesten Zustellung geht ein Teil des feuerfesten Materials in die Schlacke über. Des Weiteren können die Vorwärmermasse, Spritzmasse und der gelegentlich hinzugefügte Schlackenbildner A zu den Schlackenbildnern gezählt werden. Die Mengen, die tatsächlich mit der Schlacke reagieren, sind jedoch sehr gering und nicht erfassbar. Als Kohlenstoffträger und Energielieferant wird zu Beginn des Chargierens gemeinsam mit dem Stahlschrott Satzkohle eingesetzt. Durch Einblasen von Feinkohle wird eine Schaum Schlacke gebildet. Die Vorteile einer

Schaumslagge sind geringere Wärmeverluste an die Seitenwände des Ofens, verbesserter Wärmeübergang des Lichtbogens in das Stahlbad, verminderte Lärmemission sowie ein geringerer Elektroden- und Feuerfestverbrauch [Juh00]. Filterstäube, die bei der Stahlproduktion entstehen werden im Sinne der Kreislaufwirtschaft teilweise in den E-Ofen eingeblasen. Der Filterstaub setzt sich aus dem Filterstaub A und B zusammen und wird für die Bilanzrechnung nur als Gemisch (Filterstaub) betrachtet.

Um mögliche Variationen in der Zusammensetzung der Einsatzstoffe zu erfassen, erfolgte die Probenahme der Einsatzstoffe in einem zweiwöchigen Abstand an insgesamt drei Terminen (siehe Tabelle 2). Stahlschrott wurde nicht beprobt, da zum einen ein Fluorideintrag über die Eisenträger zunächst nicht in Betracht gezogen wurde und zum anderen aufgrund der Heterogenität der eingesetzten Schrottsorten eine Probenahme zu umfangreich für das vorliegende Forschungsprojekt gewesen wäre. Auch über die Vorwärmermasse, die Spritzmasse sowie die feuerfeste Ausmauerung (Feuerfeststeine) war ein wesentlicher Fluorideintrag insbesondere aufgrund der sehr geringen – jedoch nicht näher spezifizierbaren - Einsatzmengen nicht zu erwarten. Sie wurden der Vollständigkeit halber trotzdem beprobt, jedoch nur ein einziges Mal untersucht. Die genannten Einsatzstoffe wurden hinsichtlich Fluorid im Feststoff sowie hinsichtlich ihrer Fluoridauslaugbarkeit (gemäß Schüttelverfahren 2:1 [DIN09b]) untersucht. Darüber hinaus wurden zwecks mineralogischer Untersuchung Röntgenphasendiagramme angefertigt. Die Ergebnisse der Feststoff- und Auslauguntersuchungen sowie die Erfassung der durchschnittlichen Einsatzmengen dieser drei Termine sind in Tabelle 2 aufgelistet. Die Röntgendiagramme sind im Anhang A.1 gegeben. Bei den Schlackenanhäufungen an RE-Bären, beim Zunder sowie bei dem Schlackenbildner A kann ein direkter Zusammenhang zwischen Feststoffgehalt und Auslaugung erkannt werden. Hohe Fluoridgehalte bedingen hier auch hohe Fluoridkonzentrationen im Eluat. Die höchsten Konzentrationen weisen die beiden Filterstäube auf, wobei der Fluoridgehalt im Feststoff des Filterstaubs B deutlich niedriger liegt. Die Filterstäube sind auch die einzigen Einsatzstoffe, in denen Fluorid im Röntgenphasendiagramm nachgewiesen werden konnte. Während im Filterstaub A das Fluorid als schwerlösliches  $\text{CaF}_2$  vorliegt, wird es im Filterstaub B im Fluormayenit, der recht gut wasserlöslich ist, eingebunden. Hier könnte auch der Grund liegen, warum die Konzentrationen in den Eluaten des Filterstaubs B teilweise ähnlich hoch sind wie in den Eluaten des Filterstaubs A.

Tabelle 2: Einsatzstoffe im Elektrolichtbogenofen des beteiligten Elektrostahlwerks. Die Probenahme erfolgte an drei Terminen (1, 2, 3)

Einsatzstoffe	Einsatzmenge / Charge	Fluorid im Feststoff (mg/kg)			Fluorid im Eluat* (mg/l)		
		1	2	3	1	2	3
<u>Schrotte/Eisenträger</u>							
Schrott	137 t	-	-	-	-	-	-
RE-Bären <sup>1)</sup>	0 - 12 t	-	-	-	-	-	-
Schlackenanhafungen (40%) an RE-Bären	0 - 4,8 t	2000	2540	188	1,5	2,4	0,5
Zunder	<sup>2)</sup>	422	284	155	1,3	0,8	0,6
<u>Schlackenbildner</u>							
Brannkalk	4 t	178	125	183	<0,4	<0,4	0,4
Dolo-Regenerat	2 t	632	516	470	2,6	2,0	3,8
Vorwärmermasse	<sup>2)</sup>	705	-	-	1,4	-	-
Spritzmasse	<sup>2)</sup>	148	-	-	<0,4	-	-
Feuerfeststeine	<sup>2)</sup>	113	-	-	<0,5	-	-
Schlackenbildner A	38 kg	2320	1450	3130	4,1	1,7	5,8
<u>Reduktionsmittel / Energieträger</u>							
Satzkohle	1,5 t	150	147	143	<0,4		<0,4
Feinkohle	1,7 t	81	59	74	<0,4	0,5	<0,4
<u>Staubrecycling</u>							
Filterstaub A	2,85 t	2070	2450	2360	9,6	11	18
Filterstaub B	0,15 t	551	445	483	11	11	8,6
Filterstaub (Gemisch)	3 t	1994	2350	2266	-	-	-

\* Auslaugung gemäß Schüttelverfahren 2:1 [DIN09b]

- Material wurde nicht untersucht

<sup>1)</sup> Roheisenentschwefelungsbären

<sup>2)</sup> geringe, mengenmäßig nicht erfassbare Mengen

In Bild 1 sind die Feststoffgehalte der untersuchten Einsatzstoffe grafisch dargestellt, wobei die Mittelwerte der drei einzelnen Probenahmetermine eingetragen wurden (Ausnahme: Vorwärmermasse, Spritzmasse, Feuerfeststeine sind Einzelmesswerte). Zu erkennen ist, dass der Schlackenbildner A die höchsten Fluoridgehalte aufweist, gefolgt vom Filterstaub (Gemisch) und den Schlackenanhafungen aus Roheisenentschwefelungsbären. Die durchschnittlichen Fluoridgehalte des Schrotts sind nicht bekannt.

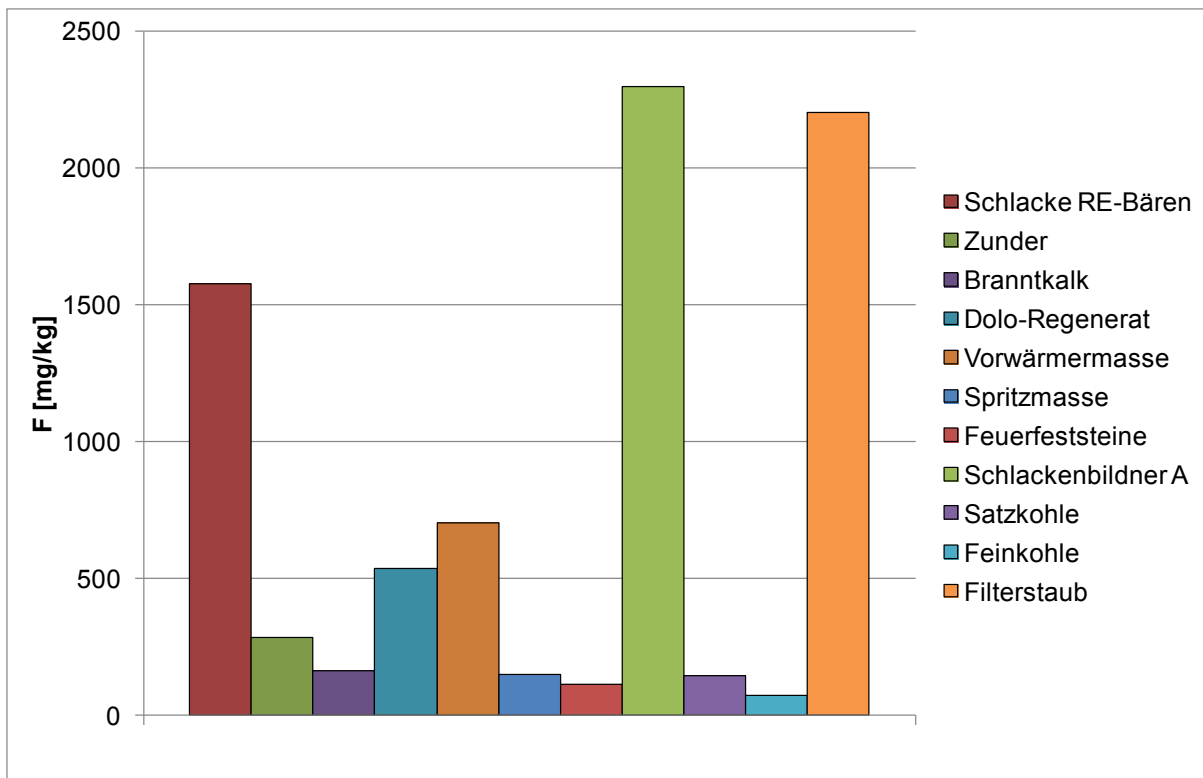


Bild 1: Fluoridgehalte (mg/kg) der Einsatzstoffe im Elektrolichtbogenofen. Dargestellt sind Mittelwerte aus drei Probenahmeterminen (Ausnahme: Bei Vorwärmermasse, Spritzmasse, Feuerfeststeinen handelt es sich um Einzelmesswerte).

Um jedoch den tatsächlichen Eintrag bzw. Einfluss der einzelnen Einsatzstoffe auf den gesamten Fluorideintrag zu ermitteln, müssen die F-Gehalte und die tatsächlichen Einsatzmengen gemeinsam betrachtet werden. Hierzu wurden die mengenmäßigen Anteile berechnet, die jeder Einsatzstoff an der Gesamtzusammensetzung im Elektroofen hat. Dem Schrott kommt hier die größte Bedeutung zu, da er den mit Abstand größten Anteil (ca. 90 %) einer Charge ausmacht. Aus Gründen einer besseren Übersicht, wurden daher in Bild 2 nur die prozentualen Anteile der aufgeführten Einsatzstoffe (in Summe ca. 10 %) ohne Schrott dargestellt. Da der Anteil von RE-Bären variiert, wurde für die Berechnung ein geschätzter mittlerer Wert verwendet und eine Schlackenanhafung von 40 % angenommen. Von den weiteren Einsatzstoffen werden Branntkalk, Filterstaub, Dolo-Regenerat sowie Kohle in größeren Mengen in den Elektroofen gegeben. Bei dem Filterstaub ist zu berücksichtigen, dass nicht die gesamte eingesetzte Menge mit der Schmelze reagiert. Der genaue Anteil kann nicht bestimmt werden. Für die weiteren Berechnungen wurde daher der gesamte eingeblasene Filterstaub verwendet.

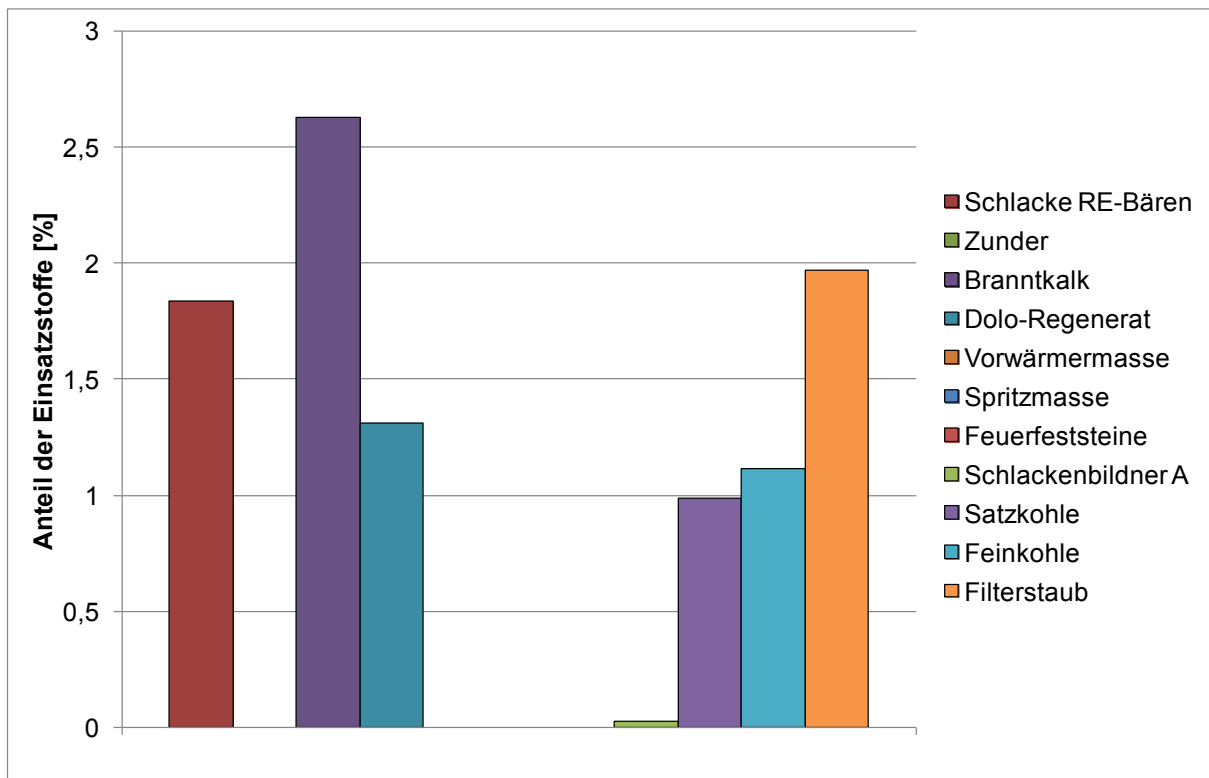


Bild 2: Anteil der Einsatzstoffe an der gesamten Einsatzmenge in den Elektroöfen (ohne Schrott)

Für die Bilanzierung wurde die eingetragene Fluoridmenge je Charge Elektroofenschlacke kalkuliert und in Bild 3 dargestellt. Die Ergebnisse dieser Bilanzrechnung (vgl. [Anhang A 2](#)) zeigen, dass die Hauptschlackenbildner Brantkalk und Dolo-Regenerat nur in geringem Maße für den Fluorideintrag verantwortlich sind. Die größten Fluorideinträge in den Elektroöfen stammen von den Schlackenanhäufungen der RE-Bären und dem Filterstaub. Der Fluorideintrag durch die nicht bestimmte Komponente Schrott wurde anschließend aus dem Bilanzausgleich abgeschätzt. Dieser ergibt sich aus der Differenz der Einsatzstoffe und der Stoffe im Ausgang (EOS + Filterstaub), wobei die Menge des Filterstaubs im Ausgang nur abgeschätzt werden kann. Der sich ergebende Unterschied von 2,7 kg F/Charge verdeutlicht, dass eine maßgebliche Menge von Fluorid über andere, in der Bilanz nicht erfasste, Materialien eingetragen wird. Da Vorwärmermasse, Spritzmasse und Feuerfeststeine nur in ganz geringen Mengen in den Ofen eingetragen werden, sind diese Stoffe vermutlich nicht für die Differenz verantwortlich. Es lässt sich somit schlussfolgern, dass der Stahlschrott bzw. Anhaftungen/Beschichtungen an Schrott einen wesentlichen Beitrag für die Fluoridbilanz ausmachen. Da nicht bekannt ist, wie viel des auf die Schmelze geblasenen Filterstaubs mit dieser reagieren, kann die Bedeutung des Filterstaubs für den Fluoridgehalt in der EOS auch deutlich geringer sein als es bei der Betrachtung der Bilanz erscheint. Der hier dargestellte Wert beschreibt die Situation, dass die gesamte Filterstaubmenge mit der Schmelze reagiert und stellt daher einen Maximalwert dar. Der reale Wert wird deutlich unter diesem Maximalwert liegen, so dass die Anteile aller anderen Einsatzstoffe an dem resultierenden Fluoridgehalt in der EOS dementsprechend größer wären.

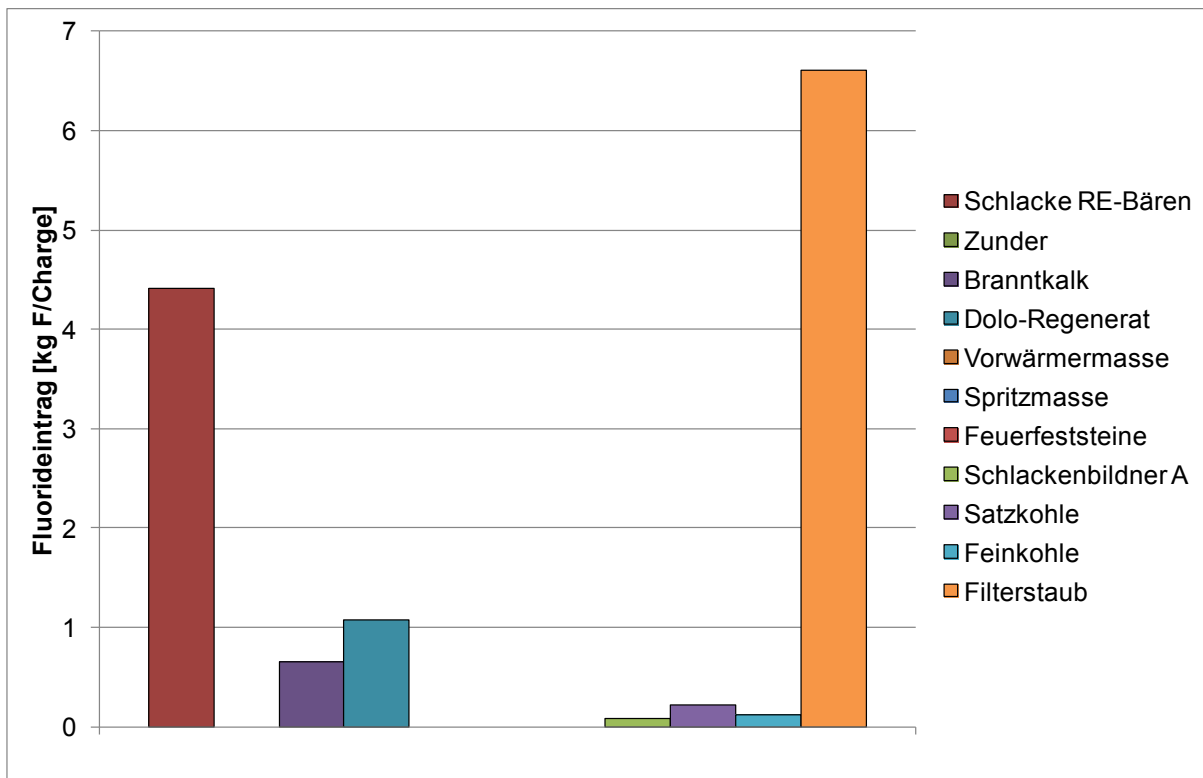


Bild 3: Fluorideintrag in den Elektrolichtbogenöfen (ohne Schrott)

#### 2.1.4 Untersuchung der Elektrolichtbogenöfenschlacken (Arbeitspaket 4)

Im April 2015 wurden an einem einzelnen Tag acht Chargen Elektroofenschlacke beprobt (Chargen 1 bis 8). Aufgrund der ersten Ergebnisse und der Erkenntnis, dass RE-Bären einen wesentlichen Fluoridbeitrag leisten (siehe Kapitel 2.1.3), wurde Anfang 2016 die Verfahrensweise im Stahlwerk dahingehend verändert, dass versuchsweise auf den Einsatz von RE-Bären verzichtet wurde. Nach ca. 2 Monaten wurde Ende Februar 2016 eine erneute Probenahme von acht weiteren Chargen EOS veranlasst (Charge 9 bis 16). Für die gezielte Probenahme wurde jede einzelne Charge nach dem Abstich ins Schlackenbeet gegossen und nach dem Erstarren direkt als Probe entnommen. Die Einsatzstoffe für die einzelnen Chargen und deren Mengenangaben sind in [Tabelle 3](#) und [Tabelle 4](#) aufgelistet. Die Mengen für Feinkohle wurden nicht festgehalten, daher ist der in den [Tabelle 3](#) und [5](#) angegebene Wert ein Durchschnittswert und für alle Chargen identisch. Aus den Mengenangaben und den ermittelten Fluoridgehalten der Einsatzstoffe wurde der Fluorideintrag für jede einzelne Charge berechnet ([Anhang A 3](#)). In [Bild 4](#) und [5](#) sind diese Berechnungen grafisch dargestellt, wobei die Einträge wiederum unter der Annahme berechnet wurden, dass der gesamte Filterstaub mit der Schmelze reagiert. Zu erkennen ist in [Bild 4](#), dass die an den RE-Bären anhaftende Schlacke einen wesentlichen Anteil an dem Fluorideintrag darstellt. Bei den Chargen EOS 3 bis 5 wurden keine RE-Bären eingesetzt, weshalb die Chargen EOS 4 und 5 den geringsten Fluorideintrag aufweisen. Charge EOS 3 hat dennoch einen durchschnittlich hohen Fluorideintrag, da die Filterstaubmenge bei dieser Charge am höchsten war. Dagegen

wurde bei Charge EOS 4 auf den Eintrag von Filterstaub verzichtet. Bild 5 veranschaulicht, dass durch den Verzicht auf RE-Bären vor der 2. Probenahme der Gesamteintrag von Fluorid deutlich geringer ist und unter 6 kg/Chg liegt. Gleichzeitig sind sowohl die eingeblasene Filterstaubmenge als auch der Fluoridgehalt des Filterstaubs niedriger, der von 0,23 M.-% auf 0,14 M.-% und damit um 39 % abgenommen hat. Von den Einsatzstoffen wurde der Filterstaub erneut auf den F-Gehalt untersucht, da dieser als Kreislaufstoff direkt von Veränderungen bei den Einsatzstoffen betroffen ist. Variationen zwischen den Chargen ergeben sich hauptsächlich durch die unterschiedlichen Mengen an eingeblasenem Filterstaub.

Tabelle 3: Einsatzstoffe und -mengen der beprobten Chargen EOS 1 bis EOS 8

	EOS 1	EOS 2	EOS 3	EOS 4	EOS 5	EOS 6	EOS 7	EOS 8
Einsatzmengen (kg)								
<u>Stahlschrott/Eisenträger</u>	155300	128700	139300	143300	147800	142000	151000	151200
RE-Bären	ja	ja	-	-	-	ja	ja	ja
<u>Schlackenbildner und sonstige Einsatzstoffe</u>								
Satzkohle	2000	2440	700	1400	700	900	1200	1000
Dolo-Regenerat	3800	2800	2100	2000	1200	1300	2000	1400
Branntkalk	4200	4100	5800	6000	4800	6200	3500	3700
Feinkohle <sup>1)</sup>	1700	1700	1700	1700	1700	1700	1700	1700
Filterstaub gesamt	4003	1998	4015	-	1775	2651	2230	2951
Schlacke aus RE-Bären <sup>2)</sup>	3040	2640	-	-	-	2240	2840	2920
Summe	171043	163738	153655	154440	158015	154791	161670	161991

<sup>1)</sup> Die Mengenangaben sind geschätzte Mittelwerte

<sup>2)</sup> Schlackenanhafungen (40 %) aus Roheisenentschwefelungsbären

Tabelle 4: Einsatzstoffe und -mengen der beprobten Chargen EOS 9 bis EOS 16 (ohne Einsatz von RE-Bären)

	EOS 9	EOS 10	EOS 11	EOS 12	EOS 13	EOS 14	EOS 15	EOS 16
Einsatzmengen (kg)								
<u>Stahlschrott/Eisenträger</u>	158200	157200	155900	156800	148700	147500	153200	157400
<u>Schlackenbildner und sonstige Einsatzstoffe</u>								
Satzkohle	2000	2000	1700	1700	1700	1700	1900	1700
Dolo-Regenerat	2200	1300	2000	2100	2700	1800	2100	2400
Branntkalk	4100	3900	4000	3800	4300	5100	3500	4200
Feinkohle <sup>1)</sup>	1700	1700	1700	1700	1700	1700	1700	1700
Filterstaub gesamt	2541	1040	2173	774	2061	1792	2403	927
Summe	170741	167140	167473	166874	166861	159592	164803	168327

<sup>1)</sup> Die Mengenangaben sind geschätzte Mittelwerte

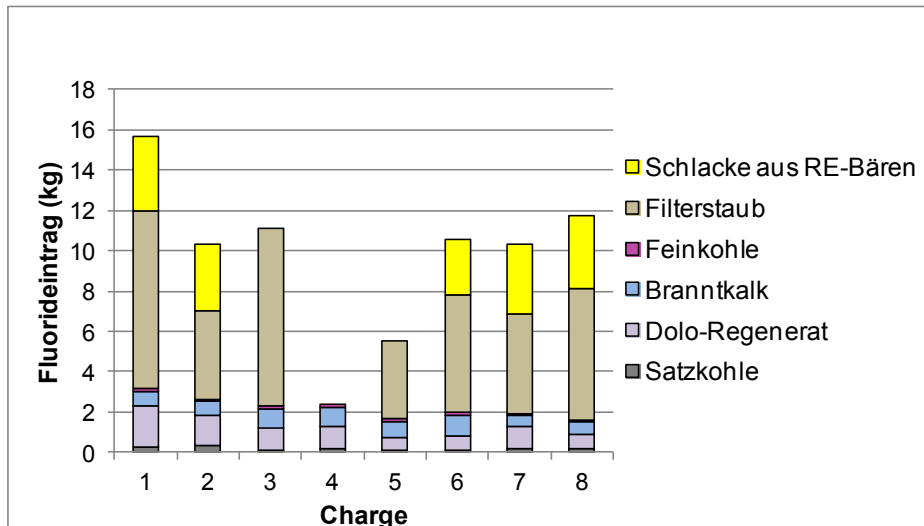


Bild 4: Berechneter Fluorideintrag für die acht beprobten Elektroofenschlacken der Chargen EOS 1 bis 8. Bei dieser Berechnung wurde angenommen, dass 100% des gesamten eingeblasenen Filterstaubs mit der Schmelze reagieren.

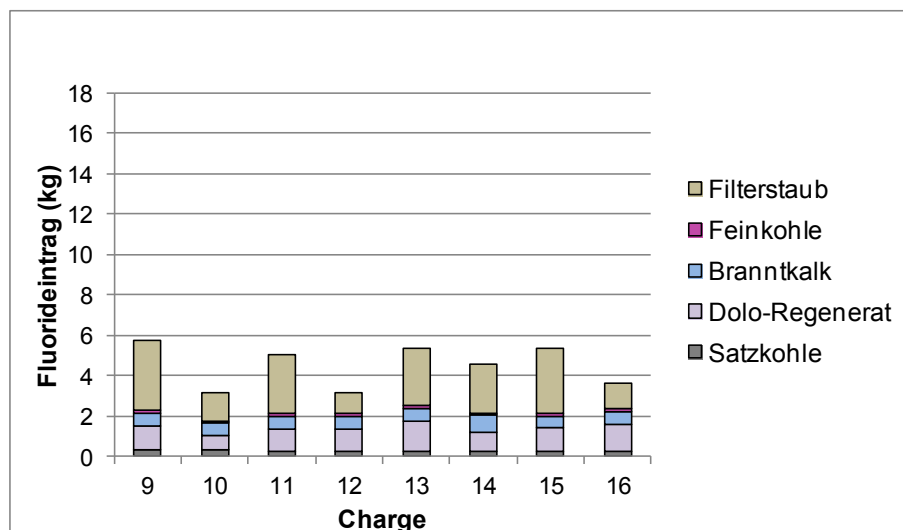


Bild 5: Berechneter Fluorideintrag für die beprobten Elektroofenschlacken der Chargen EOS 9 bis 16. Bei dieser Berechnung wurde angenommen, dass 100% des gesamten eingeblasenen Filterstaubs mit der Schmelze reagieren.

Alle 16 Schlacken wurden einer Feststoffanalyse ([Anhang A 4](#)) unterzogen und röntgenographisch auf ihren Mineralbestand untersucht ([Tabelle 5](#); für Röntgenphasendiagramme siehe [Anhang A 5](#)). Darüber hinaus wurden die 16 Chargen in der Durchschnittskörnung 0/32 mm mittels des Schüttelverfahrens 2:1 [DIN09b] ([Anhang A 6](#)) ausgelaugt. Eine Darstellung der Feststoffgehalte und der Konzentrationen im Eluat ist in [Bild 6](#) und [Bild 7](#) gegeben. Die Korngrößenverteilung für die Körnung 0/32 mm ist in [Anhang A 7](#) abgebildet.

Die Ergebnisse der Feststoffuntersuchungen an den EOS zeigen, dass durch den Verzicht auf RE-Bären (Chargen 9 bis 16) und die geringere Filterstaubmenge die Fluoridgehalte von durchschnittlich 0,031 M.-% auf 0,023 M.-% gefallen sind und damit um 26 % niedriger liegen.



Auswirkungen der Fahrweise ohne RE-Bären gibt es demnach für die Feststoffgehalte sowohl bei dem im Kreislauf eingesetzten Filterstaub (siehe oben) als auch bei der EOS.

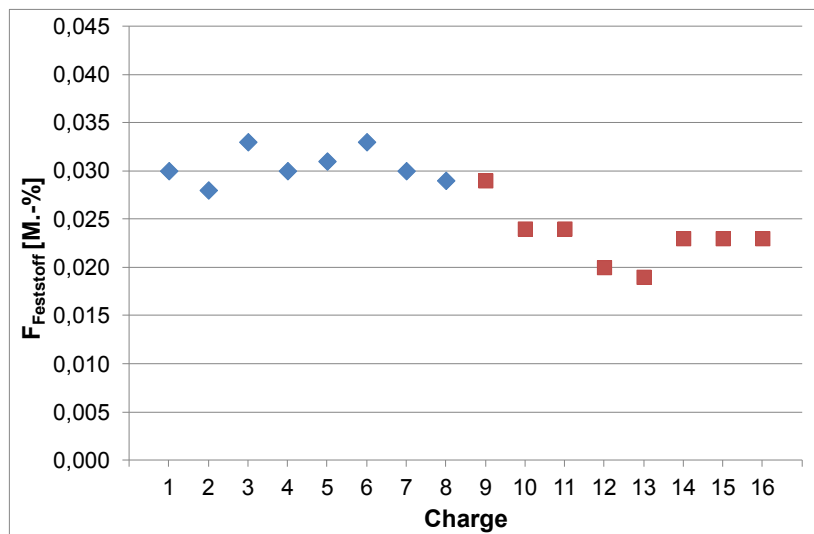


Bild 6: Fluorid im Feststoff der 16 EOS - Chargen 1 bis 8 (blau) bzw. Chargen 9 bis 16 (rot)

Die Fluoridkonzentrationen (Bild 7) in den EOS-Eluaten beider Probenahmeterminen liegen im Bereich zwischen der Bestimmungsgrenze (<0,4 mg/l) und 3,3 mg/l und damit oftmals schlechter als SWS-1 gemäß geplanter EBV [Bun15]. Eine eindeutige Abnahme der Konzentrationen durch den Verzicht auf RE-Bären konnte zunächst nicht beobachtet werden. Daher wurden in den folgenden Monaten, in denen weiterhin versuchsweise mit abgesenkten F-Einträgen (keine RE-Bären) gearbeitet wurde, 6 Monatsdurchschnittsproben entnommen und ausgelaugt. Durch die Beprobung der EOS über einen längeren Zeitraum wird eine eventuelle Trägheit des Prozesses durch Verwendung von Kreislaufstoffen berücksichtigt. Diese Proben zeigen im Schnitt niedrigere Konzentrationen, allerdings liegen auch hier die Werte z. T. noch über dem SWS-1-Wert von 1,1 mg/l.

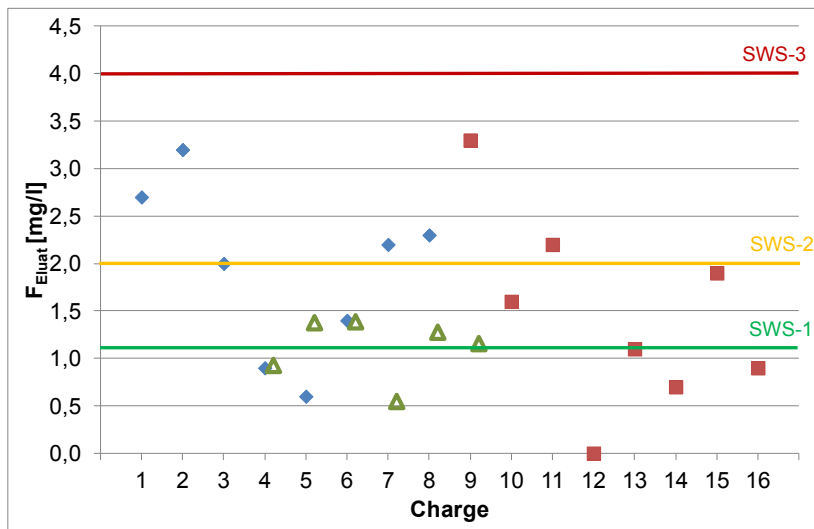


Bild 7: Fluoridkonzentrationen in Eluaten der 16 EOS. Chargen 1 - 8 (blau) bzw. Chargen 9 - 16 (rot). In grün sind die zusätzlichen Monatsdurchschnittsproben von 6 Monaten dargestellt. Die Eluate wurden gemäß Schüttelverfahren 2:1 [DIN09b] an der Körnung 0/32 mm hergestellt. Eingetragen sind auch die SWS-Grenzen gemäß EBV-Entwurf [Bun15].

Um einen Zusammenhang zwischen Auslaugung und Mineralzusammensetzung untersuchen zu können, wurde die Mineralphasen der EOS-Proben 1-16 bestimmt (Tabelle 5). Hauptbestandteil aller Proben sind Larnit und Wüstit. Als weiteres wichtiges Mineral ist der Brownmillerit zu nennen, der allerdings nicht in den Proben 12 und 13 nachgewiesen werden konnte. In den Proben EOS 1, 2, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 15 und 16 ist Mayenit als Nebenbestandteil oder in Spuren enthalten. Aus der Literatur ist bekannt, dass Mayenit ( $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ) zu den Mineralphasen gehört, die Fluor enthalten können und dass Mayenit zugleich leicht löslich ist [LKJ10]. Aufgrund der geringen Fluoridgehalte in den EOS konnten jedoch weder Fluormayenit noch andere fluorhaltige Minerale bestimmt werden. Eine eindeutige Korrelation zwischen Mayenit und höheren Fluoridkonzentrationen in den Eluaten kann nicht festgestellt werden.

Zur genaueren Ermittlung der mineralischen Bindungsformen wurden von ausgewählten Schlacken Dünnschliffe angefertigt, die mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht wurden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Fluorgehalte in den Proben zu niedrig sind, um mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) erfasst zu werden. Somit konnten zwar alle Mineralphasen, die bereits röntgenographisch bestimmt wurden, identifiziert werden (Bild 8 und Bild 9) (vgl. Anhang A 8); Es konnten jedoch keine Mineralphasen erkannt werden, die Fluor enthalten.

Tabelle 5: Mineralische Zusammensetzung der untersuchten Elektroofenschlacken EOS 1 bis EOS 16

Mineralphase	Chemische Formel	EOS 1	EOS 2	EOS 3	EOS 4	EOS 5	EOS 6	EOS 7	EOS 8	EOS 9	EOS 10	EOS 11	EOS 12	EOS 13	EOS 14	EOS 15	EOS 16
Larnit	$\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Wüstit	$(\text{Fe}_{1-x-y}, \text{Mg}_x, \text{Mn}_y)\text{O}_z$	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Brownmillerit	$\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$	x	(x)	x	x	x	x	x	(x)	(x)	(x)	(x)	-	-	x	o	x
Mayenit	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	(x)	(x)	-	(x)	-	o	(x)	(x)	(x)	(x)	(x)	-	-	-	(x)	(x)
Periklas	MgO	(x)	o	-	(x)	-	(x)	(x)	o	-	-	-	-	-	-	(x)	o
Magnesioferrit	$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	-	o	-	o	(x)	-	-	-	o	-	-	-	o	-	-	-
Magnesiochromit	$\text{MgCr}_2\text{O}_4$	-	-	-	-	-	-	-	-	o	-	-	-	o	-	-	o
Spinel/Magnetit	$\text{Me}^{2+}\text{Me}^{3+}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$	-	-	-	-	-	o	(x)	(x)	-	o	o	o	-	o	o	-
Gehlenit	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	-	-	-	-	-	o	-	-	o	-	-	o	-	-	-	-
Quartz	$\text{SiO}_2$	o	-	-	o	-	-	-	o	-	-	-	-	-	-	-	-

X: = Hauptbestandteil, (X): = Nebenbestandteil, °: = Spuren

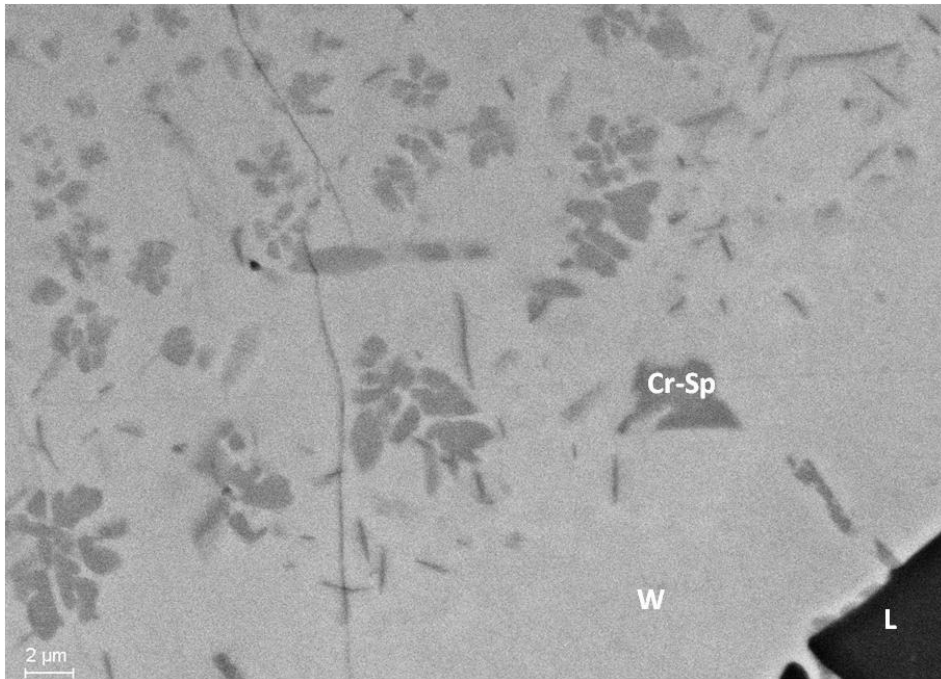


Bild 8: Rückstreuerelektronenbild eines ausgewählten Bereichs von EOS 5. W: Wüstit, L: Larnit, Cr-Sp: Chrom-Spinel

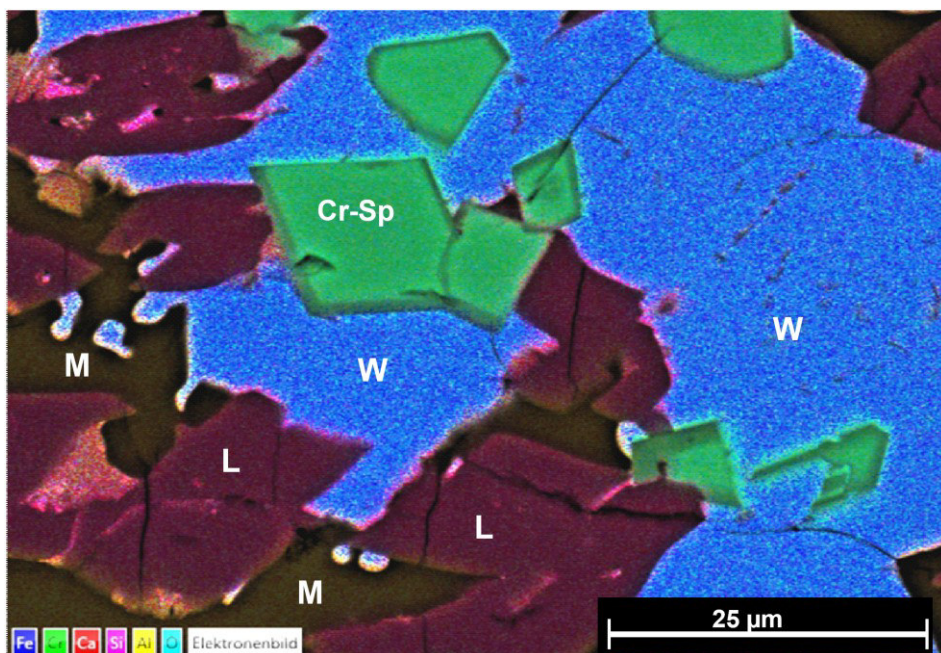


Bild 9: Elementverteilungsbild eines Bereichs der EOS 2. W: Wüstit, M: Mayenit, L: Larnit, Cr-Sp: Chrom-Spinel

An drei ausgewählten Proben aus der ersten Probenahme (EOS 2, EOS 5 und EOS 7), die sich hinsichtlich der Feststoffgehalte sowie des Auslaugverhaltens unterscheiden, wurde das Langzeit-Auslaugverhalten mit Hilfe eines ausführlichen Säulenversuchs gemäß DIN 19528 [DIN09a] sowie in Anlehnung an einen auf europäischer Ebene entwickelten pH-Abhängigkeitstest (L/S 10:1) [CEN06] untersucht. Die Ergebnisse sind im Anhang A 9 und A 10 gegeben sowie in Bild 10 und Bild 11 dargestellt.

Die ausführlichen Säulenversuche wurden mit EOS-Proben in den Körnungen 1/2 mm, 2/5 mm und 10/32 mm durchgeführt, um neben dem Langzeit-Auslaugverhalten auch die Abhängigkeit der Auslaugung von der Körnung zu erfassen. Dazu wurden 4 Einzel-Fractionen (jeweils bei Erreichen der L/S-Verhältnisse von 0,3, 1, 2 und 4) untersucht. Generell sind abnehmende Fluoridkonzentrationen mit steigenden L/S-Verhältnissen zu beobachten. Das Konzentrationsniveau bei der EOS 5 ist dabei deutlich niedriger als bei EOS 2 und 7. Der Vergleich der Auslaugung in Abhängigkeit von der Körnung zeigt, dass die feineren Körnungen i. d. R. höhere Fluoridkonzentrationen im Eluat aufweisen. Da die Kornoberfläche mit abnehmender Korngröße exponentiell zunimmt und Auslaugvorgänge ganz wesentlich an der Oberfläche stattfinden, ist dieser Zusammenhang hier gut nachvollziehbar.

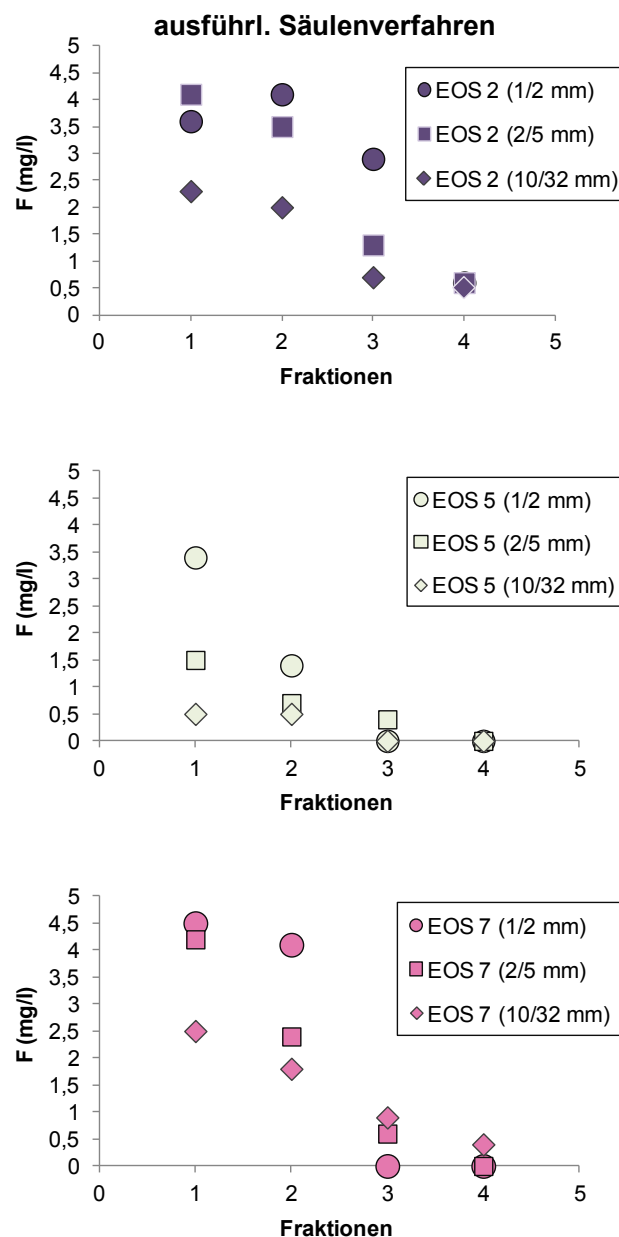


Bild 10: Fluoridkonzentrationen in Eluaten des ausführlichen Säulenversuchs für die drei Schlacken EOS 2, EOS 5 und EOS 7

Die Entwicklung der Fluoridkonzentrationen im pH-Abhängigkeitstest unterscheidet sich bei den hier untersuchten EOS-Proben (Bild 11). Bei diesem Verfahren werden die Proben in einer sehr feinen Körnung von 0/1 mm bei einem L/S-Verhältnis von 10:1 geschüttelt. Während des gesamten Versuchs wird durch die Zugabe von Säure (HNO<sub>3</sub>) ein konstanter Ziel-pH-Wert eingestellt. Der „natürliche“ pH-Wert der 3 Proben liegt zwischen 11,7 und 11,9. Die Fluoridkonzentrationen der EOS 2 und 5 sind sehr gering und liegen nur etwas über der Bestimmungsgrenze von 0,4 mg/l. Die EOS 7 weist dagegen mit 1,8 mg/l einen höheren Wert auf. Während bei der EOS 5 kein weiteres Fluorid gelöst wird, steigen bei einem pH-Wert von 10 die Fluoridkonzentrationen bei der EOS 2 und EOS 7 an. Bei tieferen pH-Werten sind bei allen drei EOS die Konzentration sehr niedrig und liegen zum Teil unter der Bestimmungsgrenze. Wie bereits bei den ausführlichen Säulenversuchen beschrieben, könnte der Grund für das unterschiedliche Lösungsverhalten in der Mineralogie liegen. Diese ist bei EOS 2 und EOS 7 recht ähnlich, während sich die EOS 5 unterscheidet, da z. B. kein Mayenit nachgewiesen werden konnte.

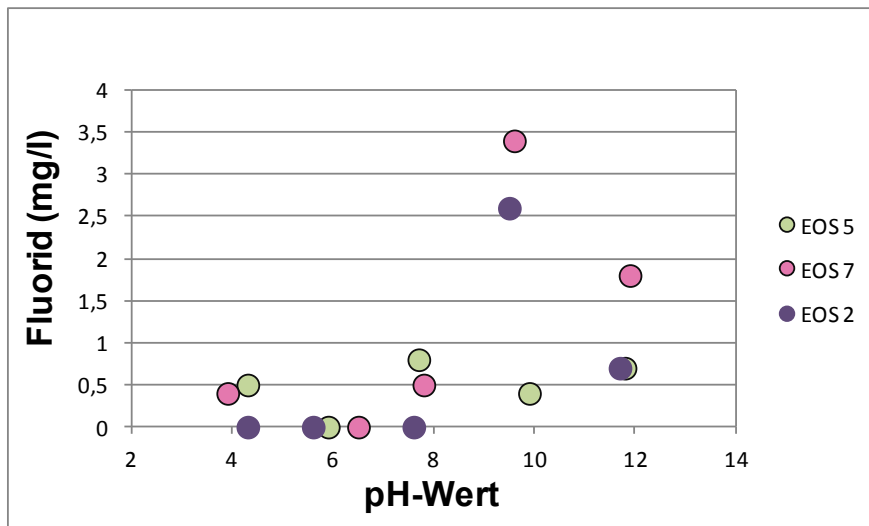


Bild 11: Fluoridkonzentrationen in Eluaten des pH-Abhängigkeitstests (L/S 10:1) für die drei Schlacken EOS 2, EOS 5 und EOS 7

### 2.1.5 **Behandlungsmaßnahmen der Schlacken im schmelzflüssigen Zustand Arbeitspaket (5)**

Die Schmelzversuche wurden in einem Tammannofen durchgeführt, bei dem die Wärme über die Widerstandsheizung eines Kohlerohrs erzeugt wird. Die Wärmeübertragung erfolgte überwiegend durch Strahlung auf die Tiegel, in denen sich die Probe befand. Für die Versuche, für die MgO-Tiegel eingesetzt wurden, wurde eine Tiegeltemperatur von 1600 °C eingestellt. Das Schmelzgut wurde gegen eine mögliche reduzierende Wirkung der Atmosphäre (verursacht durch den Abbrand des Kohlerohres) durch ein Tonerderohr geschützt. Zusätzlich wurde der Ofenraum mit hochreinem Stickstoff gespült, um eine neutrale Atmosphäre zu erhalten.

Die ausführlichen Ergebnisse der Schmelzversuche sind im Anhang A 11 gegeben. Für diese Versuche wurde zunächst die Probe EOS 2 ausgewählt, weil diese Charge recht hohe Auslaugraten aufwies. Die EOS wurde aufgeschmolzen und anschließend unter drei verschiedenen Bedingungen abgekühlt. Für die langsamste Abkühlgeschwindigkeit wurde die Probe nach dem Aufschmelzen im Ofen belassen und die Abnahme der Ofentemperatur durch Nachheizen auf 2 °C/min reguliert. Bei der moderaten Abkühlgeschwindigkeit wurde die aufgeschmolzene Probe ebenfalls im Ofen belassen, nur wurde dieses Mal der Ofen abgeschaltet, so dass sich eine Abkühlrate von ca. 20 °C/min einstellte. Für die schnelle Abkühlung wurde der Tiegel bei ca. 1600 °C aus dem Ofen genommen und die schmelzflüssige Schlacke auf eine Stahlplatte abgegossen, so dass eine Abkühlgeschwindigkeit von >>1000 °C/min erreicht wurde. Sowohl die Ursprungsprobe (Beetprobe) als auch die nach dem Aufschmelzen im Labor erstarrten Schlackenproben wurden auf eine Körnung von 2/5 mm gebrochen und mittels Schüttelverfahren 2:1 ausgelaugt. Das enge Kornband von 2/5 mm sollte dabei eine möglichst gute Vergleichbarkeit der Proben gewährleisten. Die Ergebnisse zeigen, dass die Fluoridgehalte durch das Aufschmelzen und Abkühlen geringfügig verändert werden (Tabelle 6). Unterschiede ergaben sich dagegen vor allem bei den Fluoridkonzentrationen, die in den Eluaten aller im Labor aufgeschmolzenen Proben ermittelt wurden. Dabei sanken die F-Konzentrationen der Proben mit langsamer bzw. moderater Abkühlung im Vergleich zu der Ursprungsprobe deutlich stärker als bei der Probe mit schneller Abkühlung. Anhand dieser beiden Werte wurden die prozentualen löslichen Fluoridanteile berechnet, die bei den 2:1 Schüttelversuchen ausgelaugt wurden. Der geringste Anteil konnte bei der langsamen Abkühlgeschwindigkeit berechnet werden.

Tabelle 6: F-Gehalte sowie F-Konzentrationen und lösliche F-Anteile in Eluaten aus Schüttelversuchen (L/S 2:1) an der Körnung 2/5 mm in der Originalprobe EOS 2 sowie nach veränderten Abkühlbedingungen bei den Schmelzversuchen

	Beetprobe EOS 2	Langsame Abkühlgeschw. (2°C /min)	Moderate Abkühlgeschw. (20°C/min)	Schnelle Abkühlgeschw. (>> 1000°C/min)
Versuch		1	2	3
Feststoffgehalt (M.-%)	0,028	0,031	0,028	0,026
F-Konzentration (mg/l)	2,4	0,7	0,8	1,7
Löslicher F-Anteil [%]	1,7	0,45	0,57	1,3

Anhand weiterer Schmelzversuche mit der EOS 3 sollten die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe mit der EOS 2 bestätigt werden. Dabei zeigte sich, dass auch hier der lösliche F-Anteil verringert werden konnte, allerdings sind dieses Mal die Werte bei der schnell abgekühlten Probe am niedrigsten (Tabelle 7).

Tabelle 7: F-Gehalte sowie F-Konzentrationen und lösliche F-Anteile in Eluaten aus Schüttelversuchen (L/S 2:1) an der Körnung 2/5 mm in der Originalprobe EOS 3 sowie nach veränderten Abkühlbedingungen bei den Schmelzversuchen

	Beetprobe EOS 3	Moderate Abkühlgeschw. (20°C/min)	Schnelle Abkühlgeschw. (>> 1000°C/min)
Versuch		4	5
Feststoffgehalt (M.-%)	0,033	0,033	0,036
F-Konzentration (mg/l)	2,0	1,3	0,7
Löslicher F-Anteil [%]	1,2	0,79	0,39

Die Ergebnisse der Schmelzversuche zeigen, dass das F-Auslaugverhalten der EOS durch verschiedene Abkühlbedingungen grundsätzlich beeinflusst werden kann. Bisher sind die Effekte allerdings noch nicht einheitlich, so dass eine gezielte Steuerung ohne Weiteres nicht möglich ist. Um zu überprüfen, ob die Ergebnisse auf die Laborbedingungen zurückzuführen sind, wurden aufwendige Betriebsversuche durchgeführt. Dazu wurde von zwei verschiedenen EOS (A bzw. B) jeweils ein Teil über eine indirekt gekühlte Platte abgegossen, und dadurch schnell abgekühlt, wobei eine Messung der Abkühlgeschwindigkeit nicht möglich war. Parallel dazu wurde der andere Teil der Schlackenschmelze langsam im Beet abgekühlt. Die unterschiedlich schnell abgekühlten Schlacken wurden auf die gleiche Weise untersucht, wie zuvor die Proben EOS 2 bzw. EOS 3 aus den Labor-Schmelzversuchen (Anhang A 12). Auch bei den Betriebsversuchen wurde die Löslichkeit des Fluorids durch Variation der Abkühlgeschwindigkeit beeinflusst. Die Ergebnisse zeigen aber, dass der lösliche F-Anteil einmal erhöht und bei dem anderen Mal verringert (Tabelle 8) wurde und bestätigen damit die bei den Schmelzversuchen gemachten Erfahrungen.

Tabelle 8: F-Gehalte sowie F-Konzentrationen und lösliche F-Anteile in Eluaten aus Schüttelversuchen (L/S 2:1) an der Körnung 2/5 mm in den Originalproben sowie nach einer schnellen Abkühlung in Betriebsversuchen

	EOS A		EOS B	
	Beetprobe	Schnelle Abkühlung	Beetprobe	Schnelle Abkühlung
Feststoffgehalt (M.-%)	0,026	0,028	0,032	0,035
F-Konzentration (mg/l)	0,6	1,1	0,8	0,5
Löslicher F-Anteil [%]	0,46	0,79	0,50	0,35



Unter Laborbedingungen wurde neben der Veränderung der Abkühlbedingungen in weiteren Versuchen auch die chemische Zusammensetzung der Schlacken modifiziert. Als Konditionierungsstoffe wurden zunächst ein Rohphosphat (Düngemittel) sowie ein reines, aber dafür teureres Phosphatsalz ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) verwendet. Ziel dieser Behandlung war es, durch Zugabe von Phosphor die Kristallisation von schwerlöslichen Fluorapatiten zu forcieren. Dazu wurde noch vor dem Aufschmelzen die kalte EOS 3 mit dem jeweiligen Konditionierungsstoff beaufschlagt. Nach dem Aufschmelzen wurde die Schlacke moderat abgekühlt (vgl. oben), da diese Abkühlung am ehesten der natürlichen Abkühlung im Beet entspricht. Der lösliche Fluoridanteil nimmt bei allen drei Proben (Versuche 6, 7, 8) im Vergleich zur unbehandelten, moderat abgekühlten Probe (Versuch 4) ab. (Tabelle 9) Zu beachten ist, dass das Rohphosphat selbst Fluorid (3,43 M.-%) enthält und dadurch den F-Gehalt in den Schlackenproben der Versuche 6 und 7 erhöht.

Tabelle 9: F-Gehalte sowie F-Konzentrationen und lösliche F-Anteile in Eluaten aus Schüttelversuchen (L/S 2:1) an der Körnung 2/5 mm in der Originalprobe EOS 3 sowie nach der Phosphorzugabe bei den Schmelzversuchen

	moderate Abkühlgeschw. +0,1 % P	moderate Abkühlgeschw. +0,6 % P	moderate Abkühlgeschw. +2,1 % P
Phosphorträger	Rohphosphat	Rohphosphat	$\text{KH}_2\text{PO}_4$
Versuch	6	7	8
Feststoffgehalt (M.-%)	0,055	0,142	0,025
F-Konzentration (mg/l)	1,3	1,6	0,5
Löslicher F-Anteil [%]	0,47	0,23	0,40

In einem weiteren Versuch wurde die EOS 3 während des Aufschmelzens mit Sauerstoff behandelt, so dass der Sauerstoffpartialdruck in der Schmelze erhöht wurde. Dadurch sollte die anschließende Mineralbildung und damit die feste Fluorideinbindung in Fluorit ( $\text{CaF}_2$ ) begünstigt werden. Untersuchungen von Lee et al. (2010) [LKJ10] an synthetisch hergestellten Schlacken hatten gezeigt, dass bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken Fluormayenit gebildet werden kann, der wiederum leichter löslich ist als das bei hohen Sauerstoffpartialdrücken gebildete  $\text{CaF}_2$ . Eine zusätzliche Möglichkeit, die Mineralbildung zu beeinflussen ist, die Basizität der Schlacke zu ändern. Dazu wurden  $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$  vor dem Aufschmelzen zur Schlacke gegeben. Die Zugabe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zusätzlich zum  $\text{CaO}$  dient dazu, die Schlacke in einen Bereich unterhalb der grünen Markierung im Mehrstoffdiagramm zu bringen (vgl. Kap. 2.2.2). Auch bei diesen beiden Schlackenbehandlungen wurde die schmelzflüssige Schlacke moderat abgekühlt. Die löslichen Fluoridanteile beider Versuche liegen unter den Werten des Versuchs 4 (Tabelle 10).

Tabelle 10: F-Gehalte sowie F-Konzentrationen und lösliche F-Anteile in Eluaten aus Schüttelversuchen (L/S 2:1) an der Körnung 2/5 mm in der Originalprobe EOS 3 sowie nach der Behandlung mit O<sub>2</sub> bzw. der Zugabe von CaO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei den Schmelzversuchen

	moderate Abkühlgeschw. + O <sub>2</sub>	moderate Abkühlgeschw. + 8,3 % CaO + 2,8 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Versuch	9	10
Feststoffgehalt (M.-%)	0,027	0,029
F-Konzentration (mg/l)	0,6	0,8
Löslicher F-Anteil [%]	0,44	0,55

Gemäß Forschungsantrag war vorgesehen, mineralogische Untersuchungen durchzuführen, um evtl. Neu- oder Umbildungen von fluoridhaltigen Mineralen nach den Schmelzversuchen ermitteln zu können. Da bereits in den Originalproben sowohl in den XRD-Aufnahmen als auch in REM-Aufnahmen Fluorid aufgrund der geringen Feststoffgehalte nicht bestimmt werden konnte, wurde auf zusätzliche REM-Aufnahmen verzichtet. Es wurden aber dennoch vollständigkeithalber von den Proben aus den Schmelzversuchen XRD-Aufnahmen (Anhang A 11) erzeugt, um evtl. Veränderungen feststellen zu können. Die größten Änderungen durch Bildung P-haltiger Minerale sind bei der Behandlung durch Zugabe von Phosphor (+0,6 % und +2,1 %) zu erkennen. Typische fluoridhaltige Minerale, wie Fluorapatit, Flussspat oder Fluormayenit, konnten nicht nachgewiesen werden. Auch die Bildung von Cuspidin, in dem Fluorid gebunden sein kann [ISO2], wurde nicht nachgewiesen.

Wie die Ergebnisse der Labor-Schmelzversuche 1 bis 5 gezeigt haben, wird allein durch das Aufschmelzen und wieder Abkühlen von Schlackenproben die Fluoridlöslichkeit beeinflusst. Dadurch wird die Interpretation der Effekte, die durch unterschiedliche Behandlungen (Abkühlungsgeschwindigkeit, Zudotierung etc.) hervorgerufen werden, deutlich erschwert. Dies steht im Widerspruch zu den bisherigen guten Erfahrungen, die mit Schmelzversuchen im Labor gemacht wurden. Allerdings wurde bislang immer das Verhalten von Schwermetallen betrachtet, nicht das Verhalten von Salzen, wie Fluorid. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die Porosität der EOS nach dem Aufschmelzen im Laborversuch deutlich verringert ist gegenüber derjenigen der Original-Beetproben. Da Lösungsvorgänge stark von der Größe der auslaugbaren Oberfläche abhängen, könnte die verminderte F-Auslaugung mit der kleineren Oberfläche der dichten Schlackenproben erklärt werden. Andererseits haben auch die Betriebsversuche gezeigt, dass unterschiedliche Abkühlbedingungen im Werk zu keiner eindeutigen Tendenz zu höheren oder niedrigeren F-Auslaugraten führen. Vor diesem Hintergrund sollten auch Ergebnisse, die eine Verminderung der Fluoridlöslichkeit zeigen, derzeit noch mit Vorsicht bewertet werden. In zukünftigen Versuchen sollte daher weiter untersucht werden, wie die Rahmenbedingungen bei dem Aufschmelzen bzw. Abkühlen so modifiziert werden können, so dass die Originalprobe möglichst wenig verändert wird.

## **2.2 Diskussion**

### **2.2.1 Einsatzstoffe und deren Einfluss auf die Fluoridgehalte und die Fluoridlöslichkeit aus der Elektroofenschlacke**

Aus der Fluoridbilanz ist ersichtlich, dass rund 87 % des bilanzierten Fluorids durch die Komponenten Schlackenanhafungen an RE-Bären (28 %), Filterstaub (ca. 42 %) und Schrott (17 %) in den Elektroofenprozess eingebracht werden. Damit können diese Komponenten als Hauptfluoridquellen bezeichnet werden. Dabei verursacht die wirtschaftlich und ökologisch sehr sinnvolle Kreislauffahrweise des Filterstaubes maximal 42 % des Fluorideintrags. Die eingesetzten Kohlen sind mit ca. 2 % und die eingesetzten Schlackenbildner (Brantkalk, Dolo-Regenerat) mit ca. 12 % an der Gesamtfluoridbilanz beteiligt.

Der Vergleich der Fluoridbilanzen der beiden Untersuchungskampagnen zeigt, dass durch das Weglassen der stark fluoridbelasteten RE-Bären und die Senkung der durchschnittlichen Einblasrate des ebenfalls fluoridhaltigen Filterstaubes die Fluoridbilanzsumme von ca. 5,4 auf ca. 2,3 kg/Charge gesenkt werden konnte. Dabei ist zu beachten, dass das Fluorid aus den RE-Bären zusätzlich in den Elektroofen eingebracht wurde und das Fluorid des Filterstaubes bereits durch die Kreislauffahrweise im System enthalten war. Mit der Senkung der Fluorideinträge war gleichfalls eine Verringerung des durchschnittlichen Fluoridgehaltes der Elektroofenschlacke von 0,031 auf 0,023 M.-% verbunden. Allerdings führte die so erreichte Verringerung des Fluoridgehalts der Schlacken zunächst nicht zu einer eindeutigen Abnahme der F-Auslaugung. Da durch den Einsatz von Kreislaufstoffen eine gewisse Trägheit im System besteht, konnten Änderungen in den Auslaugversuchen erst in den später untersuchten Monatsproben festgestellt werden. Eine Absenkung der auslaugbaren Fluoridkonzentrationen war dabei feststellbar, allerdings war sie nicht ausreichend, um eine sichere Einstufung in die Klasse SWS-1 zu erreichen. Die Ergebnisse lassen vermuten, dass es offensichtlich noch andere Parameter als den Feststoffgehalt gibt, die einen Einfluss auf das Auslaugverhalten des Fluorids haben.

Aufgrund dieser Feststellungen erscheint es nicht sinnvoll, die gegenwärtig praktizierte Schmelztechnologie durch das Ersetzen weiterer rezyklierter Einsatzstoffe (wie Dolo-Regenerat, Schlackenbildner A, etc.) zu verändern, nur um den Fluoridgehalt zu senken. So würde ein Ersatz des Dolo-Regenerates mit einem Fluoridgehalt von 0,054 M.-% durch Brantkalk mit 0,016 M.-% Fluorid rein rechnerisch die Gesamtfluoridbilanzsumme nur unwesentlich verändern, und auch die Fluoridkonzentration in Eluaten würde sich voraussichtlich nicht ändern.

Auch, wenn die bilanzierten Fluorideinträge für die einzelnen Chargen eines Probenahmeterrmins variieren, ergeben sich nur sehr geringe Änderungen der Fluoridgehalte im Feststoff. Dies kann zum einen daran liegen, dass nach jedem Abstich eine gewisse Menge Restschmelze im Ofen verbleibt und es dadurch eine Weile dauert, bis Effekte sichtbar werden. Dies betrifft nicht nur die veränderten Feststoffgehalte, sondern auch die F-Konzentrationen in den Eluaten der beprobten EOS. Zum anderen wurde festgestellt, dass ein nicht unerheblicher Teil des Fluorids über den Schrott in das System eingetragen wird. Dies

konnte jedoch nicht genau bilanziert werden, da die Untersuchung der Feststoffgehalte des Schrotts sehr schwierig ist und im Rahmen dieses Forschungsvorhabens nicht durchgeführt werden konnte. Schwankungen der durch den Schrott eingetragenen Fluoridmenge sind dabei sehr wahrscheinlich.

### **2.2.2 Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Fluoridauslaugung**

Für die Fluoridauslaugung sind neben den Fluoridgehalten auch die Feststoffgehalte weiterer Parameter entscheidend. Um den Zusammenhang von Zusammensetzung der EOS und Auslaugung darstellen zu können, wurden die hier beprobten EOS-Chargen und weitere EOS-Proben aus der FEhS-Datenbank in ein Mehrstoffdiagramm (in Anlehnung an [VDE95]) eingetragen (Bild 12). Zu diesen EOS-Proben gibt es zusätzlich Auslaugergebnisse aus Schüttelversuchen (L/S 2:1). Die Fluoridkonzentrationen wurden in zwei Gruppen eingeteilt: eine  $<1$  mg/l und eine  $>1$  mg/l. In diesem System gibt es einen Bereich, in dem verstärkt höhere Fluoridkonzentrationen gemessen wurden. Dieser Bereich befindet sich zwischen den beiden grün eingezeichneten Linien. Oberhalb und unterhalb dieser Linien scheint die Wahrscheinlichkeit höher zu sein, dass die Fluoridkonzentrationen niedriger sind. Im Schmelzversuch mit der EOS 3, die zwischen den beiden grünen Linien liegt, konnte dieser Zusammenhang anhand der Zudotierung von  $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$  nachvollzogen werden. Durch die Zudotierung befindet sich die Versuchsschlacke nun unterhalb dieser gedachten Linie, was zur Folge hat, dass sie deutlich weniger Fluorid auslaugt. Unklar ist noch, welche mineralische Bindungsform des Fluorids hierdurch begünstigt wird, da das Fluorid aufgrund der niedrigen Feststoffgehalte mit der Röntgenbeugungsanalyse oder anhand von REM-Aufnahmen nicht erfasst werden kann. Die Tatsache, dass es hohe Konzentrationen oberhalb bzw. unterhalb der Linien oder niedrige Konzentrationen im inneren Bereich gibt verdeutlicht, dass die Löslichkeit des Fluorids durch ein Zusammenspiel von mehreren Faktoren bestimmt wird.

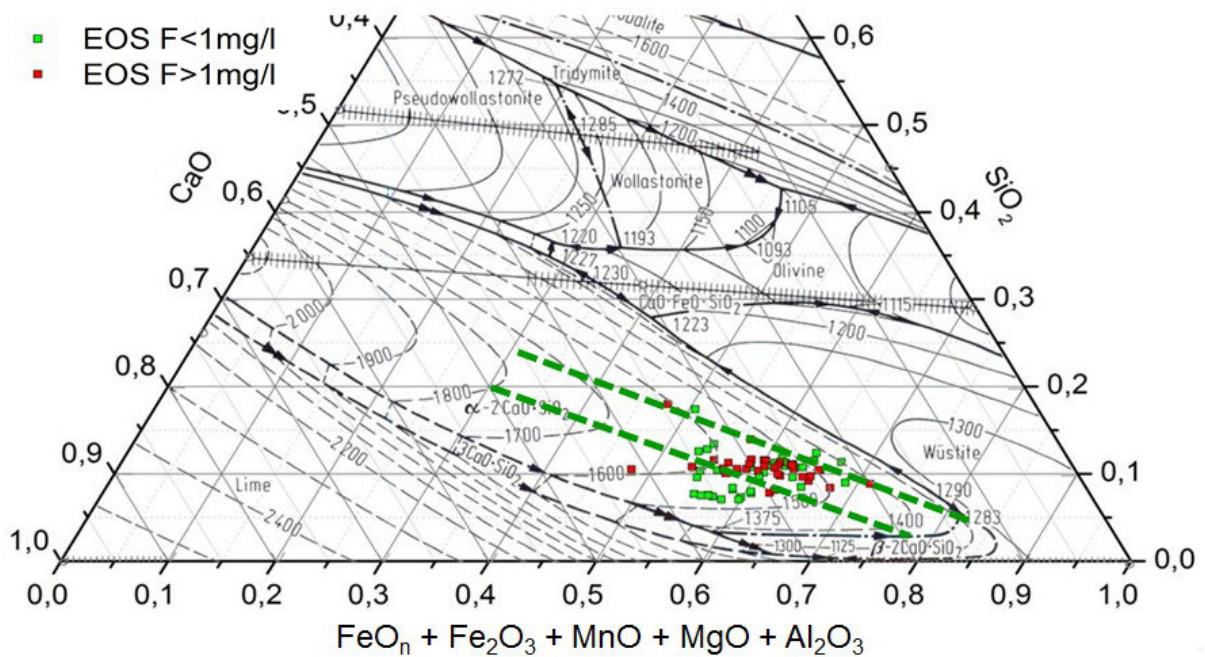


Bild 12: Lage der Elektroofenschlacken im Mehrstoffdiagramm

### 2.2.3 Fluoridauslaugung in Abhängigkeit der mineralischen Bindungsform

Die Auslaugergebnisse (Schüttelversuche, Säulenversuche, pH-Abhängigkeitsverfahren) haben gezeigt, dass neben den Feststoffgehalten noch weitere Parameter, wie z. B. die Mineralogie, einen Einfluss auf die Löslichkeit des Fluorids haben müssen. Für die Sicherstellung eines günstigen Fluoridauslaugverhaltens der Schlacken ist es offensichtlich entscheidend, weitere Einflussfaktoren (Schlackenanalytik, Erstarrungs- und Abkühlbedingungen) zu verstehen und wenn möglich, im Schlackenerzeugungsprozess gezielt zu berücksichtigen. Durch Veränderungen der Abkühlbedingungen oder durch die Zudotierung von Konditionierungsstoffen kann die Mineralogie bzw. die Mineralbildung beeinflusst werden. Dies wurde in Schmelzversuchen für einige Parameter untersucht. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass durch eine Veränderung der Abkühlbedingung, durch eine Zudotierung von Konditionierungsstoffen oder durch eine Veränderung des Sauerstoffpartialdruckes der Schmelze das Endprodukt Elektroofenschlacke beeinflusst werden kann. Auch wenn die Bildung fluoridhaltiger Minerale aufgrund der geringen Feststoffgehalte nicht nachgewiesen werden konnte, so konnte eine Verringerung der löslichen F-Anteile in den EOS in Schüttelversuchen bestimmt werden. Anhand der Schmelzversuche konnte gezeigt werden, dass eine Steuerung der Fluorideinbindung möglich sein könnte, wofür aber jeder variierte Parameter näher untersucht werden müsste. Weitere vertiefende Untersuchungen anhand von umfangreichen Schmelzversuchen waren allerdings im Rahmen dieses Forschungsvorhabens nicht mehr möglich.

### **2.3 Ökologische, technologische und ökonomische Bewertung der Vorhabenergebnisse**

In diesem Forschungsvorhaben wurden umfangreich die Eingangsstoffe in den Elektroöfen untersucht, so dass die hauptsächlichen Fluoridquellen identifiziert werden konnten. Anhand dieser Erkenntnisse wurde versuchsweise auf den Einsatz von RE-Bären verzichtet, so dass sich die Fluoridgehalte in den Elektroöfenschlacken und dem Filterstaub sowie die Fluoridkonzentrationen in den Eluaten verringerten. Dieser Fortschritt konnte auf eine einfache technologische Weise bewerkstelligt werden. Es sind aber noch weitere Untersuchungen nötig, damit die EOS so produziert werden kann, dass diese als SWS-1 gem. EBV-Entwurf eingestuft werden kann.

Durch die Bestimmung der Hauptfluoridquellen wurde es ermöglicht, weiterhin eine interne Kreislaufwirtschaft zu betreiben und auf rezyklierte Schlackenbildner zurückzugreifen. Dies ist sowohl aus ökologischen als auch aus ökonomischen Gründen sinnvoll. Die Verwendung aufbereiteter Schlackenbildner schont nicht nur die natürlichen Ressourcen, sondern sie verringert auch den Einsatz von Primärenergie zum Brennen der Rohstoffe, wie z. B. Kalk.

### **2.4 Darlegung der Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabenergebnisse**

Die Ergebnisse der Untersuchungen wurden projektbegleitend und nach Abschluss den Fachleuten der Mitgliedsfirmen des FEhS-Instituts in den sog. Arbeitskreissitzungen, die zweimal jährlich stattfinden, vorgestellt und diskutiert. Diese Arbeitskreissitzungen können wie ein projektbegleitender Ausschuss angesehen werden. In den Arbeitskreisen sind Mitarbeiter der deutschen Elektrostahlwerke vertreten, so dass die Erkenntnisse direkt in die Unternehmen fließen.

Im Dezember 2016 erfolgte eine Veröffentlichung zu dem Forschungsthema im Report des FEhS-Instituts [LBS16], der online über die Homepage des FEhS-Instituts ([www.fehs.de](http://www.fehs.de)) frei zugänglich ist. Dadurch werden die Ergebnisse und deren Nutzung einer möglichst großen Öffentlichkeit vorgestellt.

## **3 Fazit**

Ziel des Forschungsvorhabens war die Ermittlung von Quellen, durch die Fluorid während des Elektroöfenprozesses in die Ofenschlacke eingetragen wird. Eine Reduzierung dieses Fluorideintrags sollte es ermöglichen, auch zukünftig eine umweltgerechte Verwendung von Elektroöfenschlacken zu sichern.

Die Untersuchung der Einsatzstoffe in den Elektroöfen zeigt, dass die Schlackenanhaftungen an RE-Bären, Filterstaub sowie der eingesetzte Schrott den weitaus größten Anteil an der Fluoridbilanz ausmachen. Als weitere F-Eintragsquellen sind darüber hinaus Kohle sowie Schlackenbildner zu nennen. Dabei wird vom Dolo-Regenerat im Vergleich zu anderen Schlackenbildnern eine etwas höhere Fluoridmenge eingebracht.

Untersuchungen des Herstellungsprozesses von Schlackenbildnern aus gebrauchten Feuerfestreststoffen bei der Firma Mineralwerk Westerwald Horn GmbH zeigten, dass es große Unterschiede bei den Fluoridgehalten der Feuerfestmaterialien unter Betrachtung der Grundtechnologie der Stahlerzeugung sowie ihres Stahlmarkenprogrammes gibt. Dadurch kann nun eine Materialstromlenkung bei der Herstellung des Dolo-Regenerats aufgebaut werden, die es erlaubt, Feuerfestreststoffe mit niedrigen Fluoridgehalten selektiv zu erfassen und den Fluoridgehalt des Dolo-Regenerats deutlich zu senken.

Der Verzicht auf den Einsatz von RE-Bären als Schrottkomponente bewirkt eine deutliche Reduzierung der Fluoridgehalte in der EOS und im Filterstaub. Die Verringerung der Fluoridgehalte im Feststoff der EOS führte zwar zu einer niedrigeren F-Auslaugung, eine sichere Einstufung in SWS-1 gemäß EBV-Entwurf ist bisher jedoch noch nicht gewährleistet.

Es wird angenommen, dass es einen Zusammenhang zwischen der mineralischen Bindungsform des Fluorids und der Löslichkeit gibt. Aufgrund der geringen Fluoridgehalte konnten diese Bindungsformen in bisherigen Untersuchungen allerdings noch nicht bestimmt werden.

Es wurden Schmelzversuche durchgeführt, die erstmals den Fokus auf die Bindung sowie die Löslichkeit von Fluorid in EOS hatten. Die Ergebnisse dieser Versuche liefern erste Hinweise, dass eine Beeinflussung der Fluoridauslaugung anhand von veränderten Abkühlbedingungen, Zudotieren von Konditionierungsstoffen oder durch Variieren des Sauerstoffpartialdruckes möglich ist. Inwiefern sich hier die Bindungsform des Fluorids ändert, konnte aber noch nicht bestimmt werden und erfordert weitere Untersuchungen.

## Literaturverzeichnis

- [Bun15] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.): Verordnung zur Festlegung von Anforderungen für das Einbringen oder das Einleiten von Stoffen in das Grundwasser, an den Einbau von Ersatzstoffen und für die Verwendung von Boden und bodenähnlichem Material - Entwurf Juli 2015
- [CEN06] CEN/TS 14997: 2006: Characterization of waste – Leaching behaviour tests – Influence of pH on leaching with continuous pH-control  
DIN CEN/TS 14997:2007: CEN/TC 292 Charakterisierung von Abfällen – Untersuchung des Auslaugungsverhaltens - Einfluss des pH-Wertes auf die Auslaugung bei kontinuierlicher pH-Wert-Kontrolle
- [DIN09a] DIN 19528 (2009): Elution von Feststoffen – Perkolationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen
- [DIN09b] DIN 19529 (2009): Elution von Feststoffen - Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg
- [IS02] Inoue, R.; Suito, H. (2002): Fluorine-containing Mineral Phases in Ironmaking and Steelmaking Slags and Their Solubilities in Aqueous Solution. ISIJ International 42, 785-793
- [Jel94] Jellinghaus M. (1994): Stahlerzeugung im Lichtbogenofen. 3. Auflage, Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf
- [Juh00] Juhart, M. (2000): Schaumslaggen der Elektrostahlerzeugung und der Sekundärmetallurgie. Dr.-Ing.-Diss., TU Clausthal
- [LBS16] Leson, M.; Bialucha, R.; Sokol, A.; Mieck, B.: Identifizierung von Fluorid-Eintragsquellen in den Elektroofenprozess und Maßnahmen zur Reduzierung der F-Auslaugung von Elektroofenschlacken. Report des FEhS – Instituts für Baustoff-Forschung e.V. 24 (2016) Nr. 2, S. 8-12
- [LKJ10] Lee, H., Kwon S., Jang S. (2010): Effects of PO<sub>2</sub> at Flux State on the Fluorine Dissolution from Synthetic Steelmaking Slag in Aqueous Solution. ISIJ International 50, 174-180
- [TP04] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen (Hrsg.): Technische Lieferbedingungen für Gesteinskörnungen im Straßenbau TL Gestein-StB, Ausgabe 2004/ Fassung 2007
- [TP08] Technische Prüfvorschriften für Gesteinskörnungen im Straßenbau TP Gestein-StB Teil 7.1.1 Modifiziertes DEV-S4-Verfahren, Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen, Köln, Ausgabe 2008
- [VDE95] Verein Deutscher Eisenhüttenleute (Hrsg.): Slag Atlas. Düsseldorf 1995



---

# Anhang

## Inhalt

<b>A 1 Röntgenphasendiagramme der Einsatzstoffe .....</b>	<b>42</b>
<b>A 2 Bilanzrechnung Eingangsstoffe .....</b>	<b>70</b>
<b>A 3 Fluorideintrag EOS .....</b>	<b>71</b>
<b>A 4 Feststoffgehalte EOS 1-16.....</b>	<b>72</b>
<b>A 5 Röntgendiagramme EOS 1-16.....</b>	<b>73</b>
<b>A 6 Ergebnisse der Schüttelversuche (DIN 19529) .....</b>	<b>89</b>
<b>A 7 Korngrößenverteilung der EOS 1 bis 16 .....</b>	<b>91</b>
<b>A 8 REM-Untersuchungen .....</b>	<b>92</b>
<b>A 9 Ergebnisse der Säulenversuche (DIN 19528) .....</b>	<b>93</b>
<b>A 10 Ergebnisse des pH-Abhängigkeitsverfahren.....</b>	<b>96</b>
<b>A 11 Ergebnisse der Schmelzversuche .....</b>	<b>99</b>
<b>A 12 Ergebnisse der Betriebsversuche .....</b>	<b>115</b>

## A 1 Röntgenphasendiagramme der Einsatzstoffe

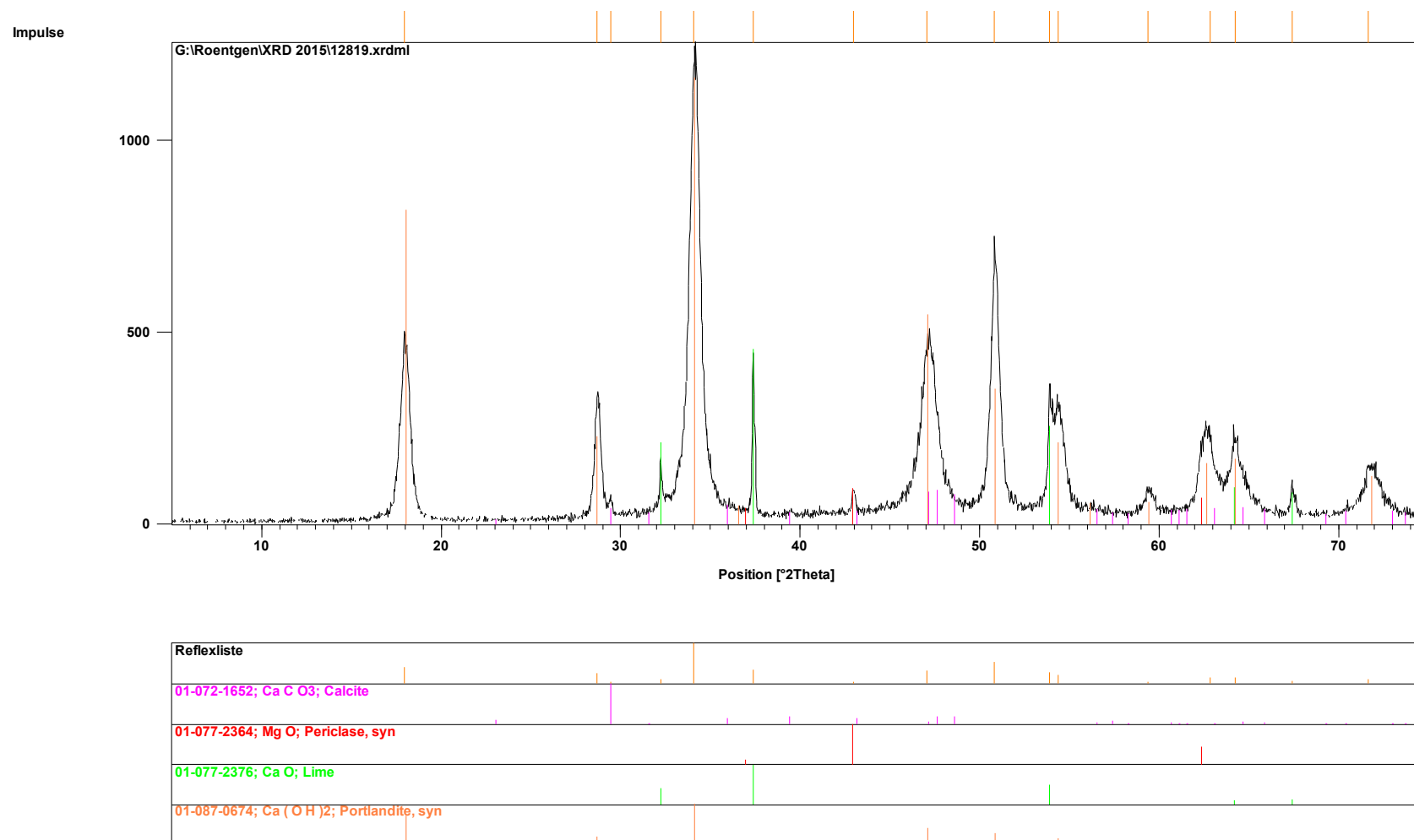
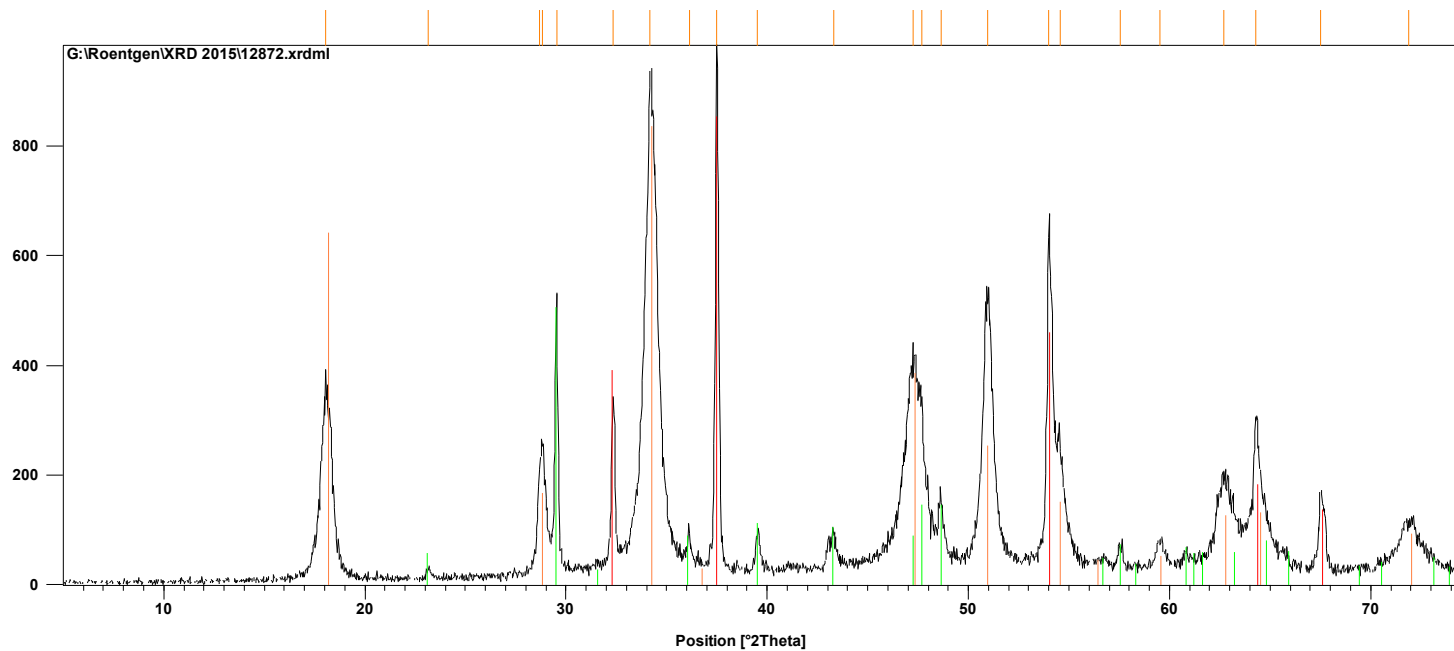


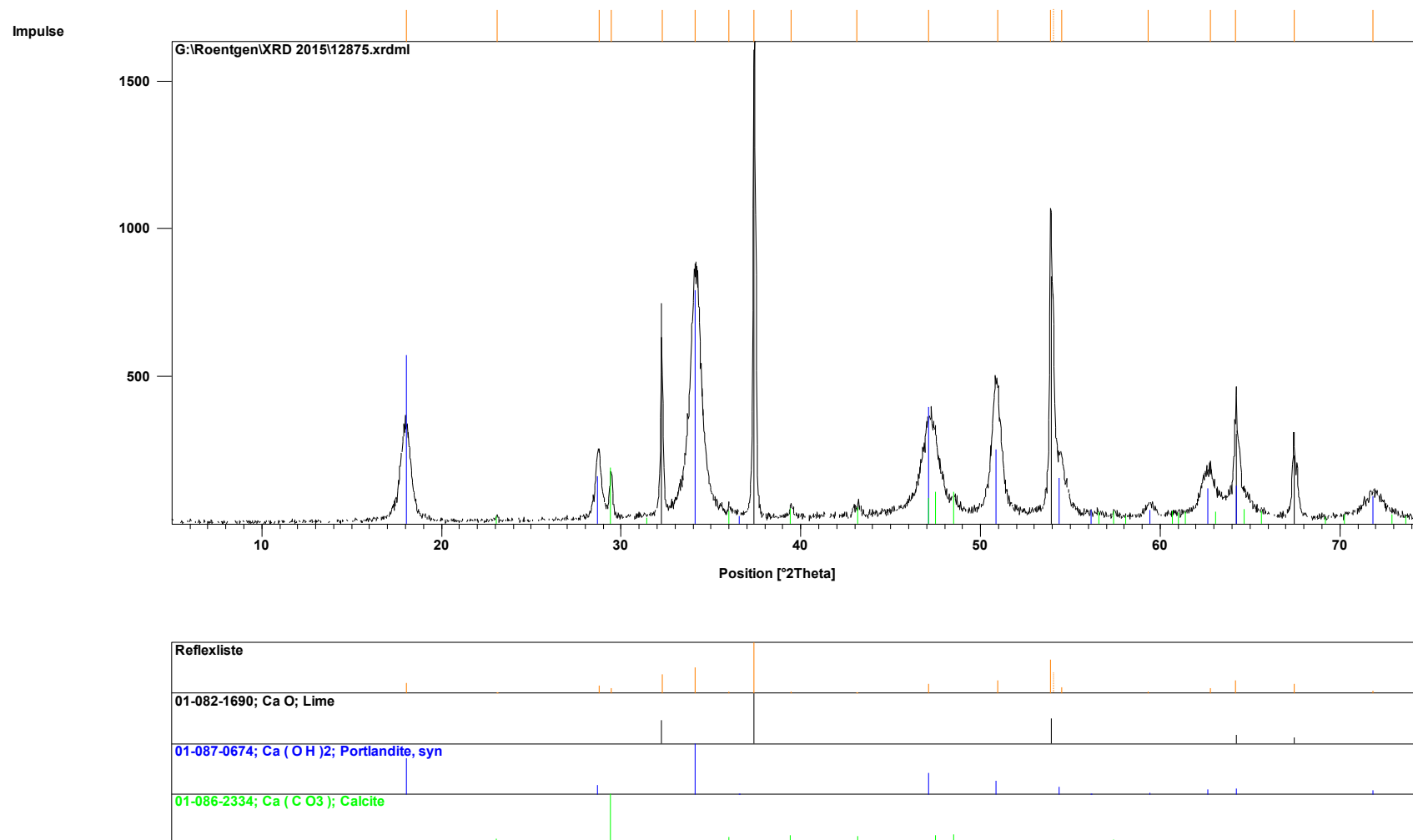
Bild A1.1: Röntgenphasendiagramm Branntkalk (1. Probenahmetermin)

Impulse



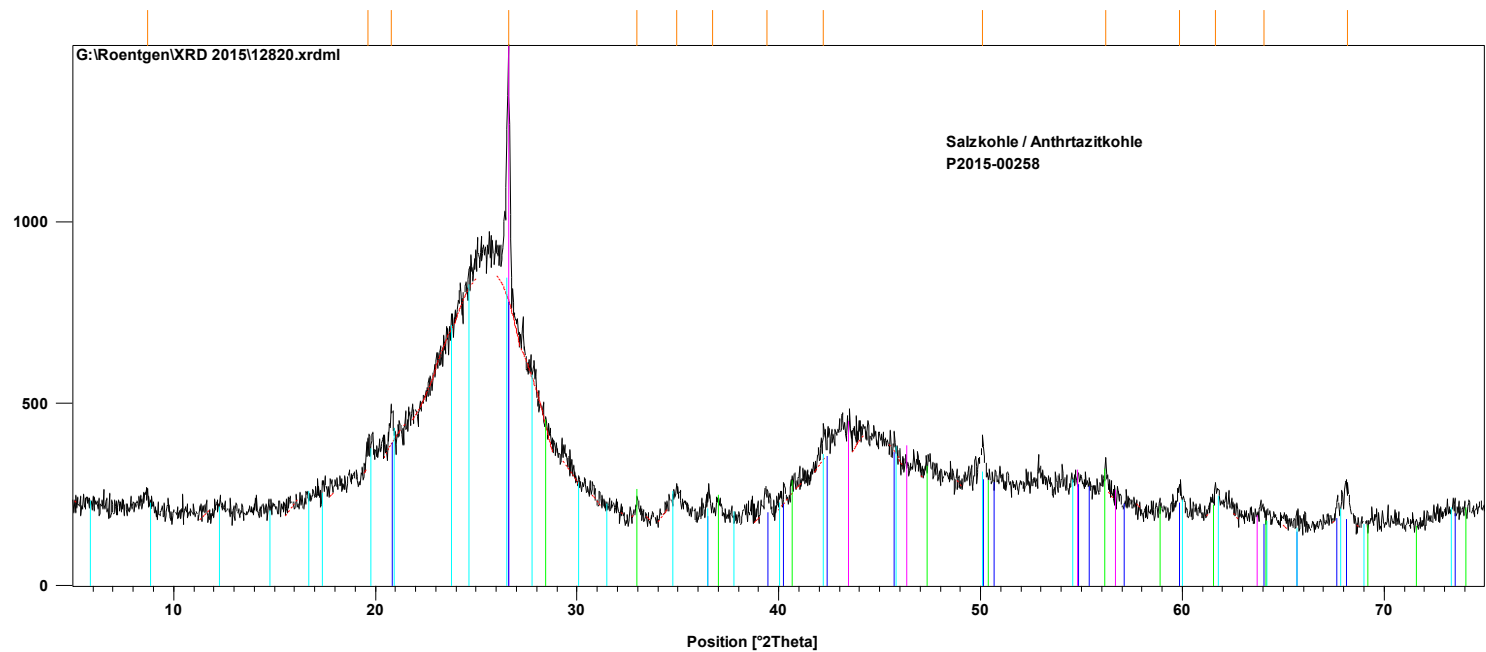
Reflexliste
01-072-0156; Ca (OH)2; Portlandite, syn
01-082-1691; Ca O; Lime
01-089-1304; (Mg0.03 Ca0.97) (CO3); Magnesium calcite, syn

Bild A1.2: Röntgenphasendiagramm Branntkalk (2. Probenahmetermin)



**Bild A1.3:** Röntgenphasendiagramm Branntkalk (3. Probenahmetermin)

Impulse



Reflexliste
00-026-1079; C; Graphite-3\TRIG, syn
01-085-0457; Si O2; Quartz low
00-003-0413; Si O2 - Al2 O3 - Na - O H; Flusston
01-071-0053; Fe S2; Pyrite

Bild A1.4: Röntgenphasendiagramm Satzkoehle (1. Probenahmetermin)

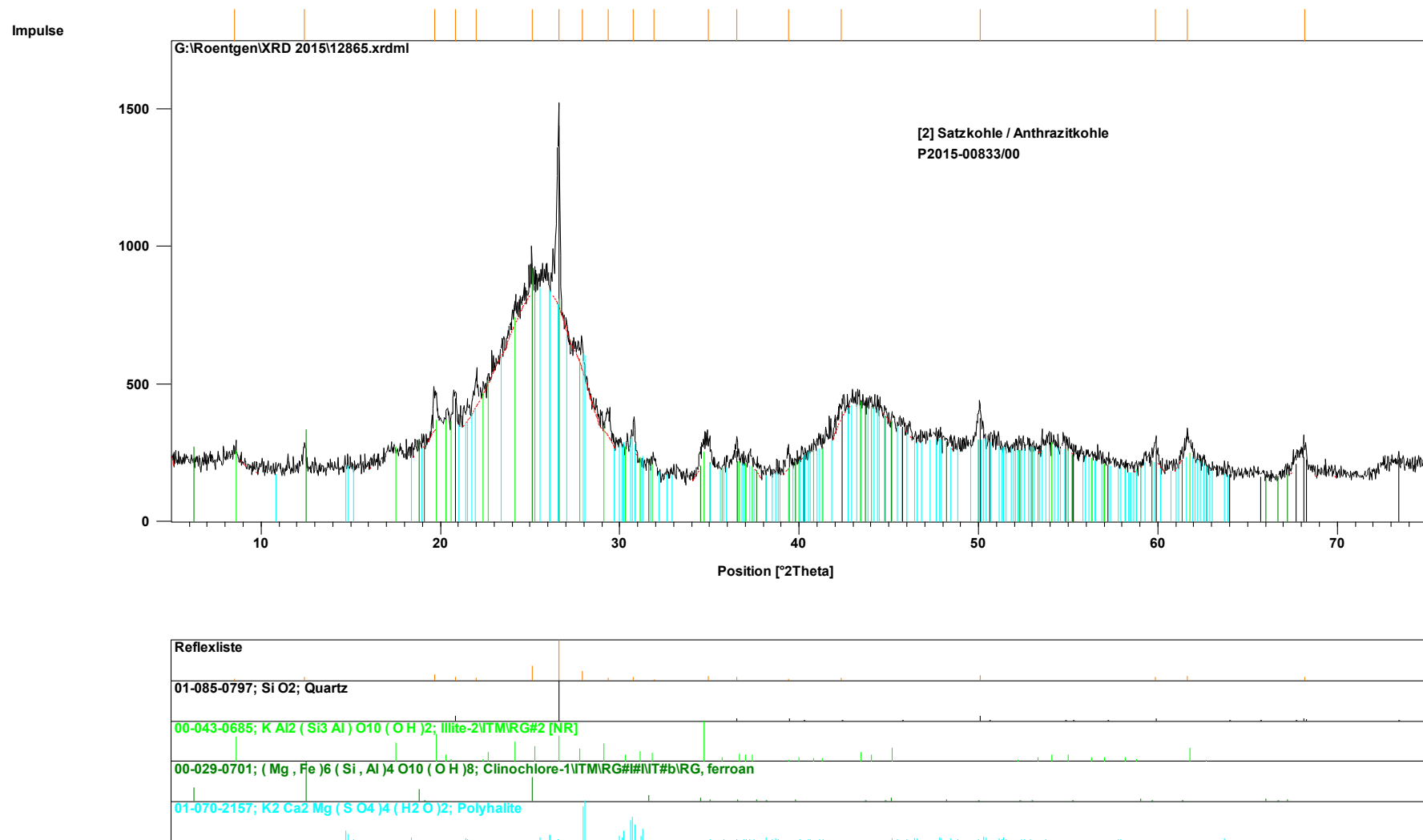


Bild A1.5: Röntgenphasendiagramm Satzkohle (2. Probenahmetermin)

Impulse

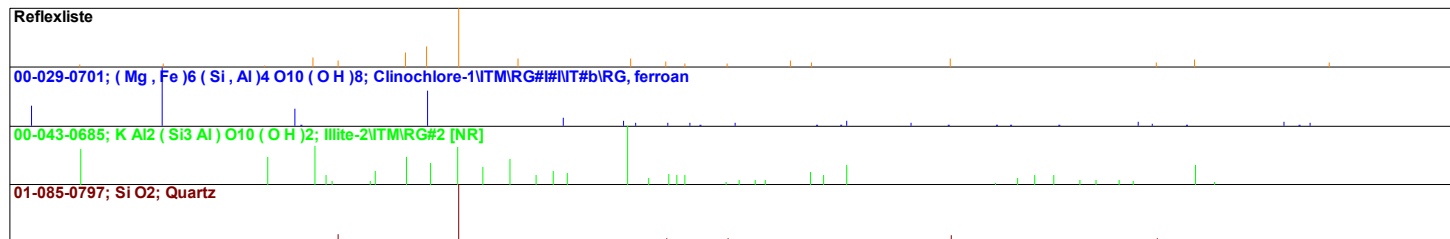
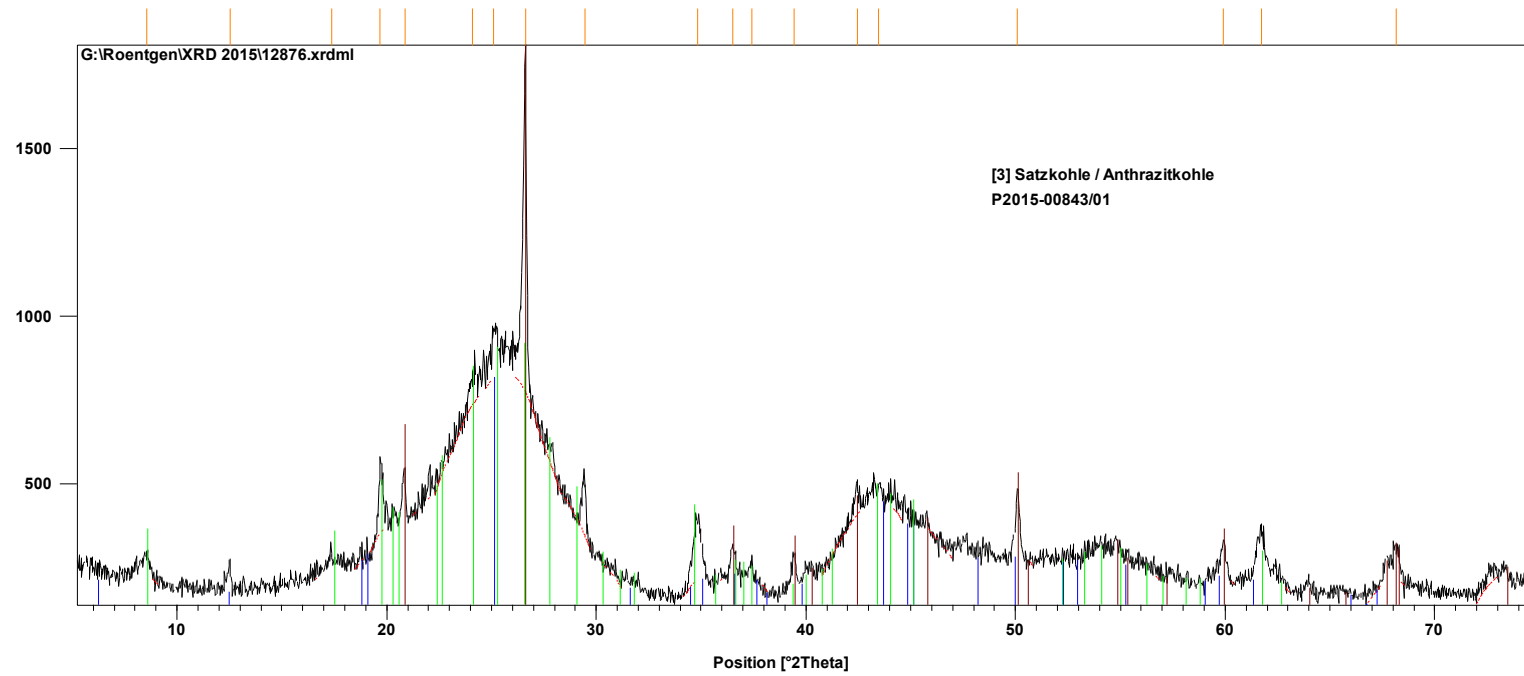
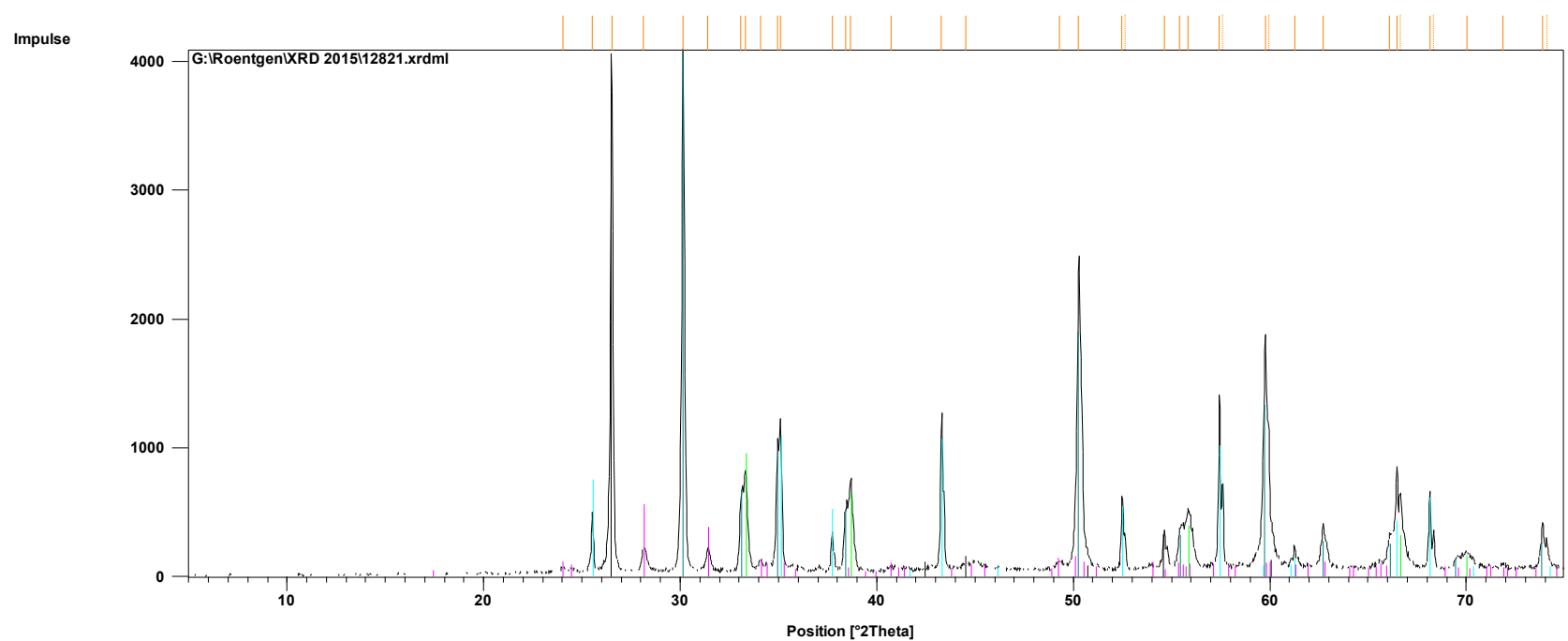


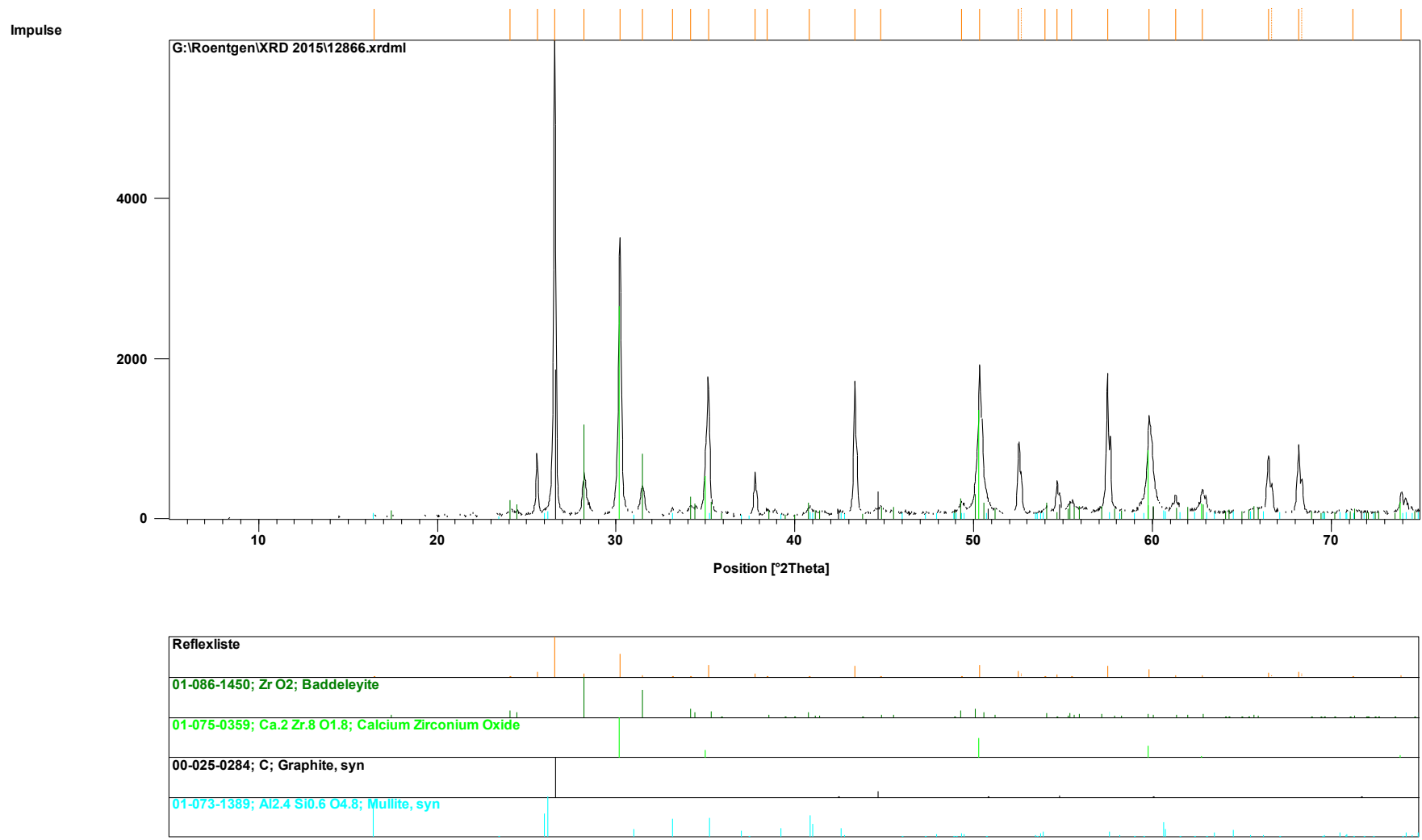
Bild A1.6: Röntgenphasendiagramm Satzkohle (3. Probenahmetermin)



Reflexliste
01-071-1123; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Corundum
00-012-0212; C; Graphite
01-088-2390; ZrO <sub>2</sub> ; Baddeleyite, syn
01-077-2285; Zr <sub>0.866</sub> Ca <sub>0.134</sub> O <sub>1.7</sub> ; Zirconium Calcium Oxide
01-089-5001; ZrB; Zirconium Boron
01-089-4054; ZrC; Zirconium Carbide

Bild A1.7: Röntgenphasendiagramm Schlackenbildner A (1. Probenahmetermin)





**Bild A1.8:** Röntgenphasendiagramm Anhaftungen Schlackenbildner A (2. Probenahmetermin)

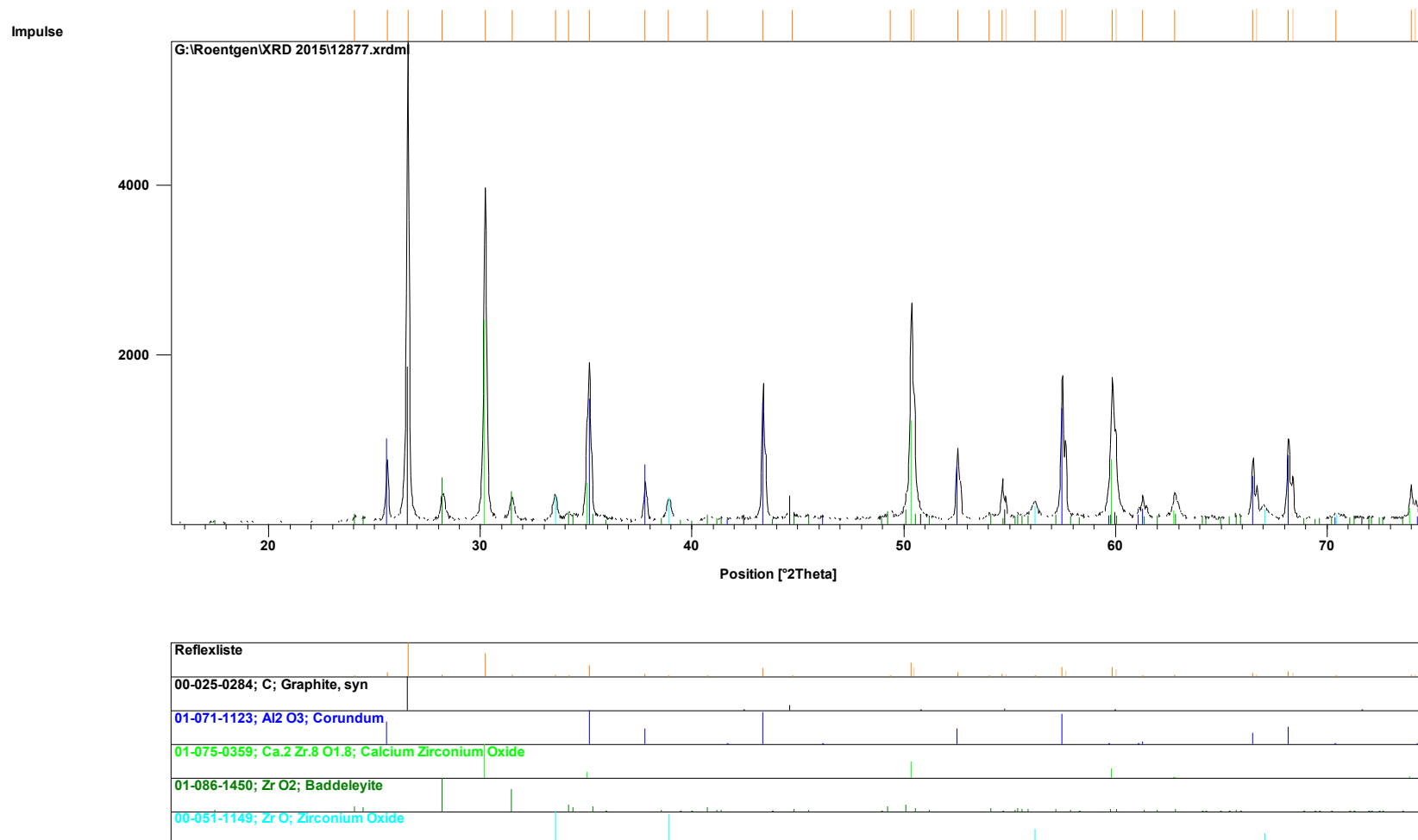
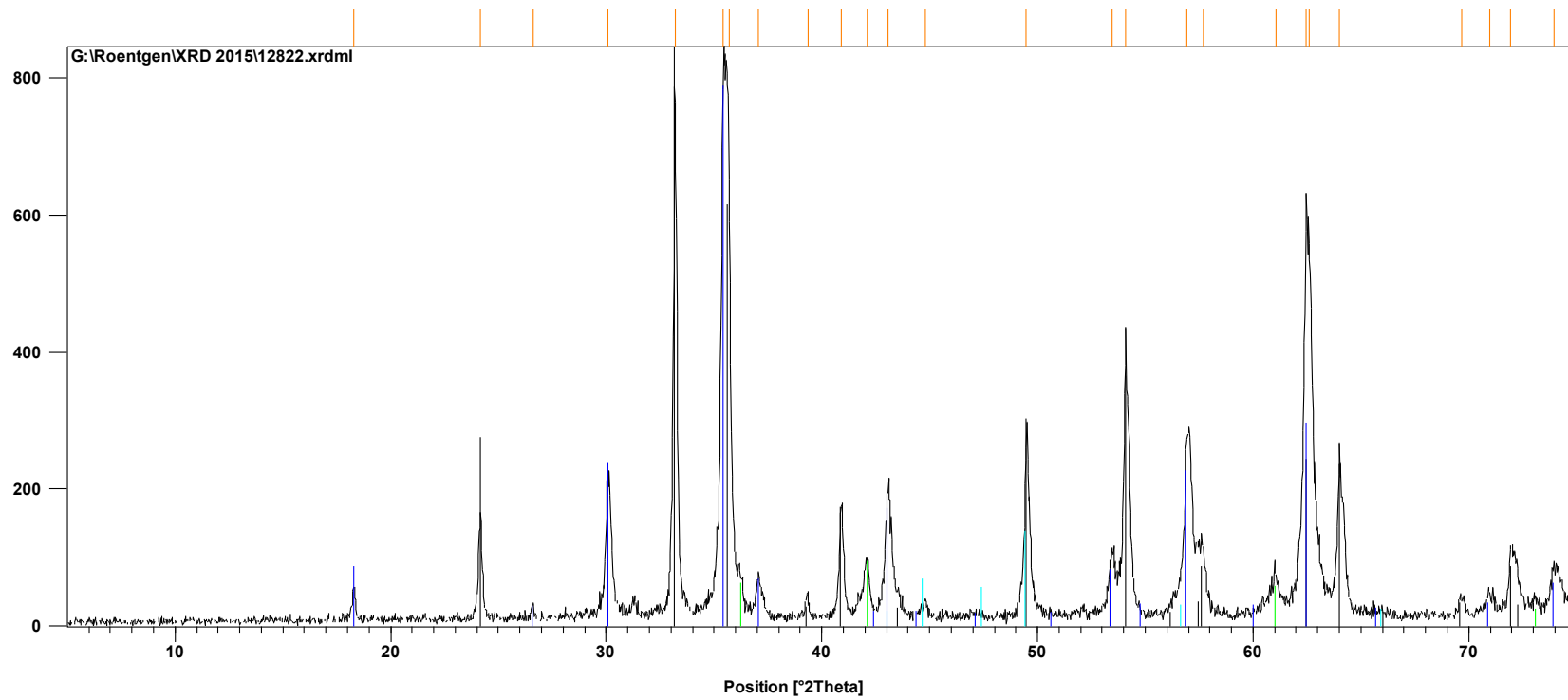


Bild A1.9: Röntgenphasendiagramm Anhaftungen Schlackenbildner A (3. Probenahmetermin)

Impulse



Reflexliste
01-087-1164; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Hematite
01-086-1360; Fe <sub>2.945</sub> O <sub>4</sub> ; Magnetite
01-074-1882; Fe <sub>9630</sub> O; WPIstite, syn
00-013-0148; C; Graphite
00-050-1275; Fe; Iron

Bild A1.10: Röntgenphasendiagramm Zunder (1. Probenahmetermin)

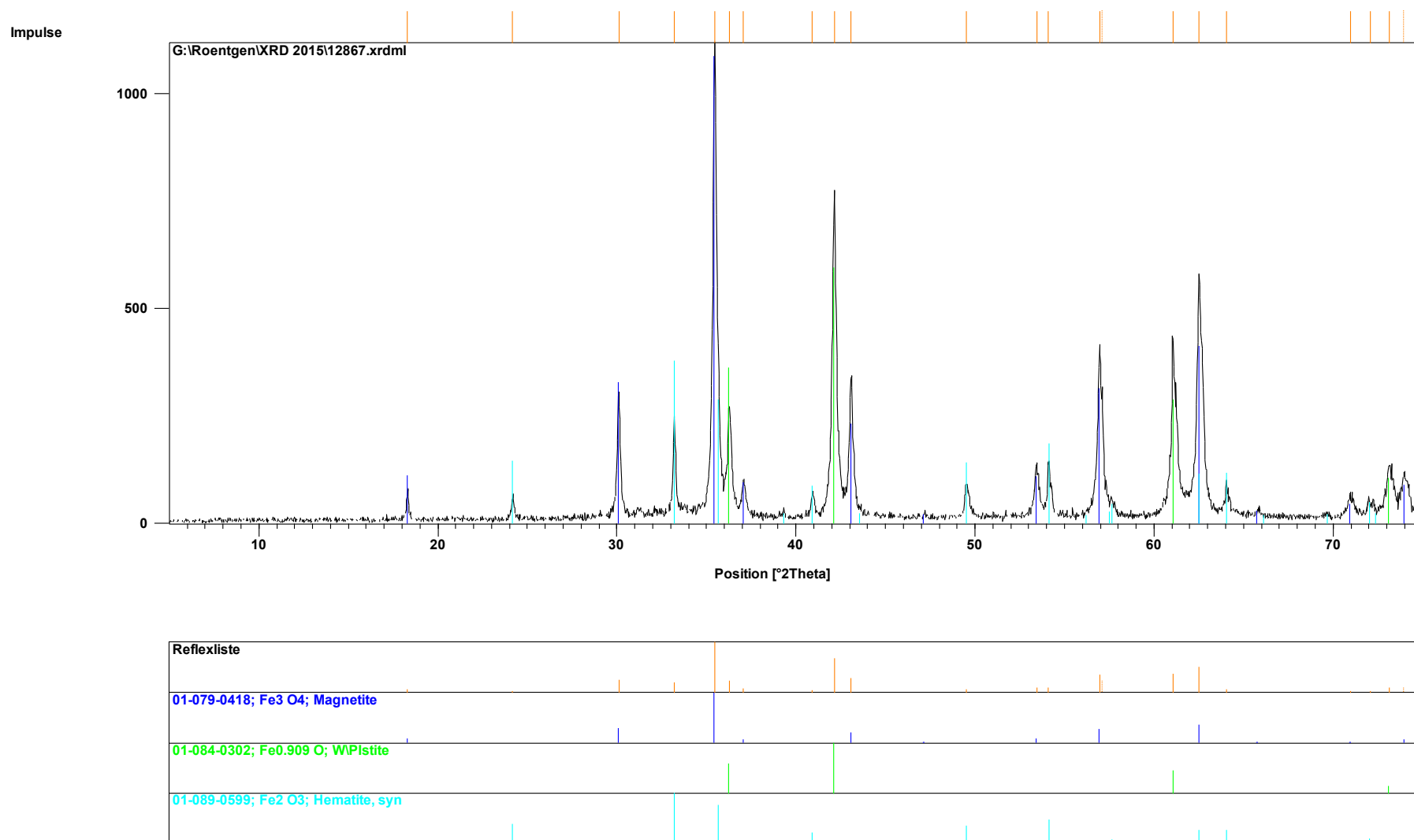


Bild A1.11: Röntgenphasendiagramm Zunder (2. Probenahmetermin)

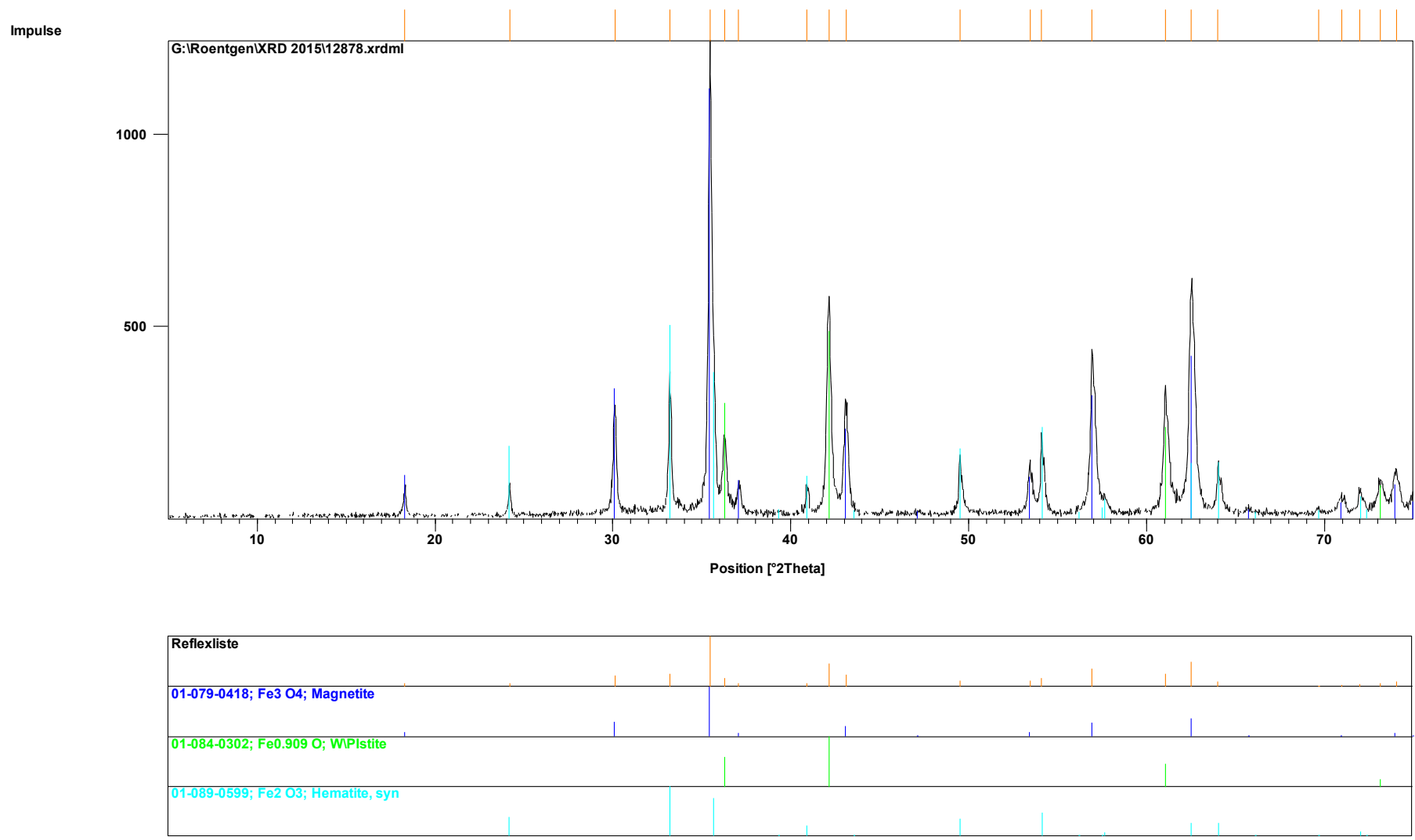
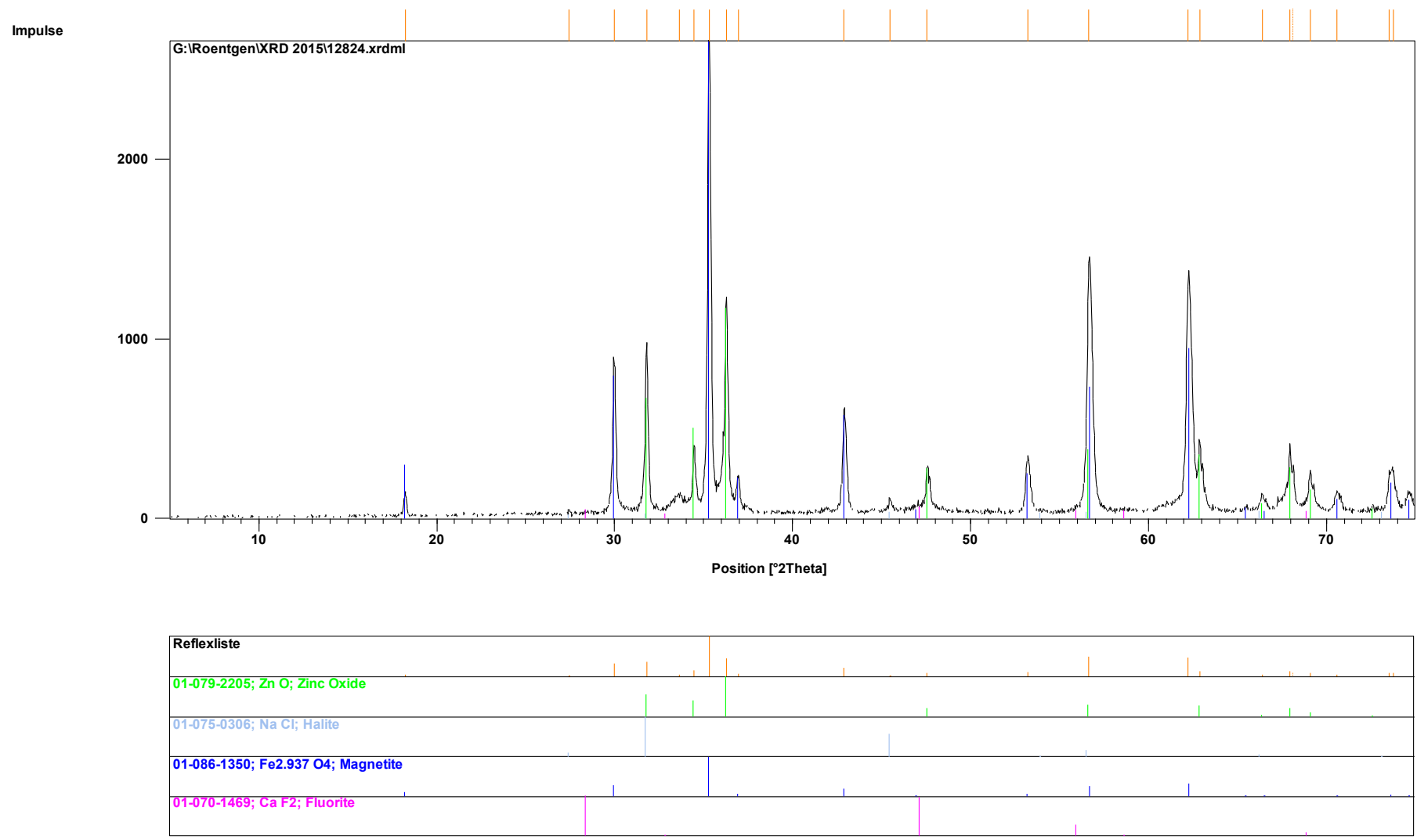
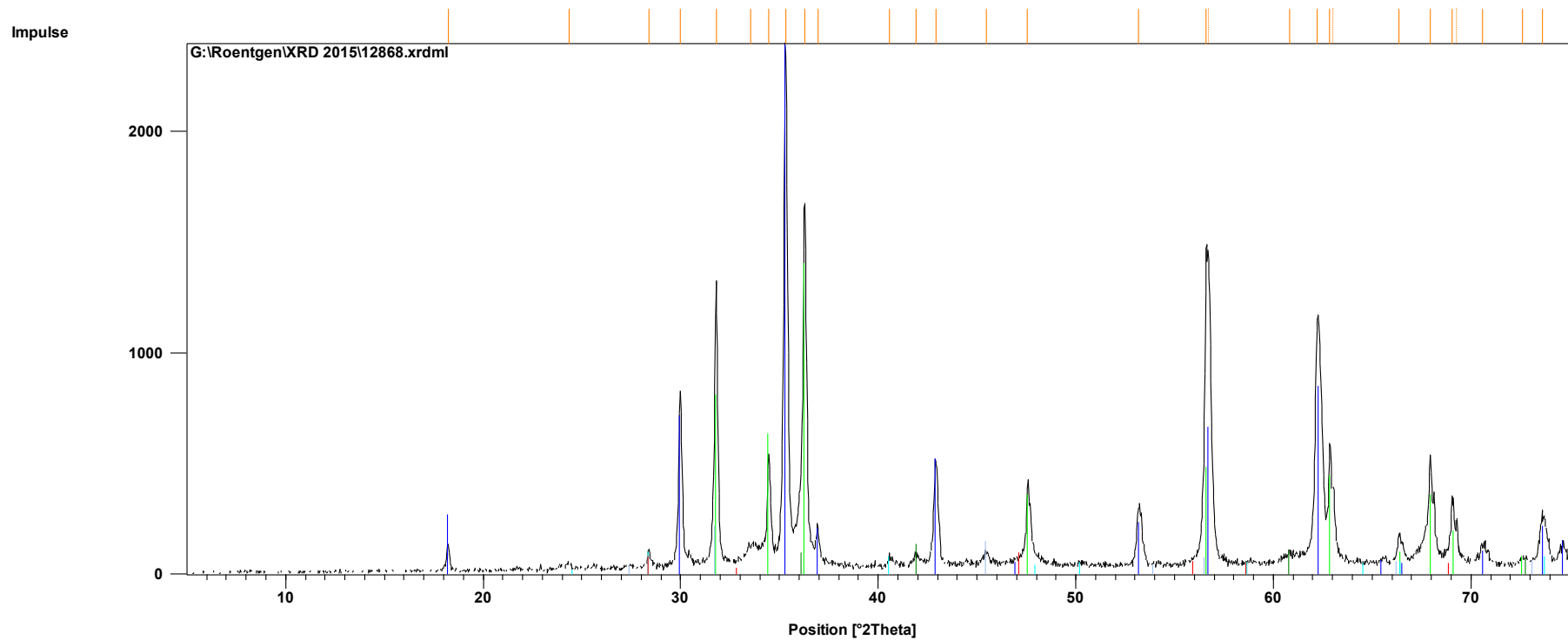


Bild A1.12: Röntgenphasendiagramm Zunder (3. Probenahmetermin)



**Bild A1.13:** Röntgenphasendiagramm Filterstaub A (1. Probenahmetermin)



Reflexliste
01-086-1350; Fe <sub>2</sub> 937 O <sub>4</sub> ; Magnetite
00-036-1451; Zn O; chinese white
01-089-0686; Fe <sub>0.925</sub> O; Wuestite, syn
01-075-0306; Na Cl; Halite
01-075-0296; K Cl; Sylvine, syn
01-070-1469; Ca F <sub>2</sub> ; Fluorite

Bild A1.14: Röntgenphasendiagramm Filterstaub A (2. Probenahmetermin)

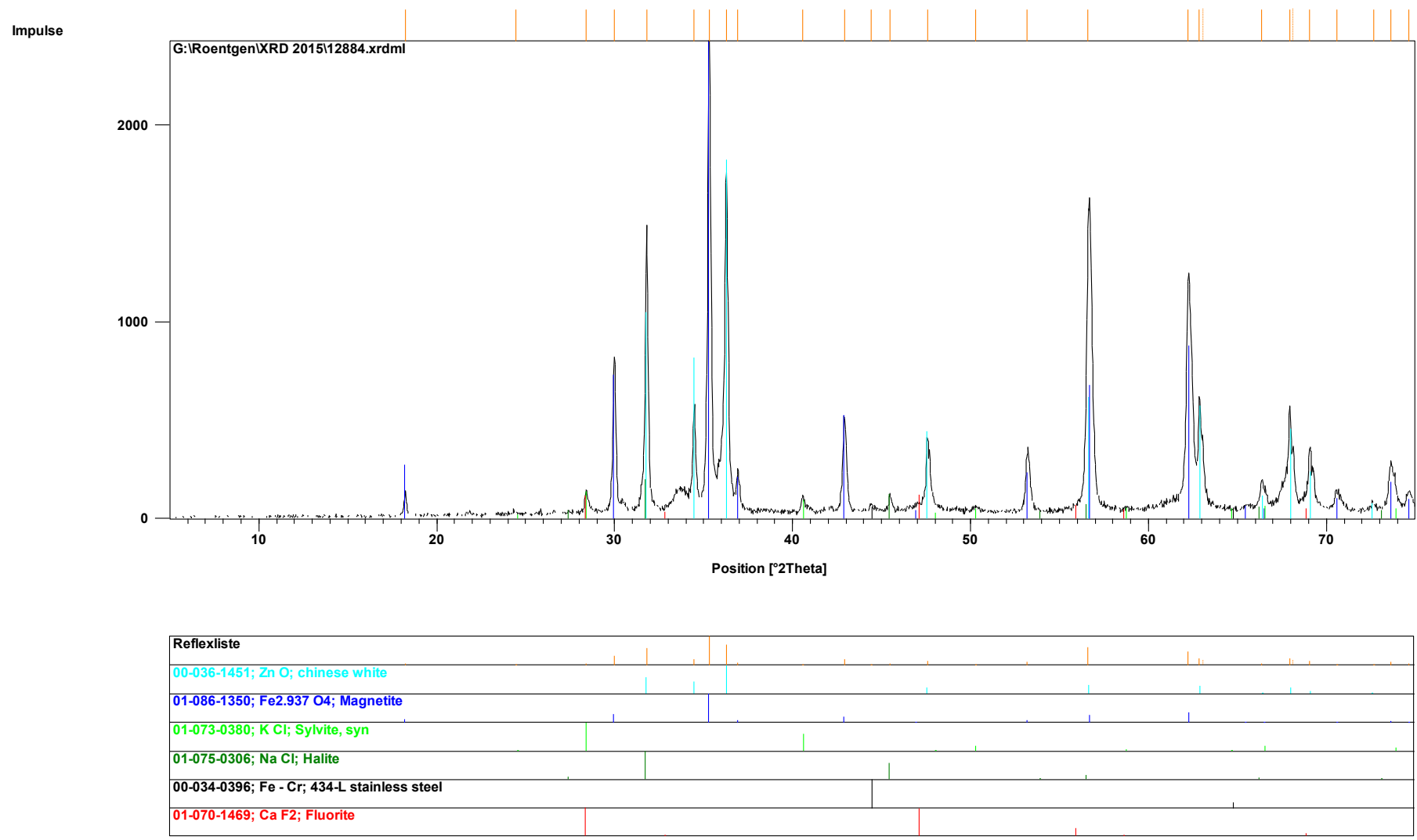
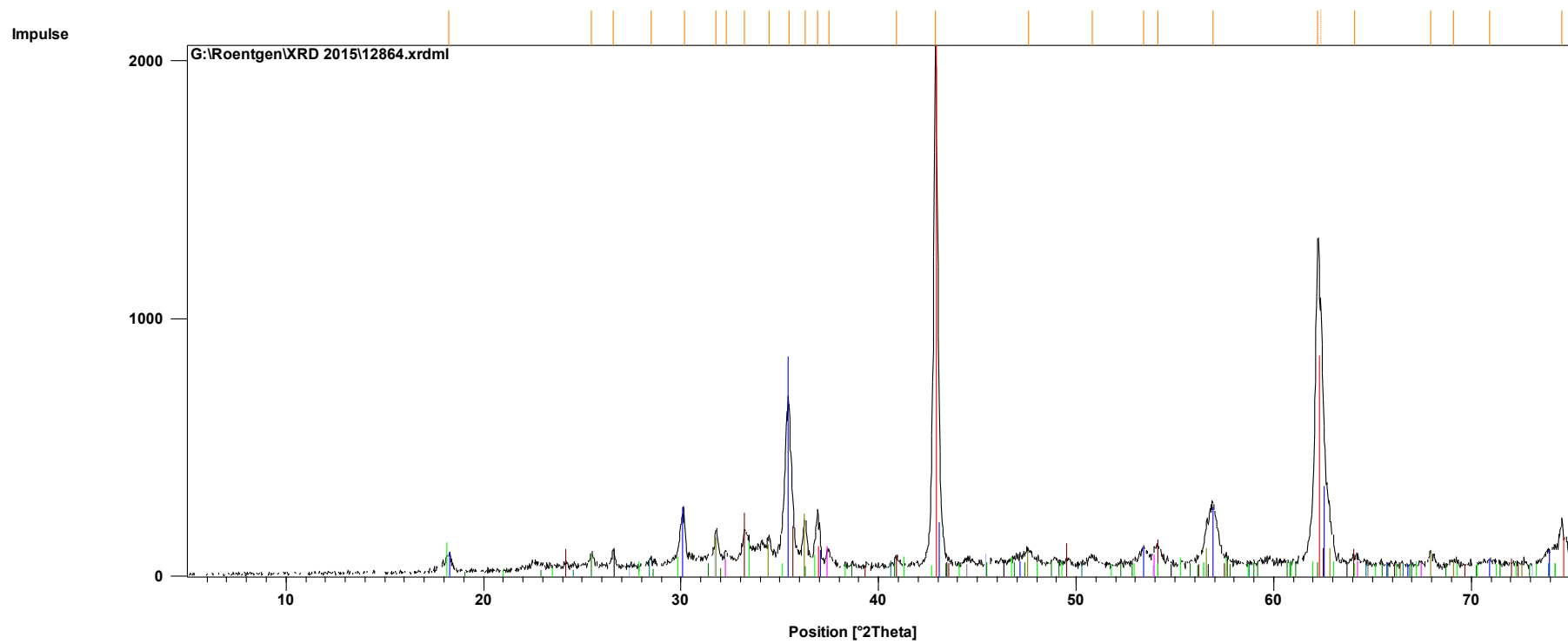


Bild A1.15: Röntgenphasendiagramm Filterstaub A (3. Probenahmetermin)





Reflexliste
01-075-1372; Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; Magnetite
00-036-1451; Zn O; chinese white
01-089-0599; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Hematite, syn
00-045-0946; Mg O; Periclase, syn
00-026-1079; C; Graphite-3\TR\RG, syn
01-073-0380; K Cl; Sylvite, syn
00-034-0396; Fe - Cr; 434-L stainless steel
01-075-0306; Na Cl; Halite
01-078-0649; Ca O; Lime
01-072-0503; Ca (S O <sub>4</sub> ); Anhydrite
01-074-2116; Ca <sub>12.24</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>32</sub> F <sub>1.98</sub> ; Calcium Aluminum Oxide Fluoride

Bild A1.16: Röntgenphasendiagramm Filterstaub B (1. Probenahmetermin)

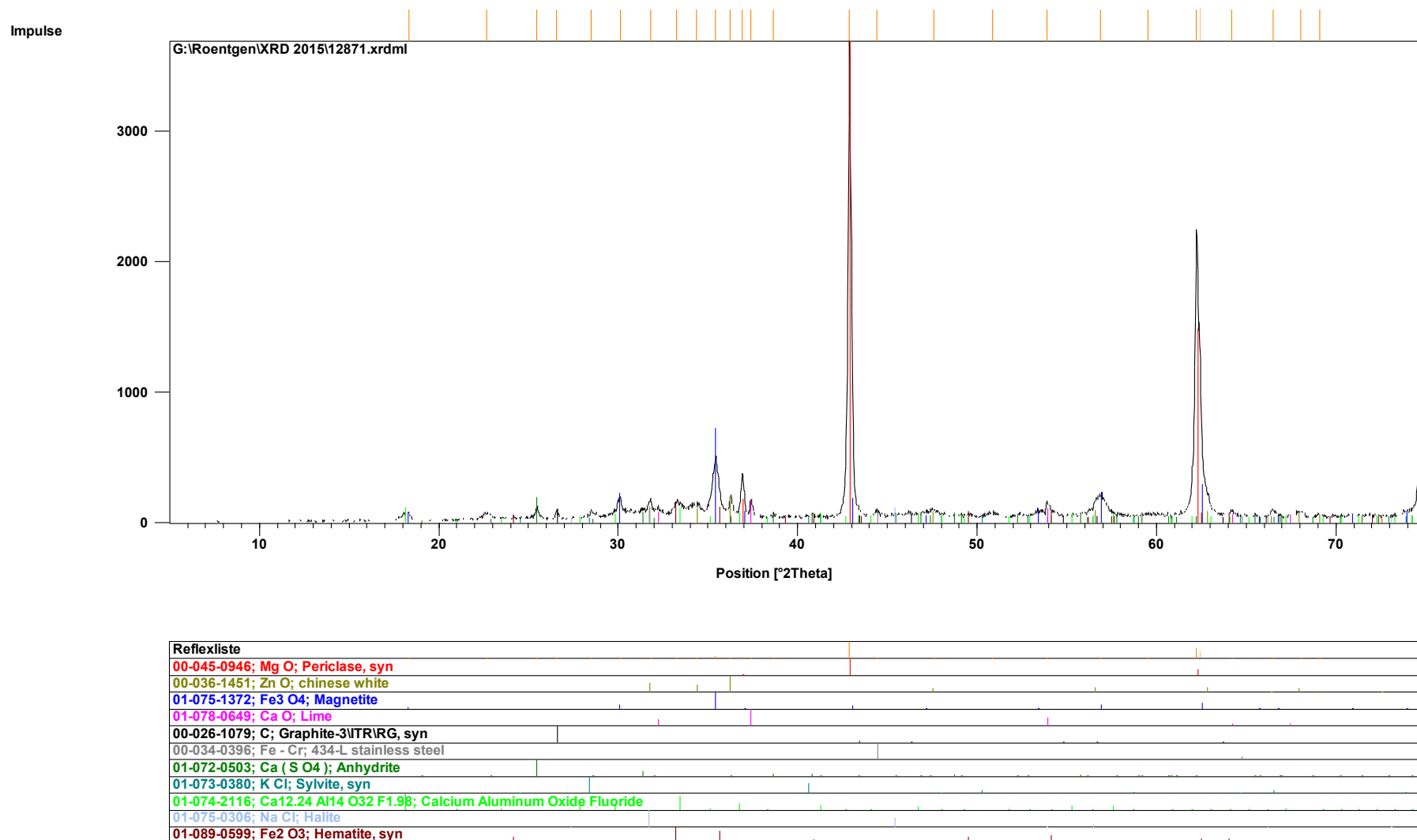
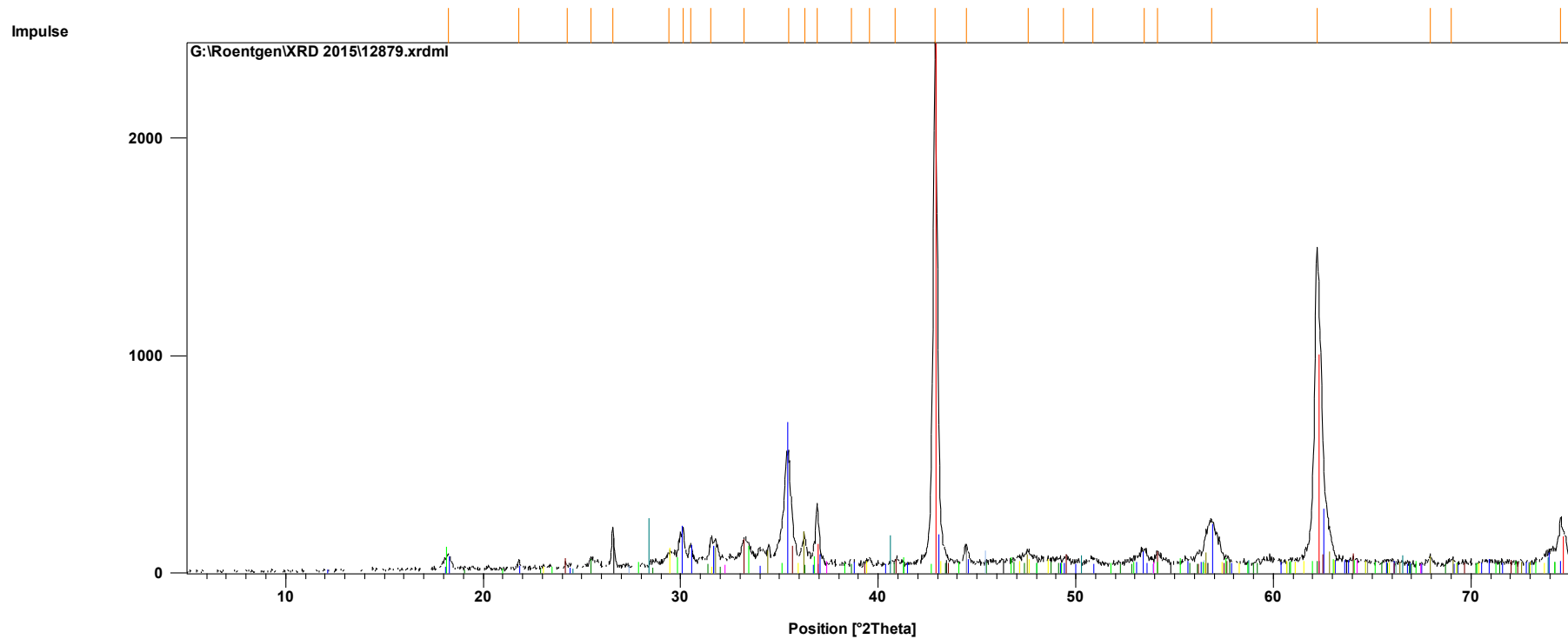


Bild A1.17: Röntgenphasendiagramm Filterstaub B (2. Probenahmetermin)



Reflexliste
01-074-1742; Na K3 ( S O4 )2; Aiphthalite
01-075-1372; Fe3 O4; Magnetite
00-036-1451; Zn O; chinese white
01-089-0599; Fe2 O3; Hematite, syn
01-072-0503; Ca ( S O4 ); Anhydrite
00-026-1079; C; Graphite-3\TR\RG, syn
00-034-0396; Fe - Cr; 434-L stainless steel
00-045-0946; Mg O; Periclase, syn
01-073-0380; K Cl; Sylvite, syn
01-074-2116; Ca12.24 Al14 O32 F1.98; Calcium Aluminum Oxide Fluoride
01-075-0306; Na Cl; Halite
01-078-0649; Ca O; Lime
01-072-1652; Ca C O3; Calcite

Bild A1.18: Röntgenphasendiagramm Filterstaub B (3. Probenahmetermin)

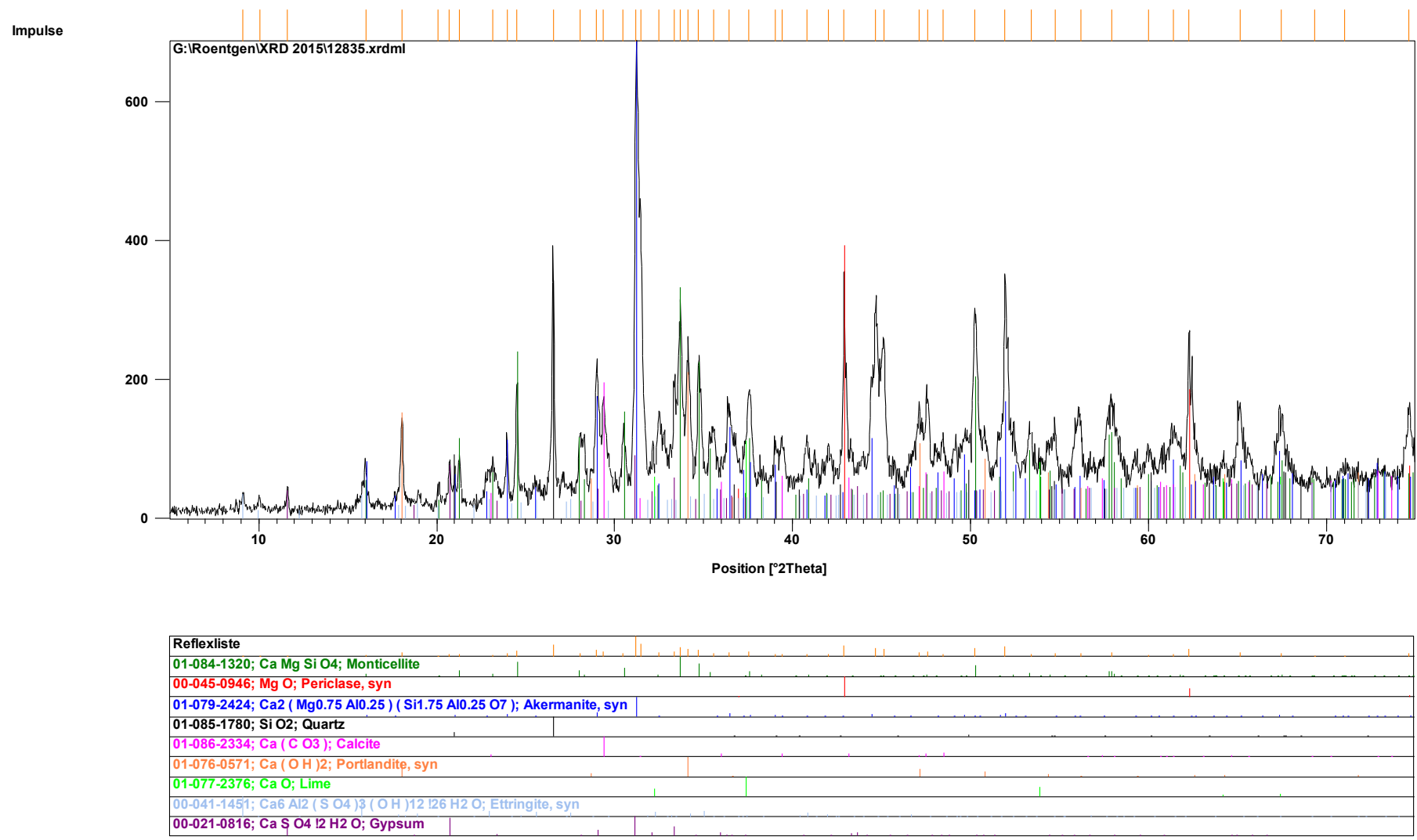
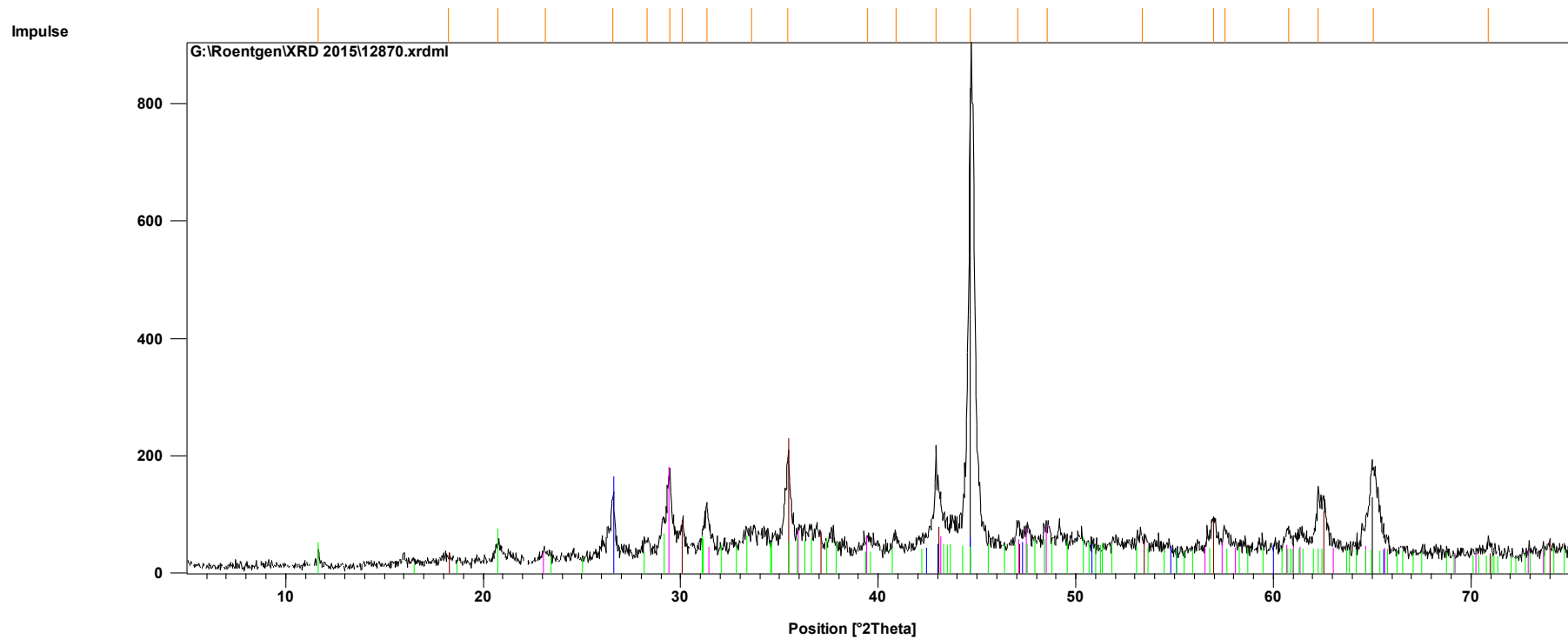


Bild A1.19: Röntgenphasendiagramm Schlackenanhaftungen RE-Bären (1. Probenahmetermin)



Reflexliste
01-087-0721; Fe; Iron
01-086-1344; Fe <sub>2</sub> 946 O <sub>4</sub> ; Magnetite
01-083-1762; Ca ( C O <sub>3</sub> ); Calcite
00-026-1080; C; Carbon
01-074-1905; Ca ( S O <sub>4</sub> ) ( H <sub>2</sub> O ) <sub>2</sub> ; Gypsum

Bild A1.20: Röntgenphasendiagramm Schlackenanhafungen RE-Bären (2. Probenahmetermin)

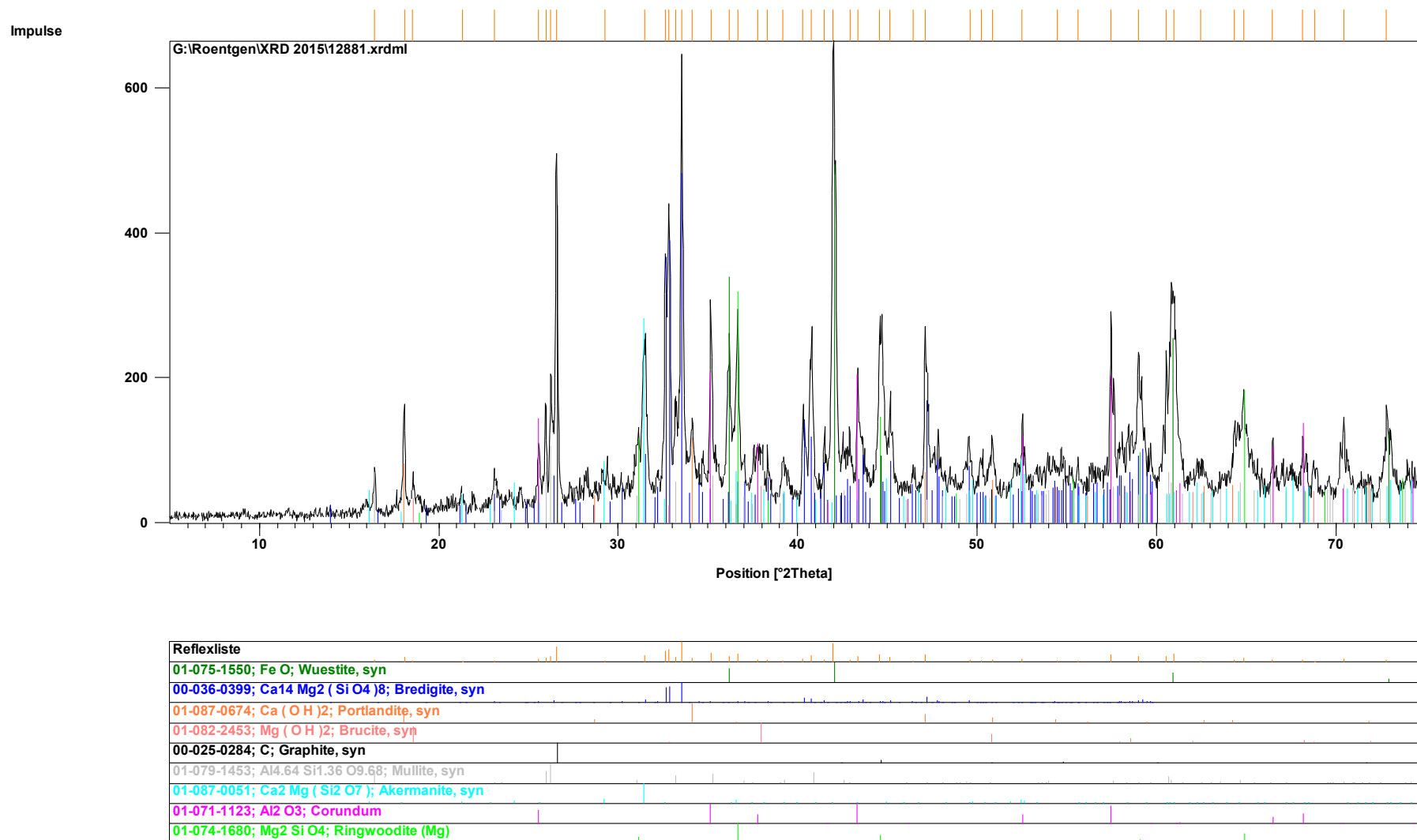
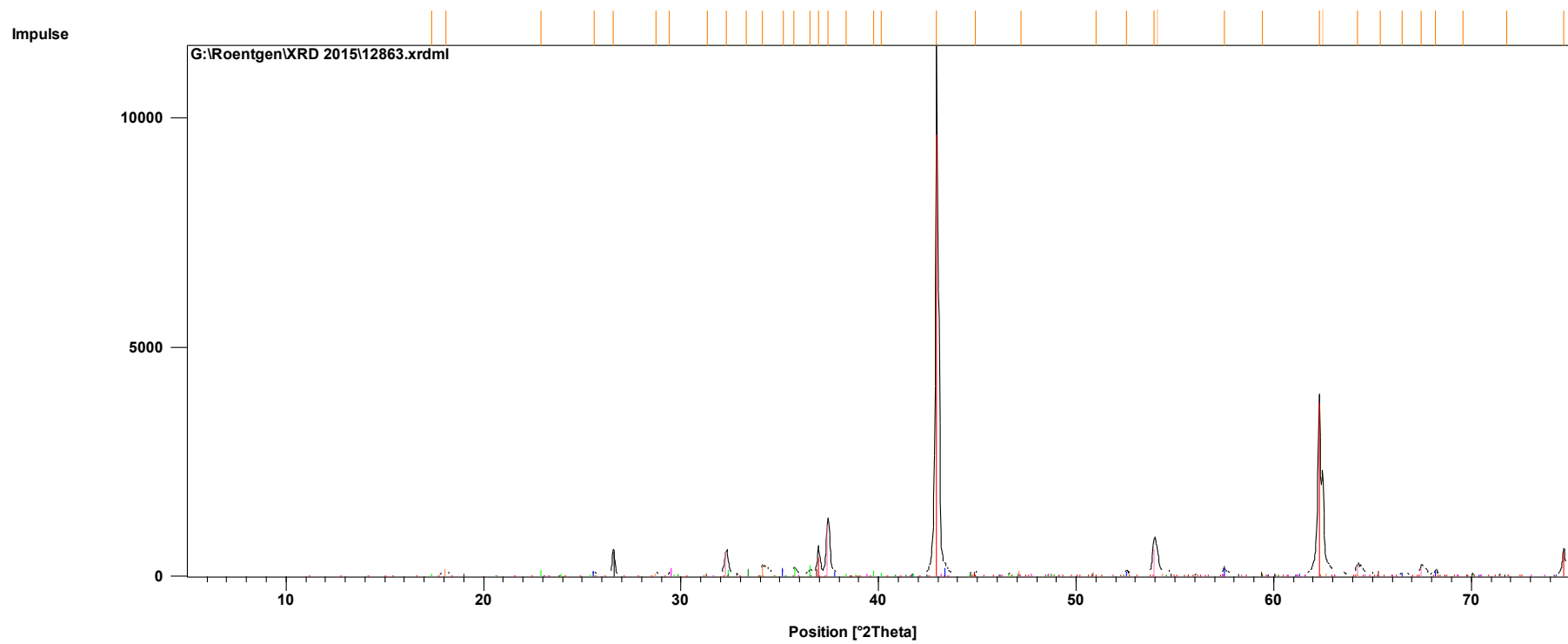
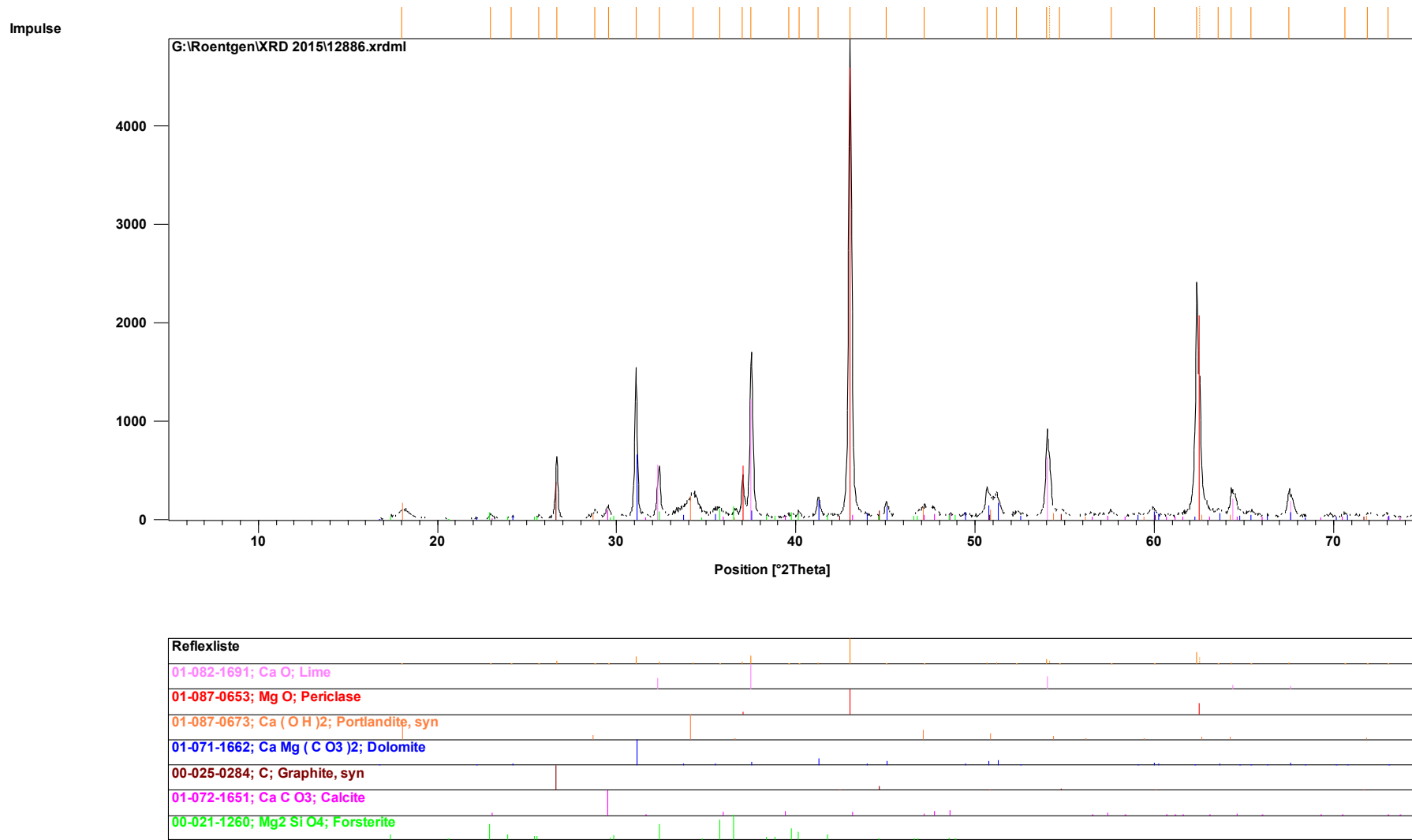


Bild A1.21: Röntgenphasendiagramm Schlackenanhaftungen RE-Bären (3. Probenahmetermin)



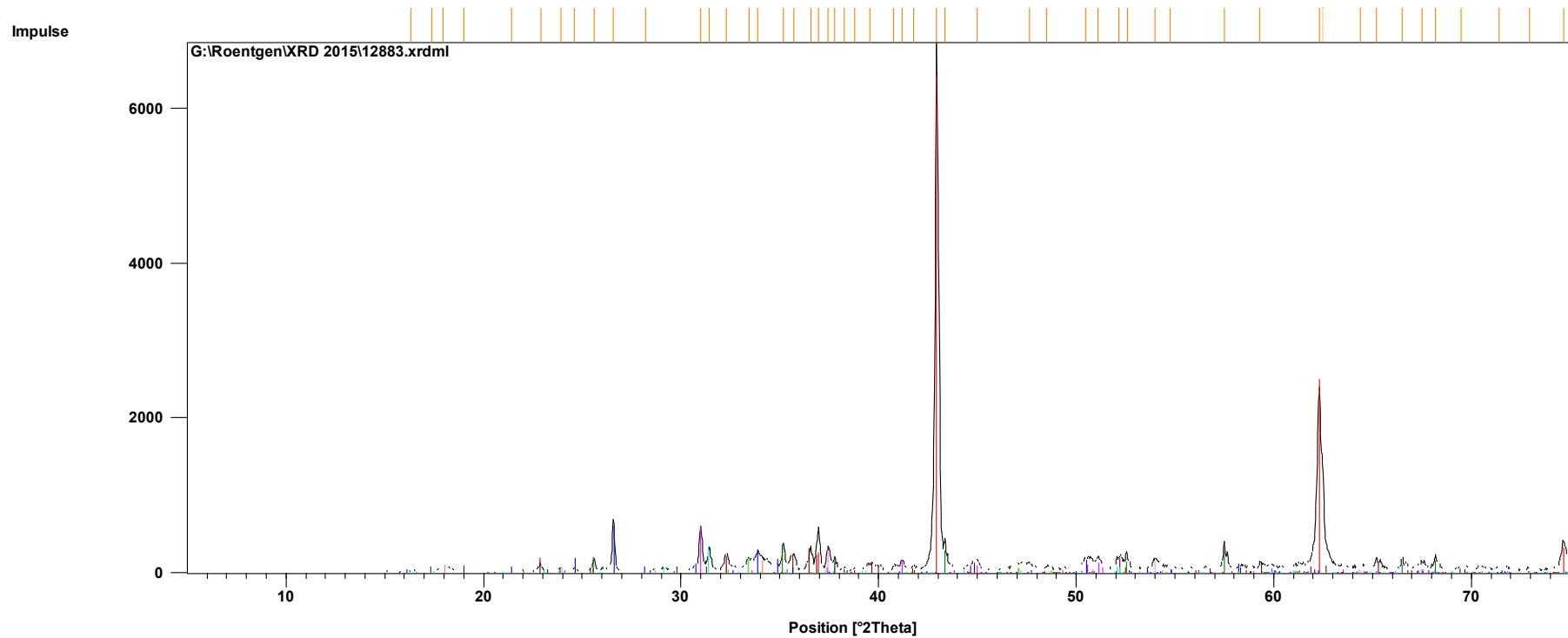
Reflexliste
00-045-0946; Mg O; Periclase, syn
01-082-1690; Ca O; Lime
01-087-0674; Ca ( O H )2; Portlandite, syn
00-025-0284; C; Graphite, syn
00-021-1260; Mg2 Si O4; Forsterite
00-049-1555; Ca2 Fe2 O5.12; Calcium Iron Oxide
01-083-2080; Al2 O3; Corundum, syn
01-075-1796; Mg Al2 O4; Spinel, syn
01-072-1651; Ca C O3; Calcite

Bild A1.22: Röntgenphasendiagramm Dolo-Regenerat (1. Probenahmetermin)



**Bild A1.23:** Röntgenphasendiagramm Dolo-Regenerat (1. Probenahmetermin)





Reflexliste
00-045-0946; Mg O; Periclase, syn
01-075-0264; Ca O; Lime
01-075-1654; Ca Mg ( C O3 )2; Dolomite
01-088-1989; Mg1.838 Fe.156 Ni.006 Si O4; Forsterite ferrous
01-074-1607; Ca2 ( Al ( Al Si ) O7 ) ; Gehlenite
01-084-1323; Ca Mg Si O4; Monticellite
01-075-1796; Mg Al2 O4; Spinel, syn
01-083-2080; Al2 O3; Corundum, syn
00-025-0284; C; Graphite, syn
00-049-1555; Ca2 Fe2 O5.12; Calcium Iron Oxide
01-087-0674; Ca ( O H )2; Portlandite, syn

Bild A1.24: Röntgenphasediagramm Dolo-Regenerat (1. Probenahmetermin)

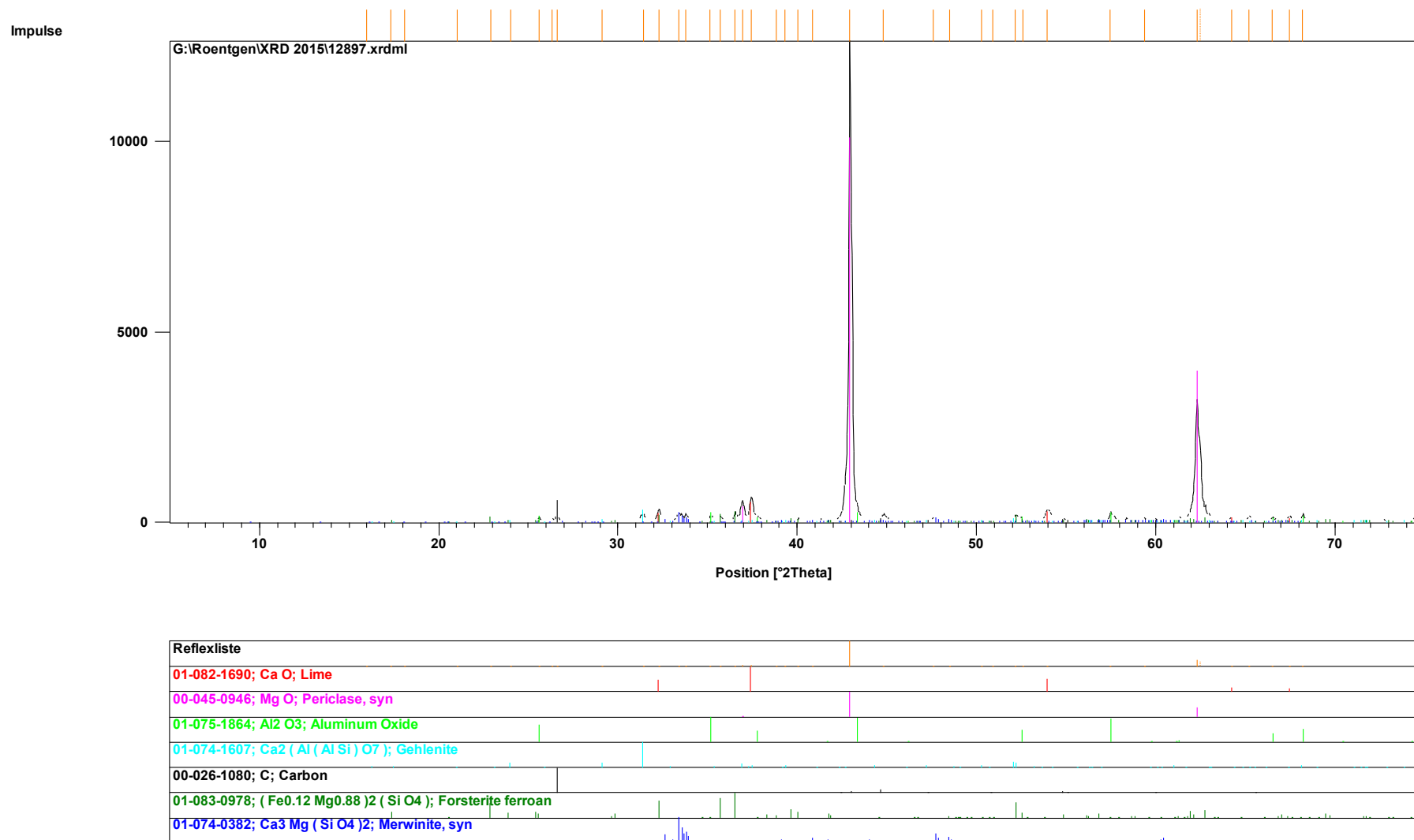
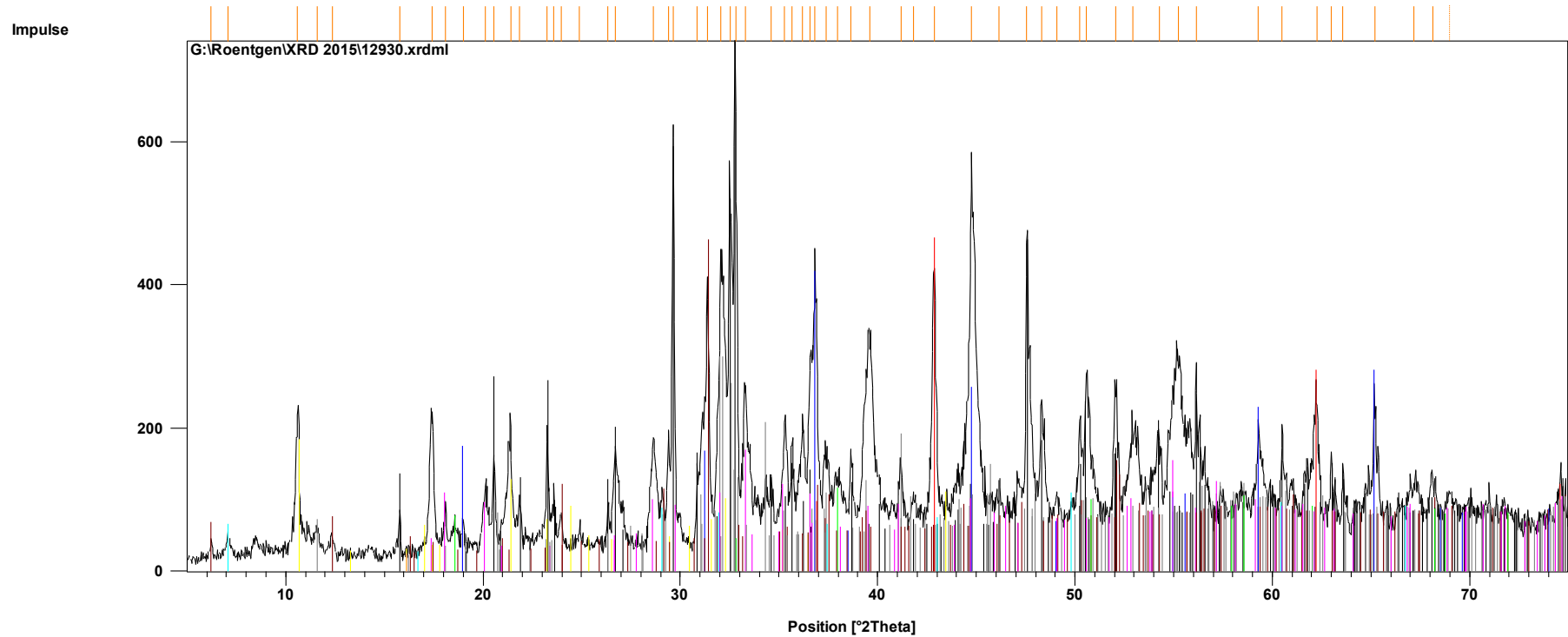
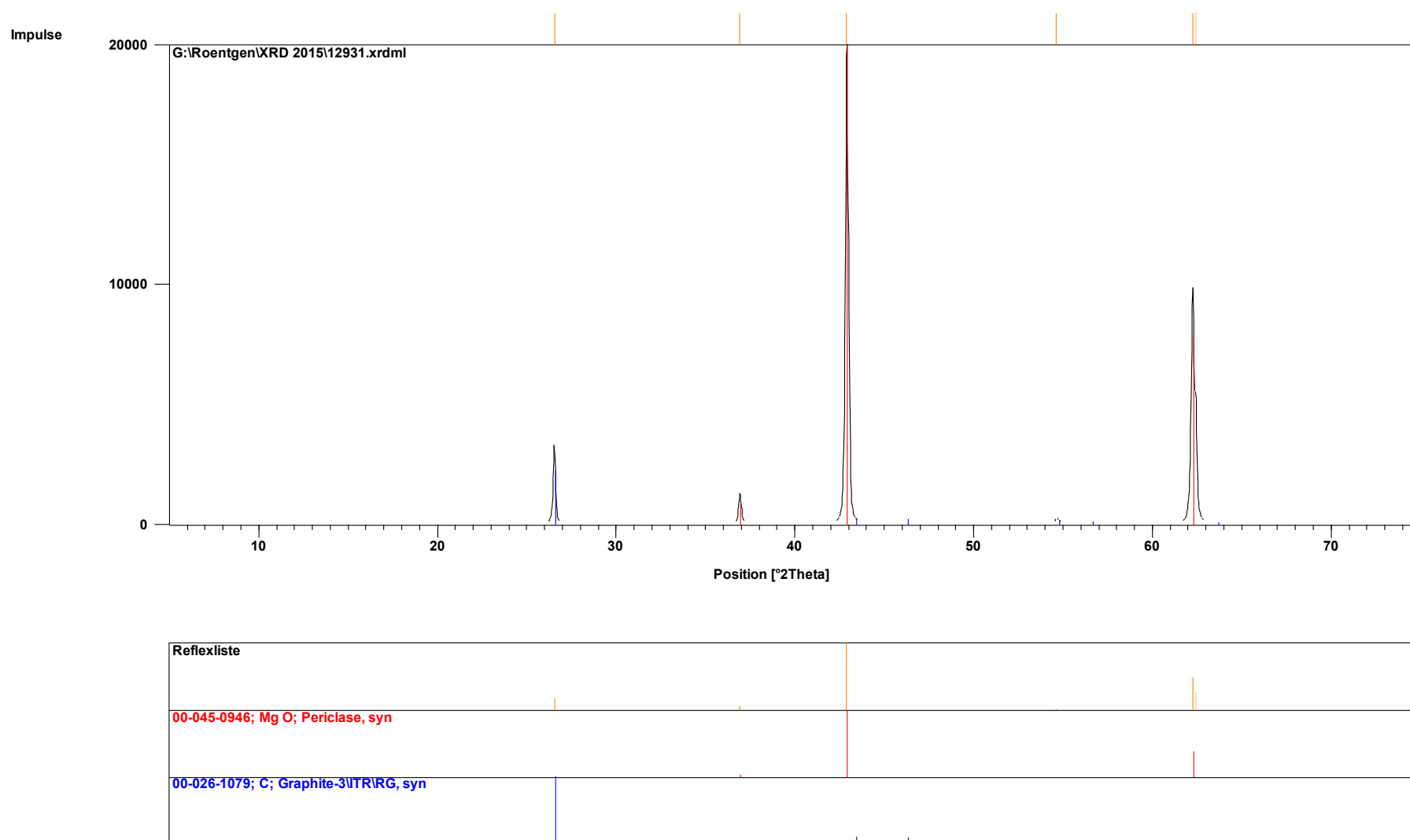


Bild A1.25: Röntgenphasendiagramm Vorwärmermasse

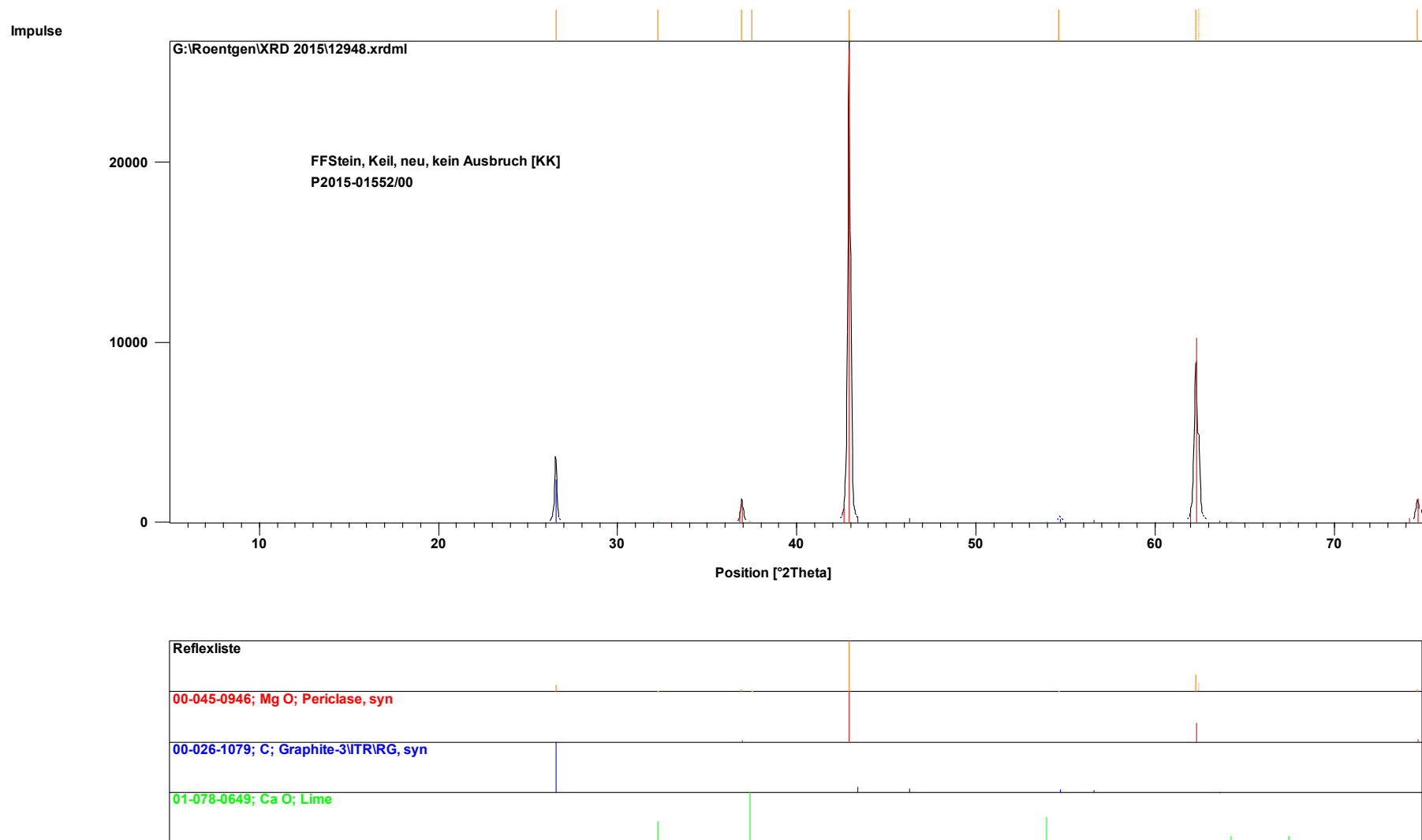


Reflexliste
01-070-2450; Ca <sub>2</sub> Si O <sub>4</sub> ; Calcio-olivine, syn
01-075-1797; Mg Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; Spinel, syn
01-071-1176; Mg O; Periclase
01-077-0409; Ca <sub>2</sub> Si O <sub>4</sub> ; Larnite
01-089-1580; Ca <sub>2</sub> Al ( Al <sub>1.22</sub> Si <sub>0.78</sub> O <sub>6.78</sub> ) ( OH ) <sub>0.22</sub> ; Gehlenite, syn
01-085-0794; Si O <sub>2</sub> ; Quartz
00-048-1882; Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> ; Mayenite
00-021-0132; Ca Al <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>18</sub> 11.7 H <sub>2</sub> O; Calcium Aluminum Silicate Hydrate
01-082-2453; Mg ( OH ) <sub>2</sub> ; Brucite, syn
00-033-0311; Ca S O <sub>4</sub> 1/2 H <sub>2</sub> O; Gypsum, syn
00-012-0408; Ca Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1/10 H <sub>2</sub> O; Calcium Aluminum Oxide Hydrate
00-034-0002; Ca O 1/2 Si O <sub>2</sub> 1/2 H <sub>2</sub> O; Calcium Silicate Hydrate
01-075-0553; Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>1.15</sub> O <sub>4.6</sub> ( OH ) <sub>1.4</sub> ; Hydroandradite

Bild A1.26: Röntgenphasendiagramm Spritzmasse



**Bild A1.27:** Röntgenphasendiagramm Feuerfeststein, neu kein Ausbruch (mit Schlacke in Kontakt)



**Bild A1.28:** Röntgenphasendiagramm Feuerfeststeine (mit Metall in Kontakt)

## A 2 Bilanzrechnung Eingangsstoffe

	F-Gehalt [mg/kg]	Einsatz/Anfall [kg/Charge]	F-Menge [kg/Charge]	Anteil [%]
<b>Eingang:</b>			15,85	100
Brannkalk	162	4000	0,65	4,1
Dolo-Regenerat	539	2000	1,08	6,8
Vorwärmermasse	705	?		
Spritzmasse	148	?		
Feuerfeststeine	114	?		
Schlackenbildner A	2300	38	0,09	0,6
Schlacke RE-Bären	1576	2800	4,41	27,8
Zunder	287	?		
Schrott	?	137200	2,67	16,8
Filterstaub	2203	3000	6,61	41,7
Satzkohle	147	1500	0,22	1,4
Feinkohle	71	1700	0,12	0,8
<b>Ausgang:</b>			15,85	100
EOS	325	18000	5,85	36,9
Filterstaub	2293	4359	10,00	63,1

**Tabelle A2.1:** Bilanzrechnung der Fluoridein- und austräge in den Elektroöfen (die F-Mengen des Eingangs bzw. des Schrotts wurden an die Gesamtmenge des Ausgangs angepasst)

### A 3 Fluorideintrag EOS

Fluorideintrag in kg berechnet (100 % Staub reagieren mit der Schmelze)								
Chargen	1	2	3	4	5	6	7	8
Branntkalk	0,68	0,66	0,94	0,97	0,78	1,00	0,57	0,60
Dolo-Regenerat	2,05	1,51	1,13	1,08	0,65	0,70	1,08	0,76
Schlacke aus RE-Bären	3,74	3,25	0,00	0,00	0,00	2,75	3,49	3,59
Filterstaub	8,82	4,40	8,85	0,00	3,91	5,84	4,91	6,50
Satzkohle	0,29	0,35	0,10	0,21	0,10	0,13	0,18	0,15
Feinkohle	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
SUMME	15,70	10,29	11,14	2,38	5,56	10,55	10,35	11,71

**Tabelle A3.1:** Fluorideinträge in den Elektroöfen für die EOS-Chargen 1-8

Fluorideintrag in kg berechnet (100 % Staub reagieren mit der Schmelze)								
Chargen	9	10	11	12	13	14	15	16
Branntkalk	0,66	0,63	0,65	0,62	0,70	0,83	0,57	0,68
Dolo-Regenerat	1,19	0,70	1,08	1,13	1,46	0,97	1,13	1,29
Schlacke aus RE-Bären	0	0	0	0	0	0	0	0
Filterstaub	3,44	1,41	2,94	1,05	2,79	2,43	3,26	1,26
Satzkohle	0,29	0,29	0,25	0,25	0,25	0,25	0,28	0,25
Feinkohle	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
SUMME	5,71	3,16	5,04	3,17	5,32	4,59	5,35	3,60

**Tabelle A3.2:** Fluorideinträge in den Elektroöfen für die EOS-Chargen 9-16

## A 4 Feststoffgehalte EOS 1-16

		EOS 1	EOS 2	EOS 3	EOS 4	EOS 5	EOS 6	EOS 7	EOS 8	EOS 9	EOS 10	EOS 11	EOS 12	EOS 13	EOS 14	EOS 15	EOS 16
FeO	M.-%	25,8	27,9	24,6	18	24,7	17,6	26,3	26,7	22,2	29,3	27,9	25	39,3	27,5	32,3	23,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M.-%	7,31	9,29	6,92	7,39	12,2	6,91	7,16	9,51	10,1	9,28	8,69	14,7	9,12	12,1	9,23	5,93
Fe <sub>met</sub>	M.-%	0,5	0,56	0,22	0,39	0,56	0,75	0,7	1,12	0,39	0,33	0,56	0,33	0,39	0,45	0,33	0,28
CaO	M.-%	26,6	24,9	31	32,7	32,1	38,8	29,3	27,1	27,6	26,4	24,2	22,5	19,1	25,7	23,2	27,8
SiO <sub>2</sub>	M.-%	9,5	9,2	10,0	12,0	9,7	10,1	9,6	10,2	10,2	10,5	10,2	9,85	8,45	8,19	8,11	9,62
MgO	M.-%	13,3	8,7	7,6	12,4	7,4	8,3	10,1	8,2	9,78	7,58	8,94	8,77	7,01	9,91	10,9	13,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M.-%	5,5	6,1	5,6	7,0	5,0	6,5	6,7	5,6	5,18	5,38	5,21	5,14	4,25	4,48	4,52	5,79
MnO	M.-%	5,66	6,44	5,69	6,34	6,22	6,87	6,95	5,5	6,8	6,75	6,76	7,82	7,1	7,35	7,43	8,6
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M.-%	2,20	2,61	2,22	2,47	2,67	2,67	3,08	1,88	2,95	2,48	2,55	2,68	3,25	2,85	2,71	3,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	M.-%	0,41	0,41	0,43	0,38	0,41	0,39	0,36	0,47	0,43	0,44	0,41	0,39	0,31	0,38	0,39	0,38
TiO <sub>2</sub>	M.-%	0,39	0,35	0,37	0,53	0,44	0,58	0,52	0,44	0,38	0,49	0,42	0,39	0,3	0,36	0,37	0,41
S <sub>ges</sub>	M.-%	0,20	0,3	0,24	0,19	0,20	0,32	0,25	0,24	0,22	0,20	0,19	0,19	0,18	0,73	0,38	0,30
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	M.-%	0,16	0,19	0,22	0,33	0,25	0,33	0,28	0,18	0,22	0,21	0,18	0,18	0,2	0,24	0,2	0,25
<b>F</b>	<b>M.-%</b>	<b>0,030</b>	<b>0,028</b>	<b>0,033</b>	<b>0,030</b>	<b>0,031</b>	<b>0,033</b>	<b>0,030</b>	<b>0,029</b>	<b>0,029</b>	<b>0,024</b>	<b>0,024</b>	<b>0,020</b>	<b>0,019</b>	<b>0,023</b>	<b>0,023</b>	<b>0,023</b>
Na <sub>2</sub> O	M.-%	0,02	0,05	0,03	<0,01	0,01	0,01	0,03	0,03	0,06	0,04	0,05	0,06	0,05	0,09	0,1	0,07
K <sub>2</sub> O	M.-%	<0,01	0,04	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02
Cd	mg/kg	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Cu	mg/kg	71	109	80	71	96	84	90	104	84	87	73	88	118	66	62	51
Mo	mg/kg	67	70	71	39	62	63	58	47	60	66	40	43	76	59	46	35
Ni	mg/kg	26	39	14	15	12	12	28	32	15	23	15	14	28	11	15	8,6
Pb	mg/kg	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
Zn	mg/kg	161	111	197	73	42	110	132	107	46	27	32	40	55	27	75	13

Tabelle A4.1: Feststoffgehalte der 16 untersuchten Elektroofenschlacken



## A 5 Röntgendiagramme EOS 1-16

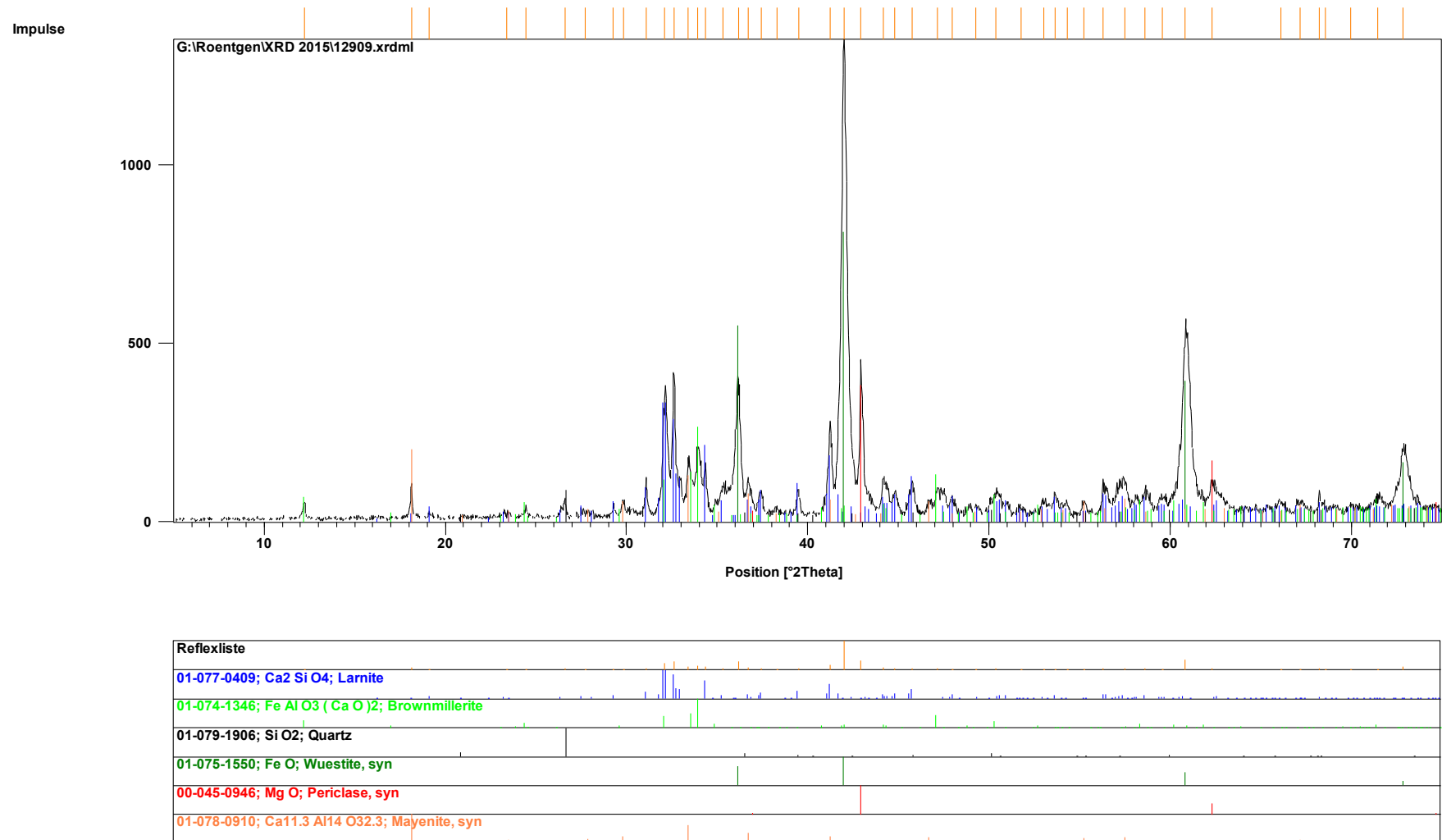
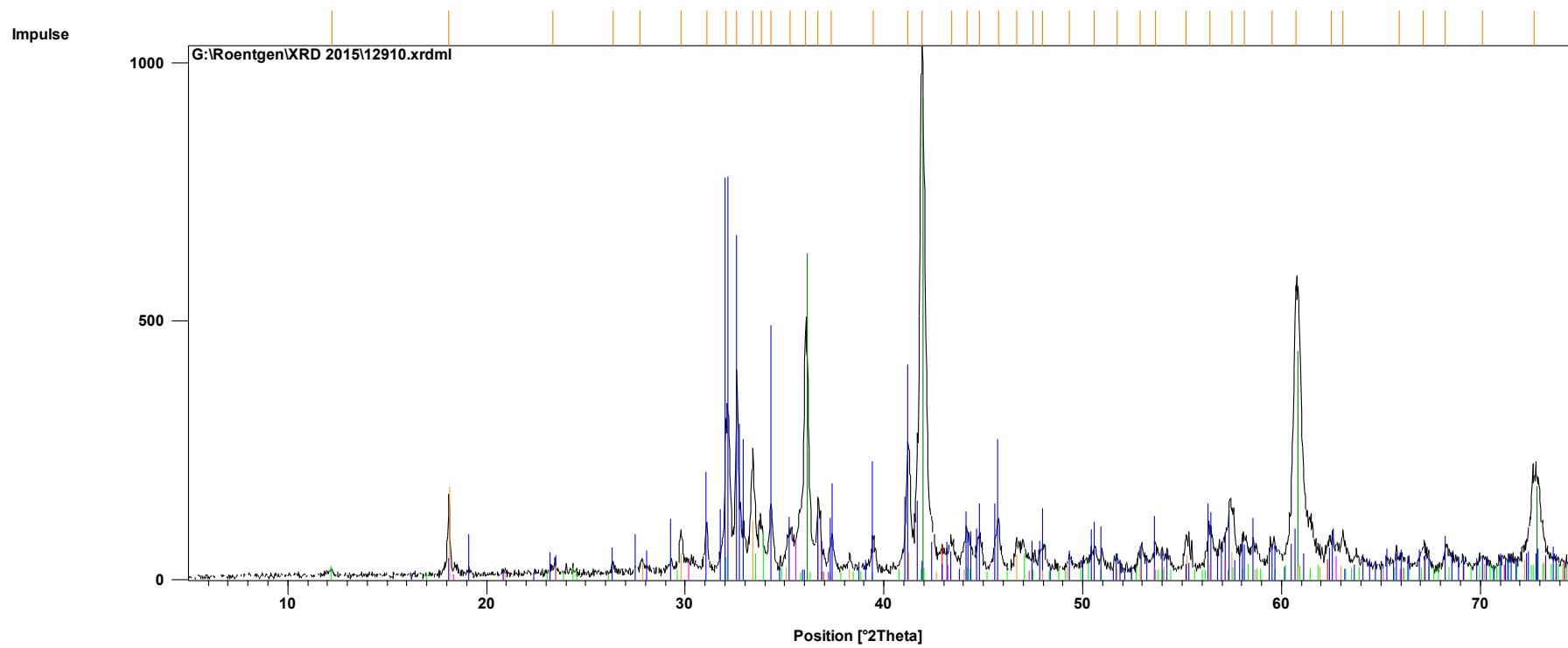


Bild A5.1: Röntgenphasendiagramm EOS 1



Reflexliste
00-045-0946; Mg O; Periclase, syn
01-074-1346; Fe Al O3 ( Ca O )2; Brownmillerite
01-075-1550; Fe O; Wuestite, syn
01-077-0409; Ca2 Si O4; Larnite
01-078-0910; Ca11.3 Al14 O32.3; Mayenite, syn
01-089-3084; Mg Fe2 O4; Magnesioferrite - synthetic

Bild A5.2: Röntgenphasendiagramm EOS 2

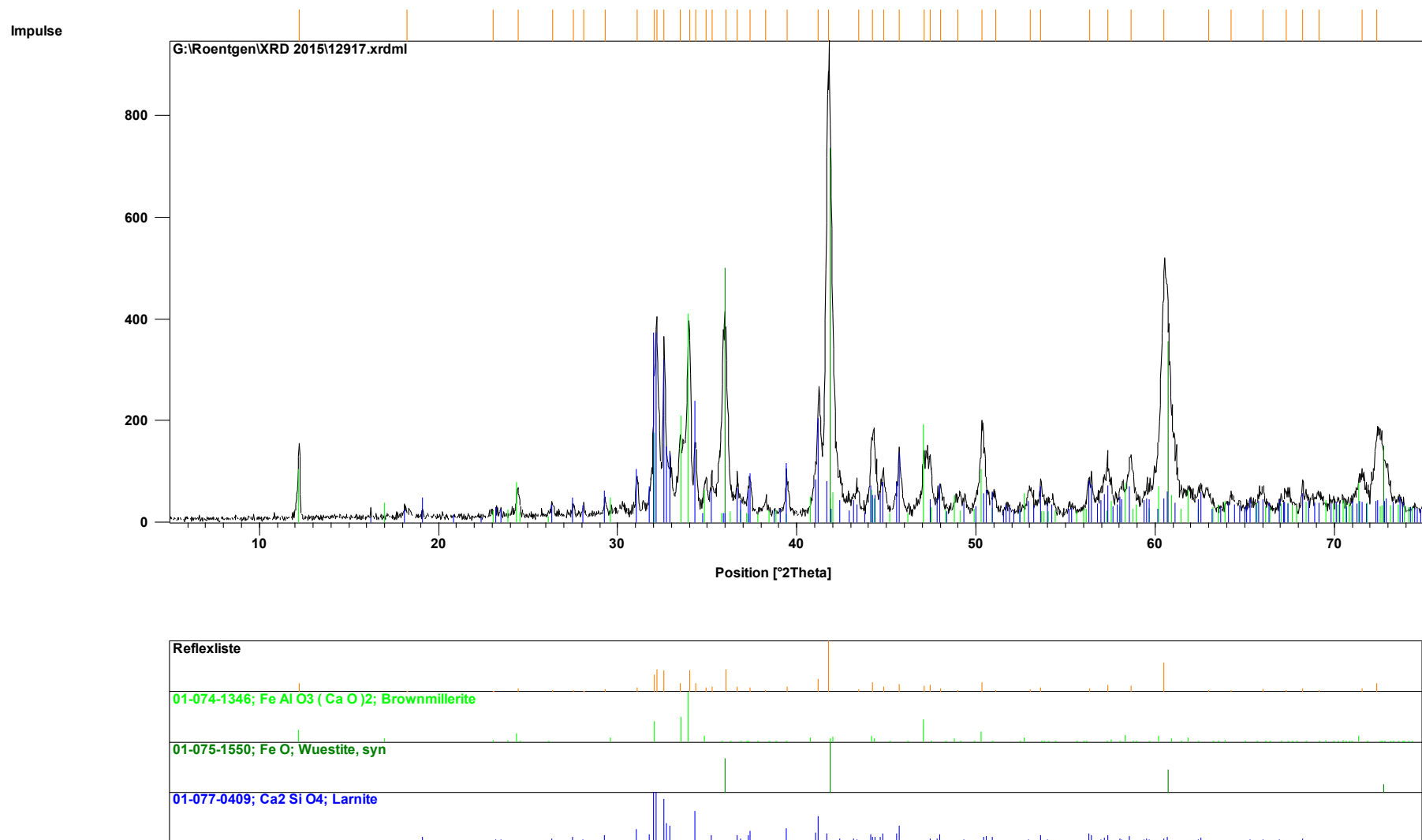


Bild A5.3: Röntgenphasendiagramm EOS 3

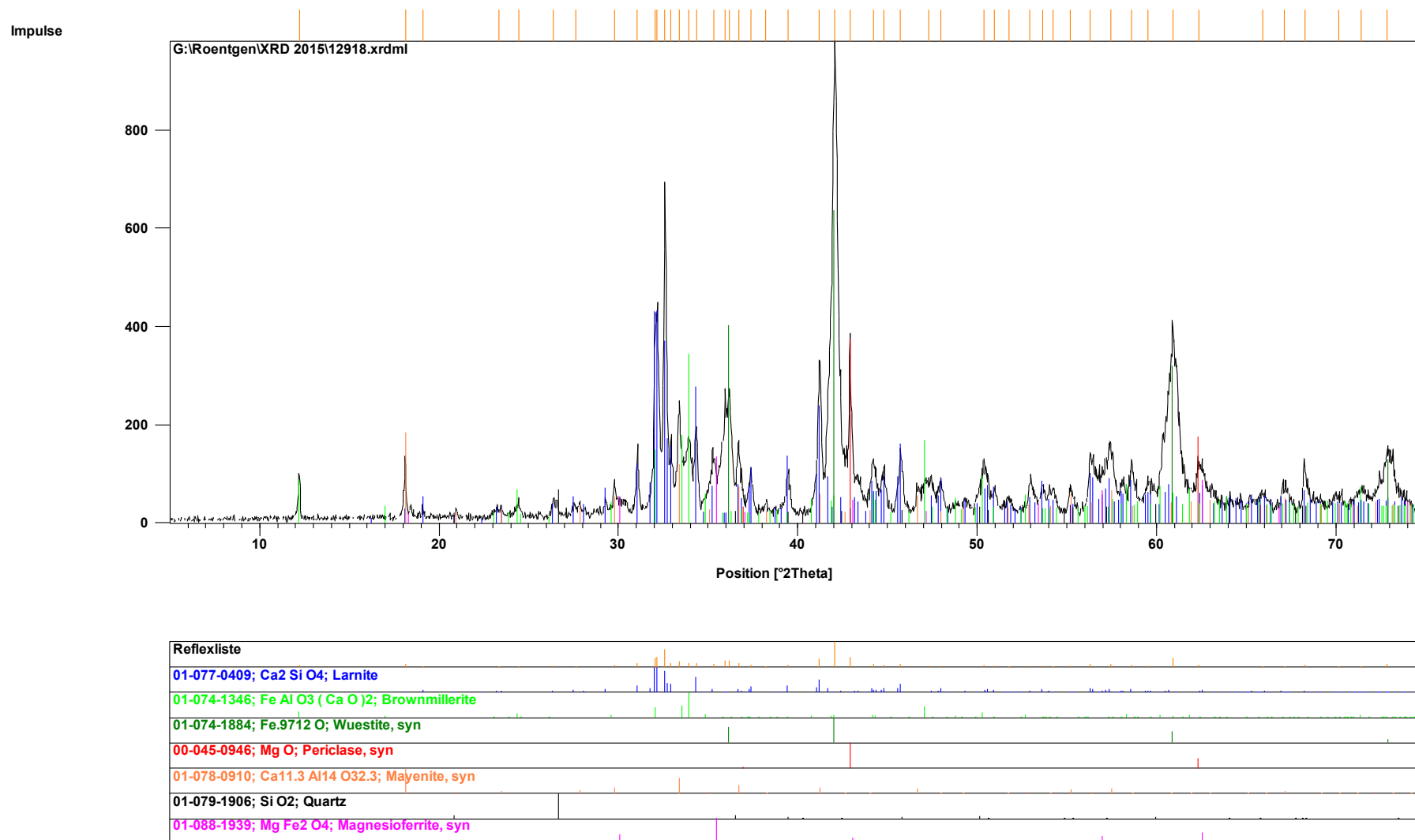


Bild A5.4: Röntgenphasendiagramm EOS 4

Impulse

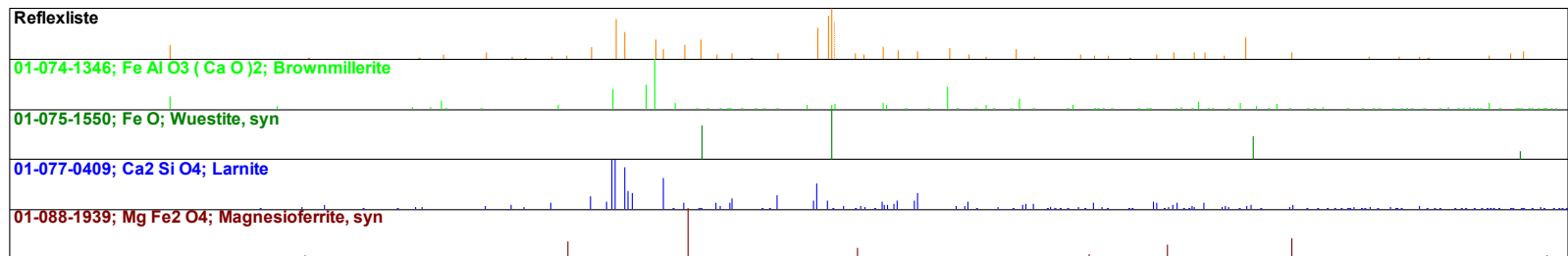
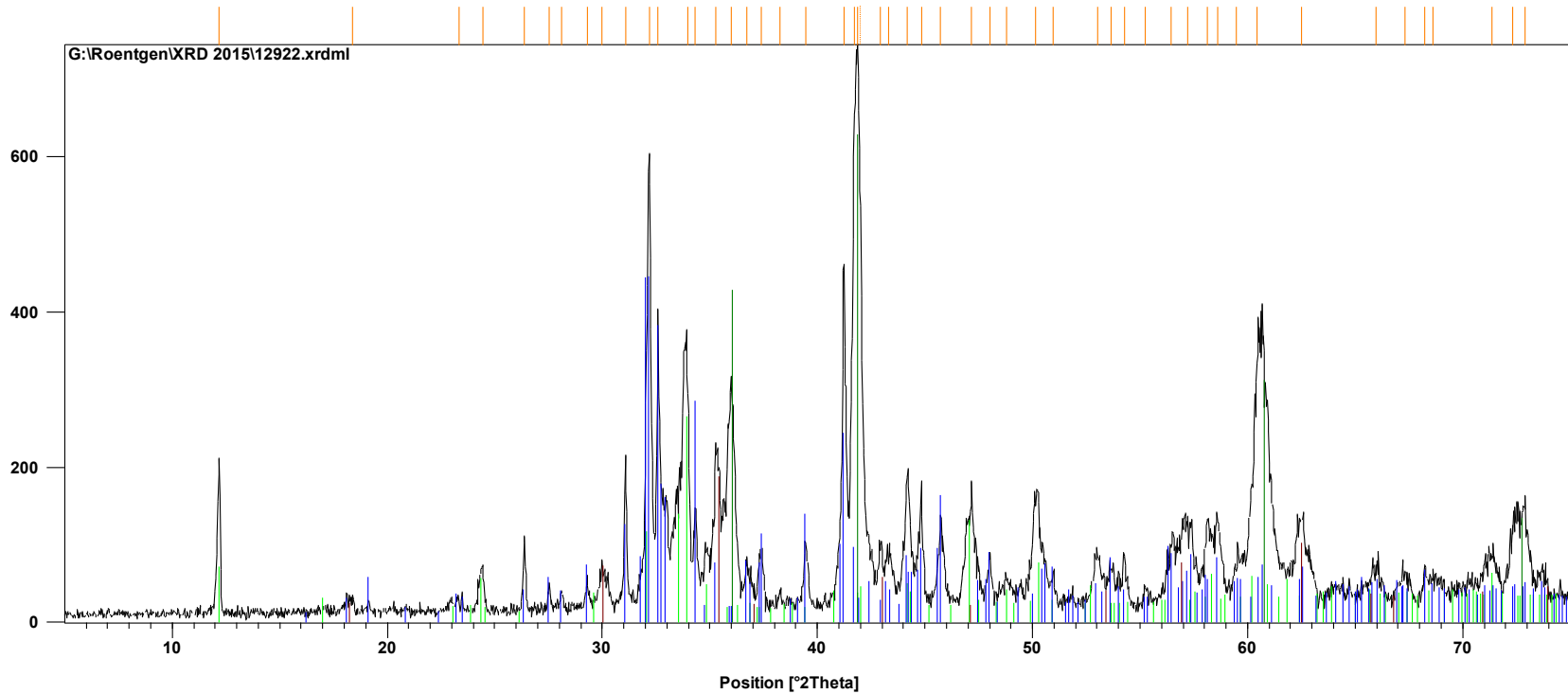


Bild A5.5: Röntgenphasendiagramm EOS 5

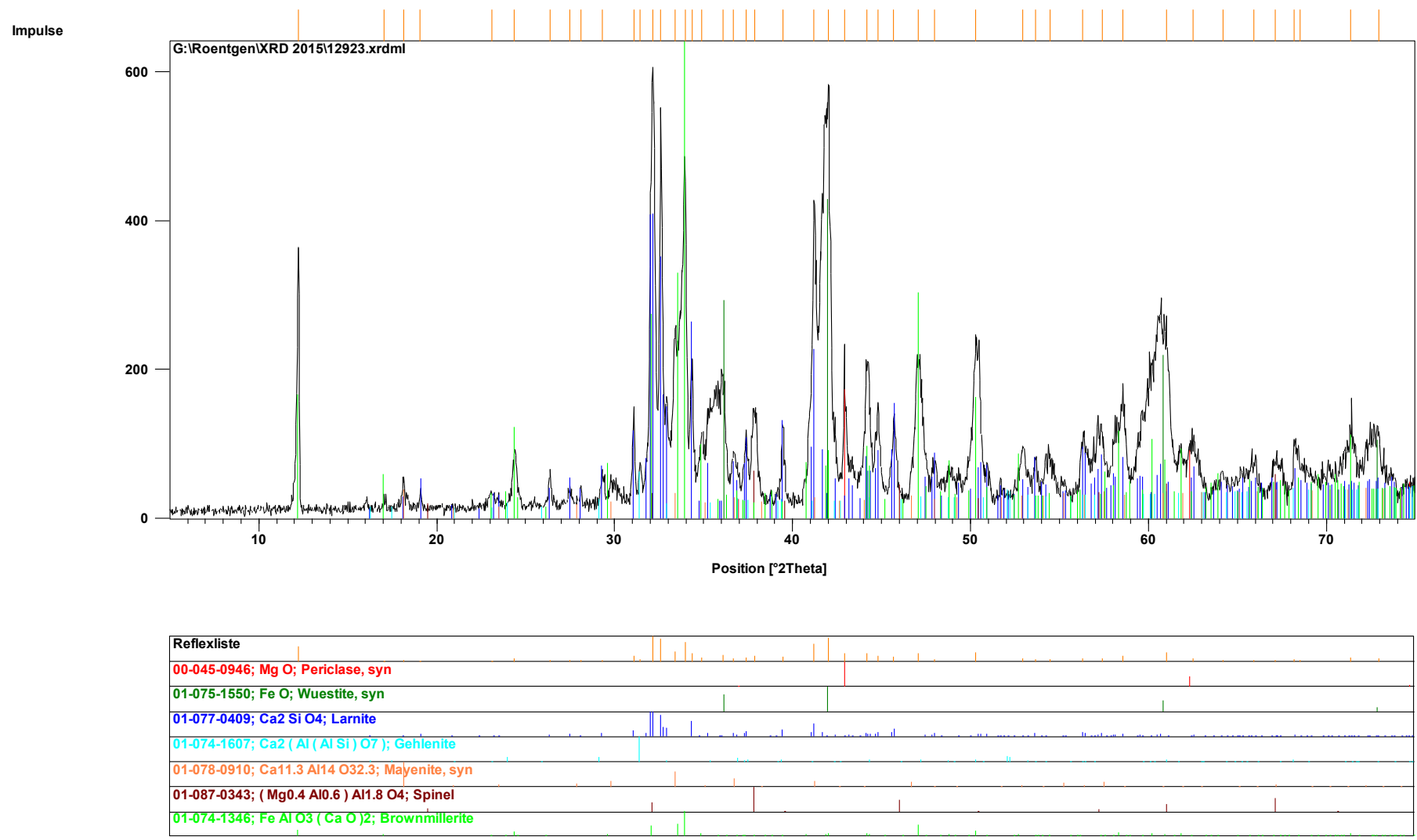
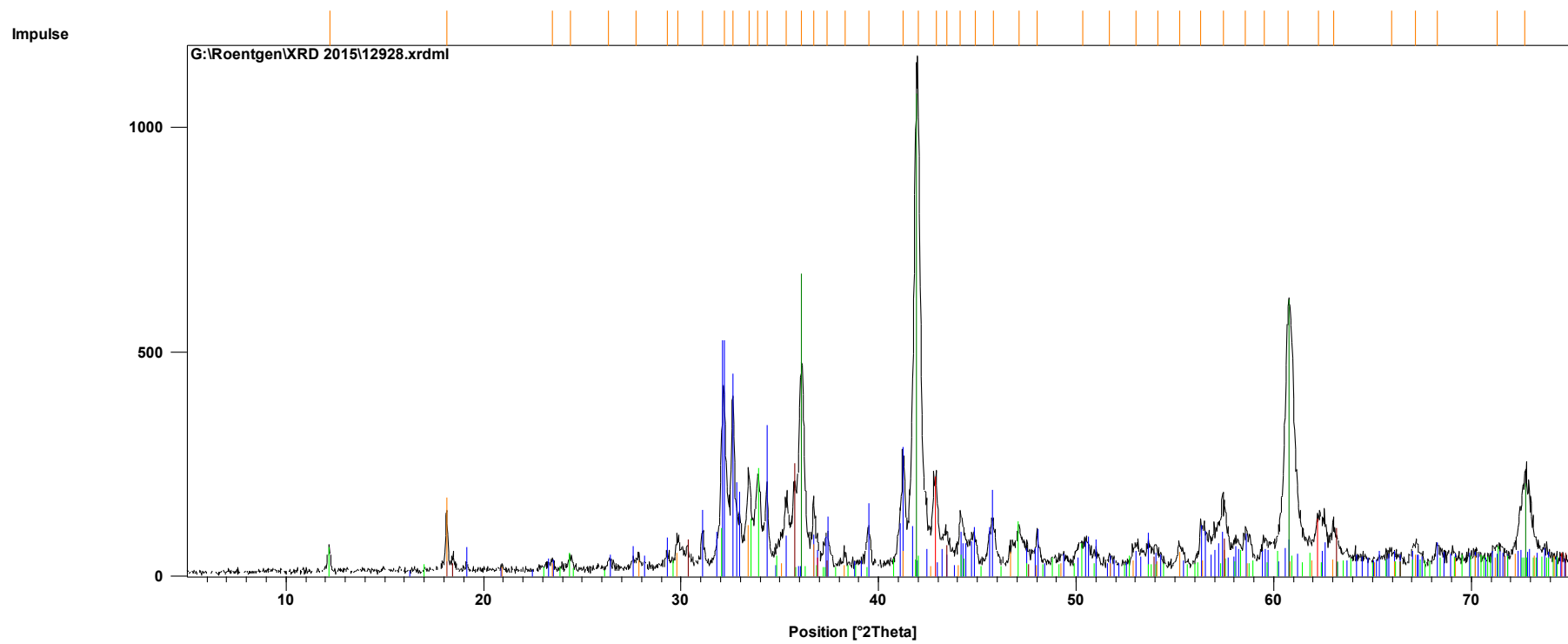


Bild A5.6: Röntgenphasendiagramm EOS 6



Reflexliste
01-077-0409; Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ; Larnite
01-074-1346; FeAlO <sub>3</sub> (CaO) <sub>2</sub> ; Brownmillerite
01-089-0686; Fe <sub>0.925</sub> O; Wuestite, syn
01-071-1176; MgO; Periclase
01-078-0910; Ca <sub>11.3</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>32.3</sub> ; Mayenite, syn
01-075-0449; Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; Magnetite

Bild A5.7: Röntgenphasendiagramm EOS 7

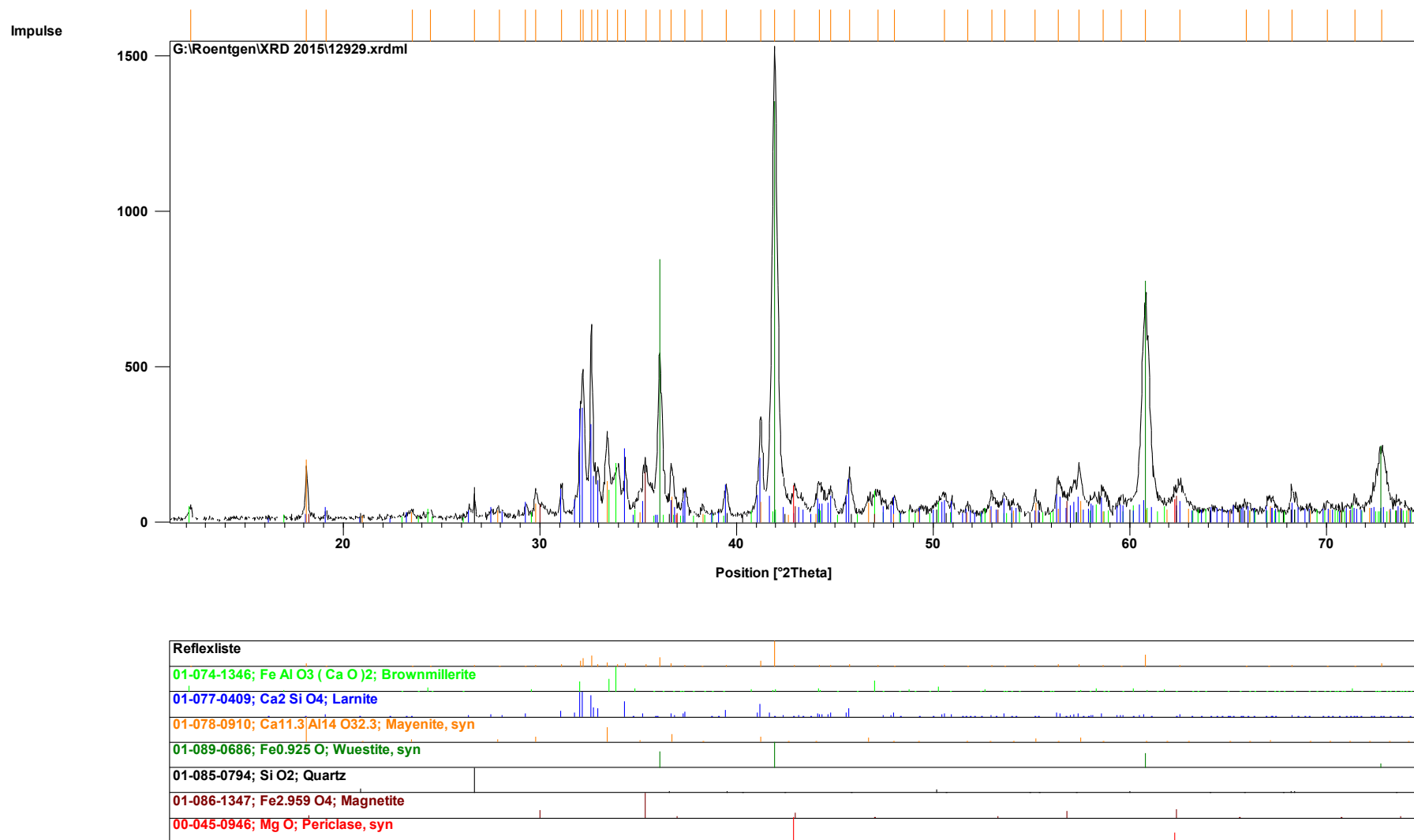
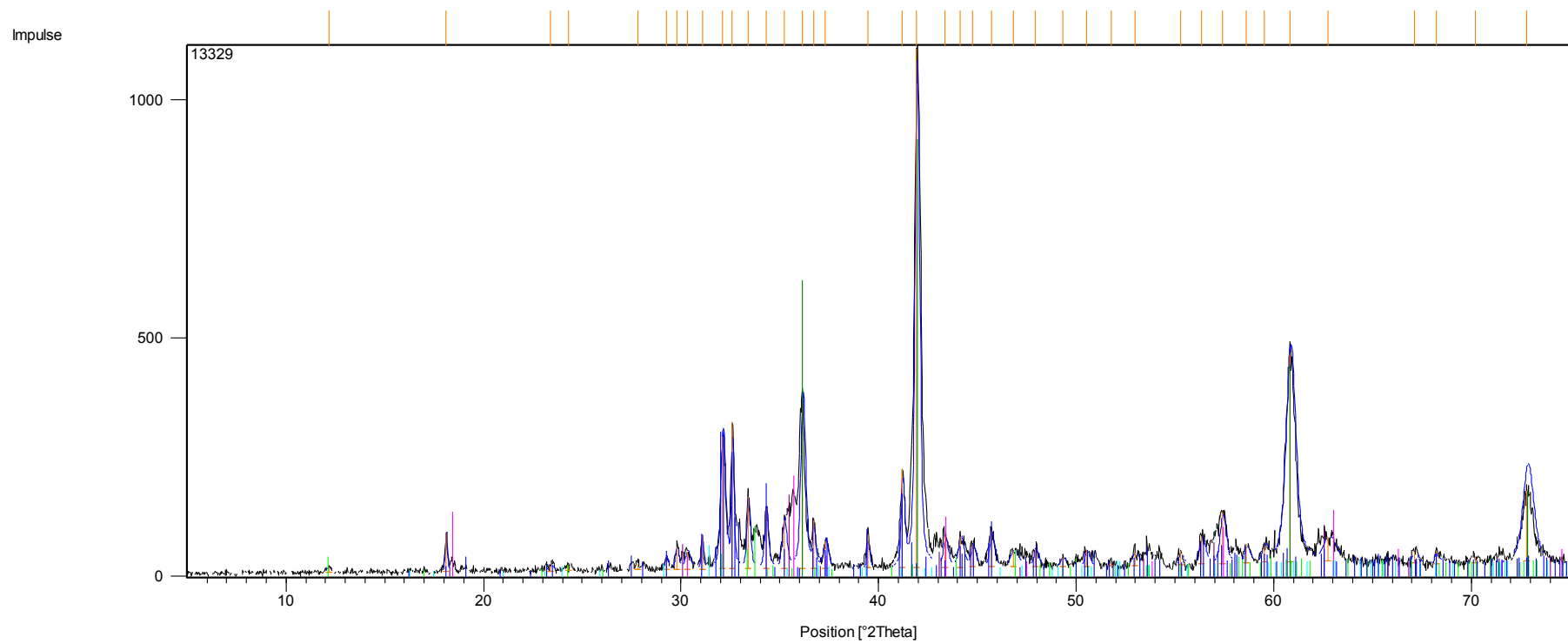


Bild A5.8: Röntgenphasendiagramm EOS 8





Reflexliste
01-075-1550; Fe O; Wuestite, syn
01-088-1939; Mg Fe2 O4; Magnesioferrite, syn
01-087-1229; Ca2 Fe1.052 Al0.665 Mg0.133 Si0.133 O5; Brownmillerite (Mg, Si-exchanged), syn
00-010-0351; Mg Cr2 O4; Magnesiochromite, syn
01-077-1113; Ca2 Al ( Al Si O7 ); Gehlenite, syn
01-077-0388; Ca2 Si O4; Lamite

Bild A5.9: Röntgenphasendiagramm EOS 9

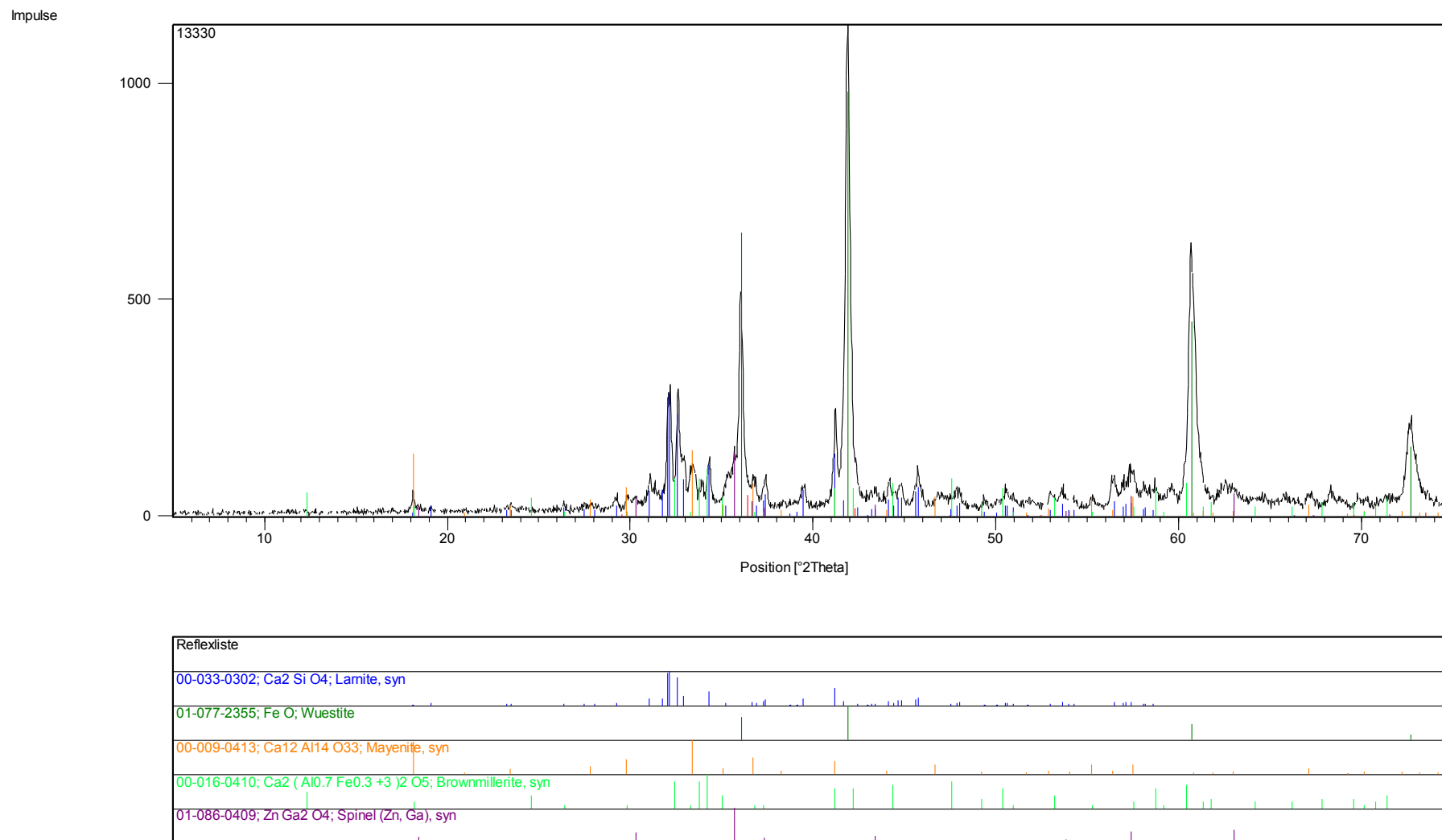
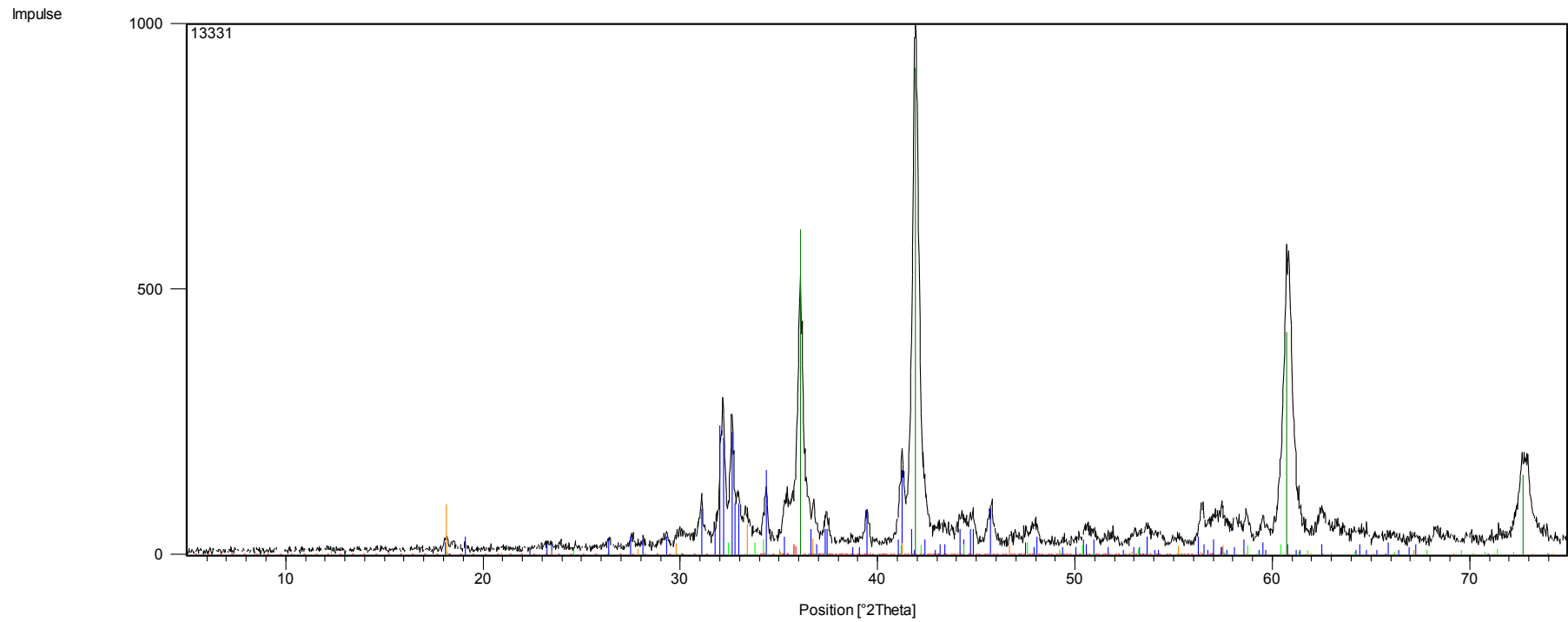


Bild A5.10: Röntgenphasendiagramm EOS 10



Reflexiste
00-009-0351; Ca <sub>2</sub> Si O <sub>4</sub> ; Lamite, syn
01-077-2355; Fe O; Wuestite
01-078-0910; Ca <sub>11.3</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>32.3</sub> ; Mayenite, syn
01-087-0244; Fe <sub>2.964</sub> O <sub>4</sub> ; Magnetite, syn
00-016-0410; Ca <sub>2</sub> (Al <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.3</sub> + <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; Brownmillenite, syn

Bild A5.11: Röntgenphasendiagramm EOS 11

Impulse

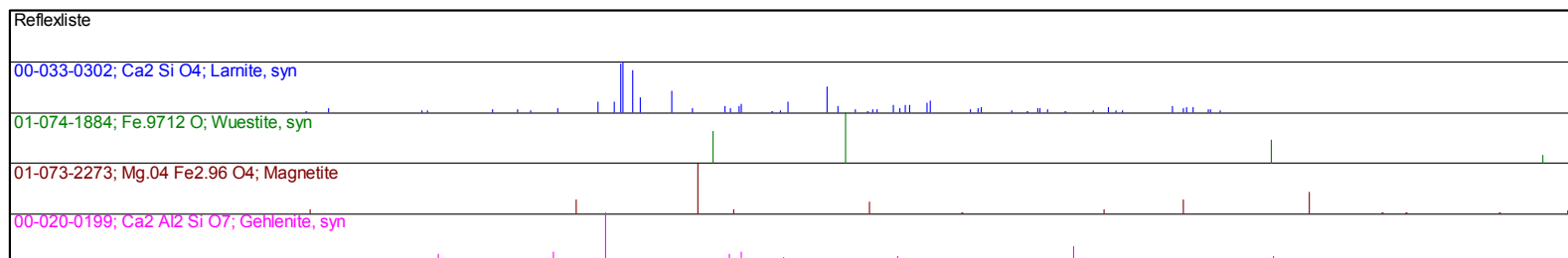
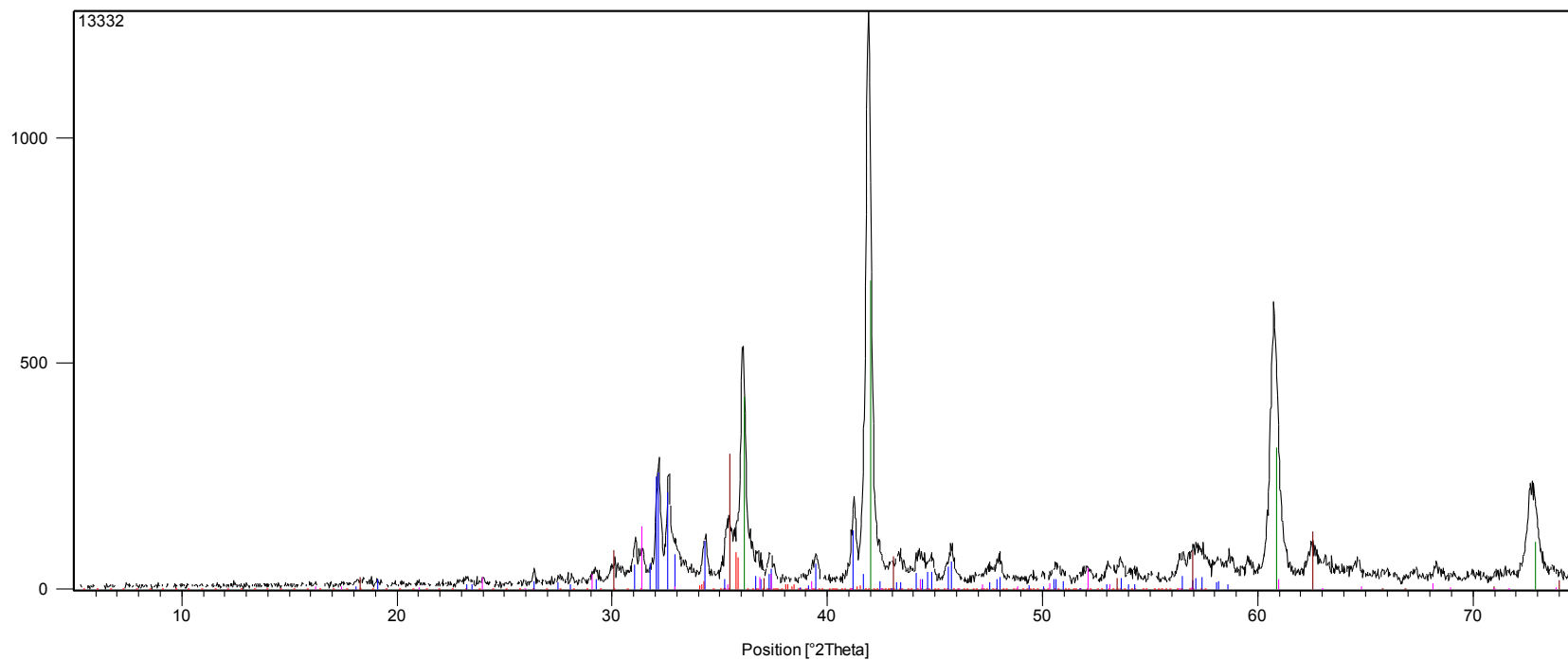
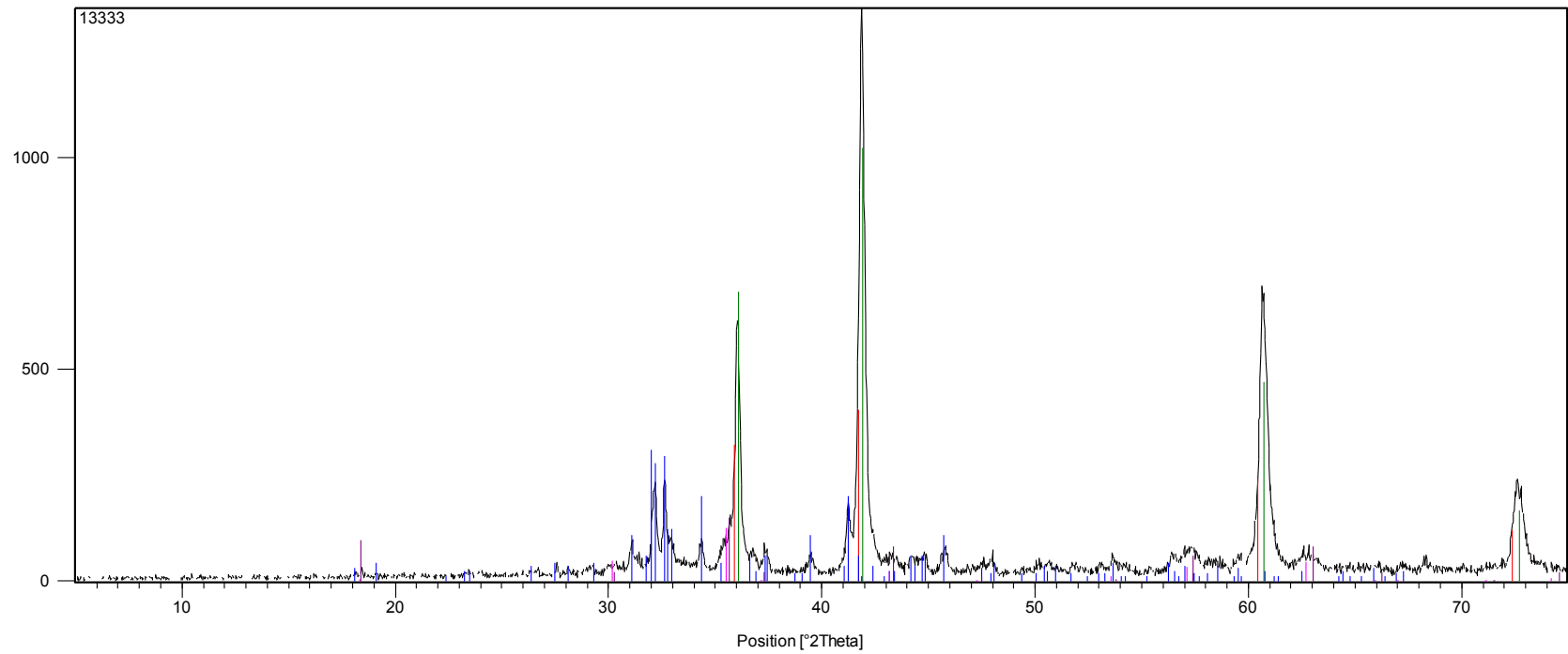


Bild A5.12: Röntgenphasendiagramm EOS 12

Impulse



Reflexliste
01-077-2355; Fe O; Wuestite
00-009-0351; Ca2 Si O4; Lamite, syn
01-089-6188; ( Mg0.106 Fe0.894 ) ( Fe0.553 Mg0.447 )2 O4; Magnisioferrite (heat treated), syn
00-010-0351; Mg Cr2 O4; Magnisiochromite, syn

Bild A5.13: Röntgenphasendiagramm EOS 13

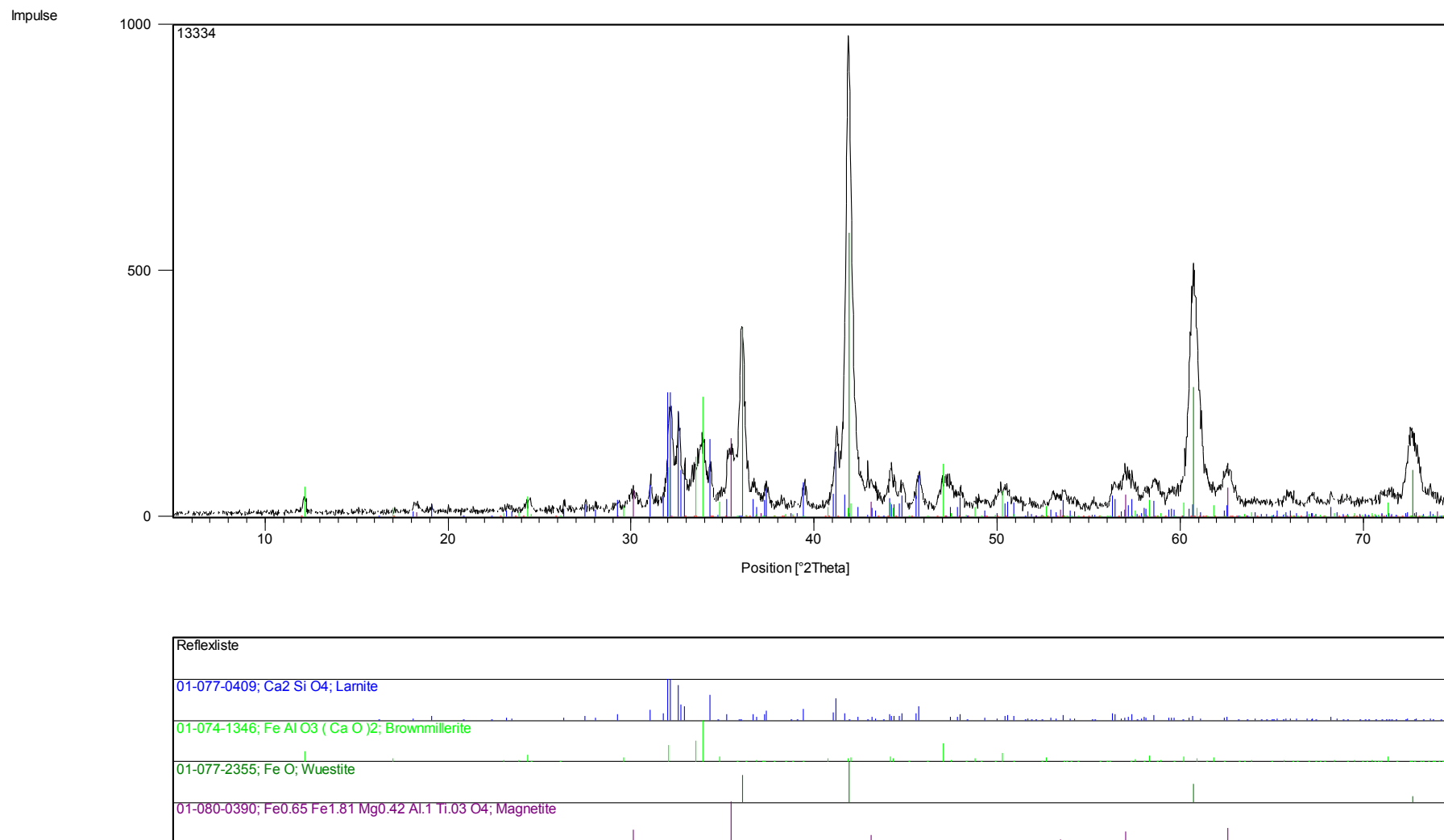
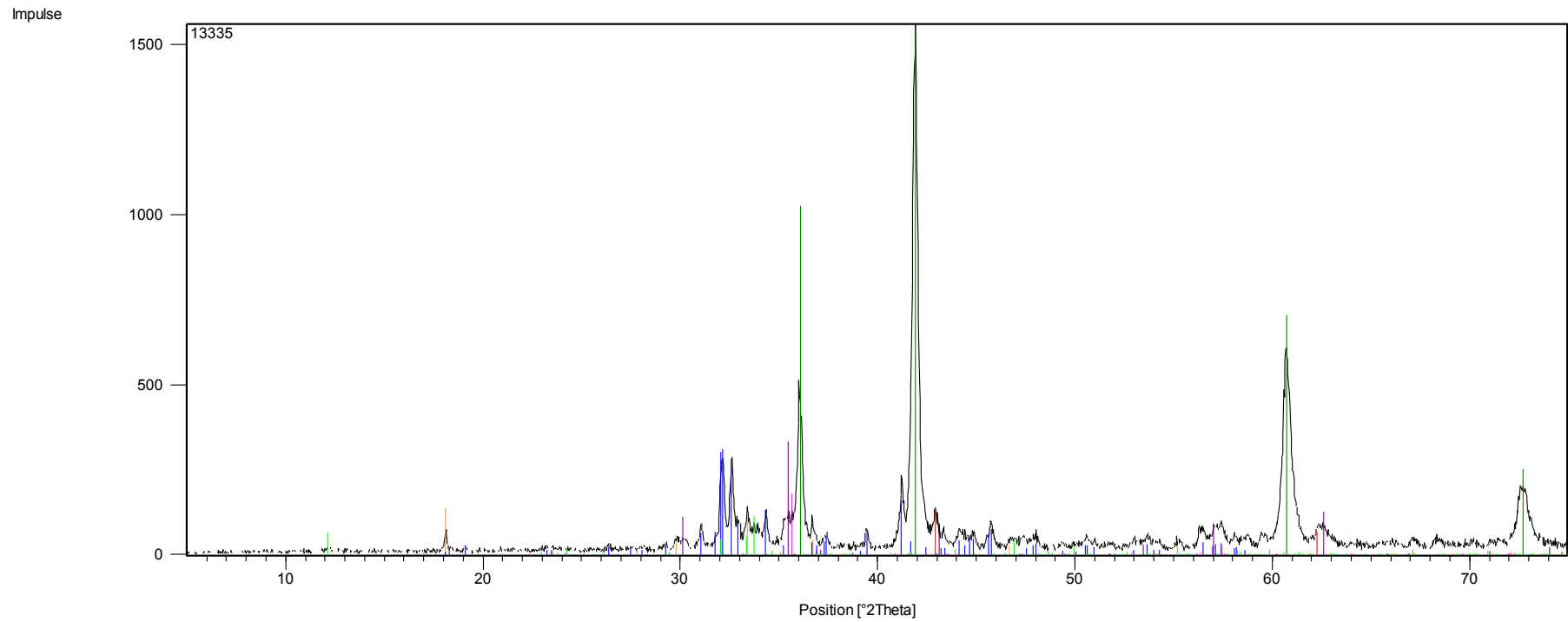


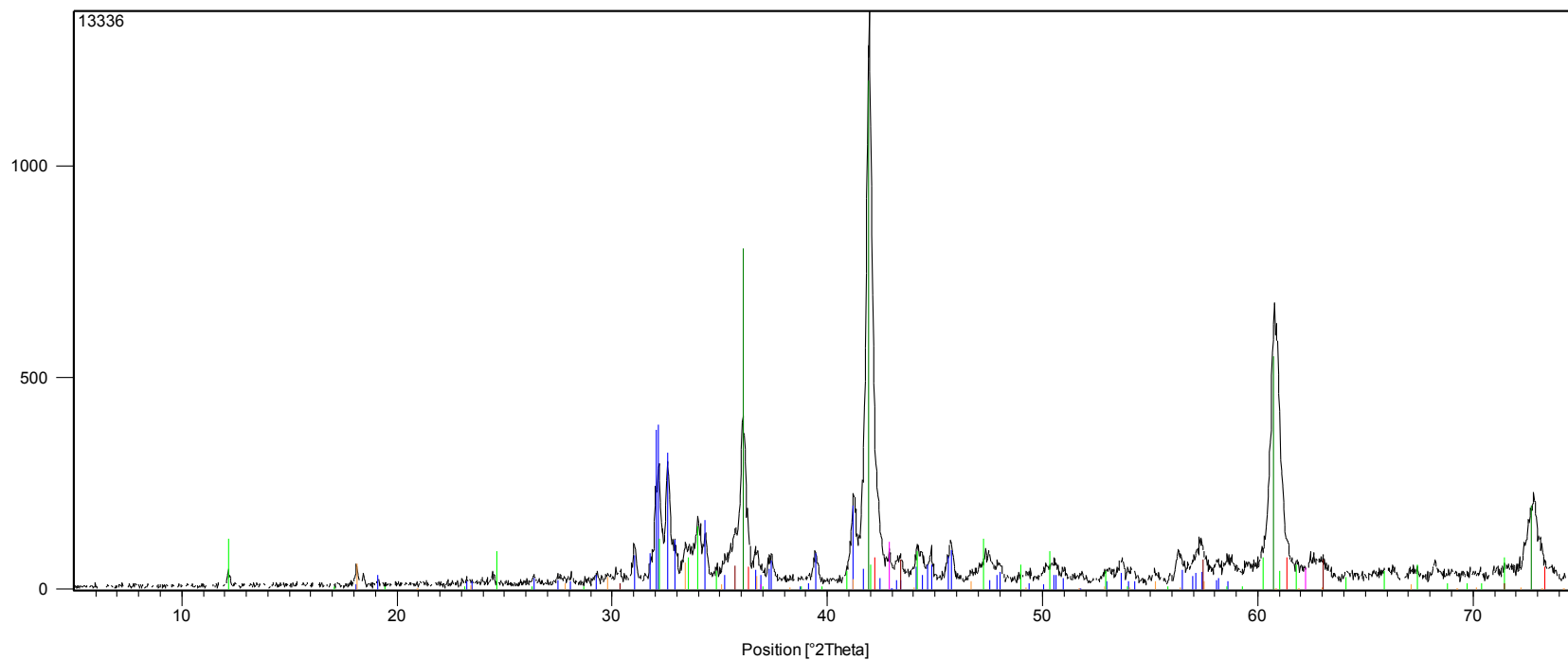
Bild A5.14: Röntgenphasendiagramm EOS 14



Reflexliste
01-077-2355; Fe O; Wuestite
01-073-0603; Fe2 O3; Hematite, syn
01-070-2144; (Ca O)12 (Al2 O3)7; Mayenite, syn
00-043-1022; Mg O; Periclase, syn
00-033-0302; Ca2 Si O4; Lamite, syn
01-080-0390; Fe0.65 Fe1.81 Mg0.42 Al.1 Ti.03 O4; Magnetite
01-089-2827; Fe1.33 Al.67 Ca2 O5; Brownmillenite, Fe-rich - synthetic

Bild A5.15: Röntgenphasendiagramm EOS 15

Impulse



Reflexliste
00-033-0302; Ca <sub>2</sub> Si O <sub>4</sub> ; Lamite, syn
01-077-2355; Fe O; Wuestite
00-010-0032; Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> +3 O <sub>10</sub> ; Brownmillerite, syn
00-009-0413; Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> ; Mayenite, syn
00-002-1228; Mg O! Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Magnesiochromite
01-087-0651; Mg O; Periclase

Bild A5.15: Röntgenphasendiagramm EOS 16



## A 6 Ergebnisse der Schüttelversuche (DIN 19529)

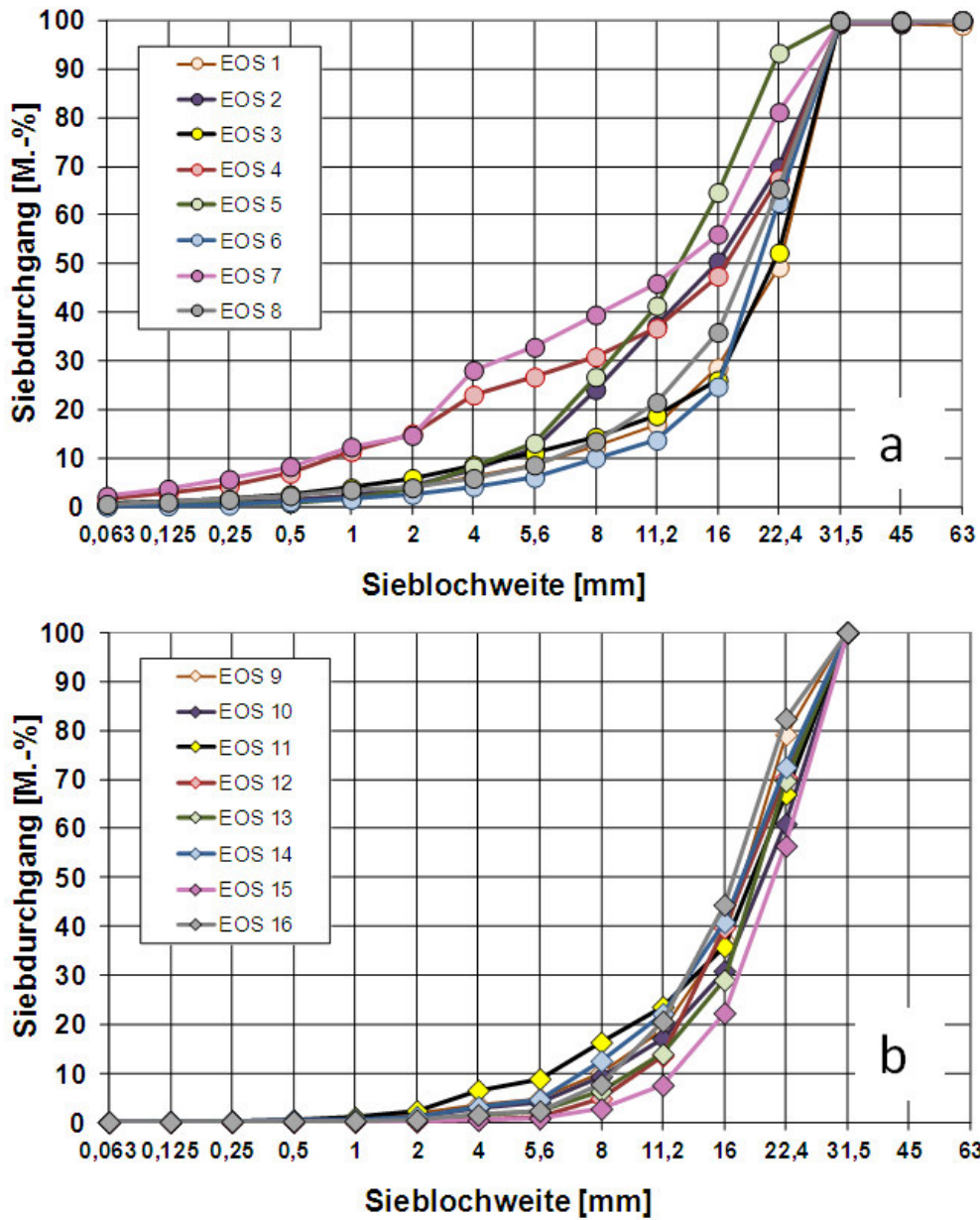
		EOS 1	EOS 2	EOS 3	EOS 4	EOS 5	EOS 6	EOS 7	EOS 8	EOS 9	EOS 10	EOS 11	EOS 12	EOS 13	EOS 14	EOS 15	EOS 16
pH		12,2	12,1	12,3	12,0	12,2	12,1	12,1	12,0	12,3	12,1	12,2	11,9	12,1	12,3	12,3	12,4
Lf		2260	2110	2450	1894	2180	1944	2060	1902	2030	1331	1522	749	1271	1816	2150	2300
Pb	mg/l	<0,0020	<0,0020	<0,0020	<0,0020	<0,0020	<0,0020	<0,0020	<0,0020	<0,0020	<0,0020	<0,0020	<0,0020	<0,0020	<0,0020	<0,0020	<0,0020
Cd	mg/l	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Ca	mg/l	213	225	213	214	165	183	208	202	222	134	153	63	122	145	214	213
Cr	mg/l	<0,001	0,001	0,002	0,006	0,023	0,021	0,006	0,027	0,001	0,003	0,008	0,006	0,006	0,011	0,004	0,006
Fe	mg/l	0,024	0,029	0,024	0,031	0,032	0,027	0,030	0,034	0,029	0,035	0,040	<0,010	0,051	0,017	0,036	0,032
K	mg/l	<0,50	0,56	0,68	1,2	<0,50	0,82	0,51	0,93	0,94	<0,50	0,66	0,75	1,2	0,54	0,82	0,60
Cu	mg/l	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Mg	mg/l	0,009	0,008	0,010	0,009	0,014	0,015	0,011	0,015	0,013	0,036	0,025	0,245	0,028	0,061	0,011	0,010
Mn	mg/l	0,0016	0,0011	0,0021	0,0032	0,0018	0,0021	0,0016	0,0013	0,0016	0,0026	0,002	0,0021	0,0046	0,0019	0,0011	0,0025
Mo	mg/l	0,012	0,016	0,007	0,040	0,090	0,072	0,085	0,081	0,016	0,11	0,086	0,030	0,10	0,095	0,11	0,061
Na	mg/l	0,76	1,3	1,0	1,2	0,65	1,2	1,0	1,3	2,2	0,55	1,0	<0,50	0,64	0,50	0,86	<0,50
Ni	mg/l	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
V	mg/l	<0,002	<0,002	<0,002	0,0027	0,0033	0,0022	0,0037	0,0041	<0,002	0,028	0,016	0,40	0,019	0,12	0,0031	0,0044
Zn	mg/l	<0,005	<0,005	<0,005	0,0057	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,0085	<0,005
Cl	mg/l	1,5	1,7	2,1	2,8	1,5	2,8	1,6	2,5	3,5	3,2	3	<1,0	1	<1,0	<1,0	<1,0
<b>F</b>	<b>mg/l</b>	<b>2,7</b>	<b>3,2</b>	<b>2</b>	<b>0,9</b>	<b>0,6</b>	<b>1,4</b>	<b>2,2</b>	<b>2,3</b>	<b>3,3</b>	<b>1,6</b>	<b>2,2</b>	<b>&lt;0,4</b>	<b>1,1</b>	<b>0,7</b>	<b>1,9</b>	<b>0,9</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	mg/l	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50
SO <sub>4</sub>	mg/l	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	2,4	1,0	<1,0	<1,0	<1,0	4,3	6,4	6,8	11	6,0	<1,0	<1,0

**Tabelle A6.1:** Konzentrationen in den Eluaten aus den Schüttelversuchen (2:1) mit EOS in der Körnung 0/32 mm

Monat		April	Mai	Juni	Juli	August	September
pH		11,7	11,8	11,8	11,7	11,7	11,7
Lf		1053	1541	1686	1176	1161	1121
Pb	mg/l	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Cd	mg/l	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Ca	mg/l	99	149	188	113	113	110
Cr	mg/l	0,004	<0,002	<0,002	0,16	0,0039	0,0035
Fe	mg/l	0,034	0,040	0,032	0,026	0,031	0,032
K	mg/l	1,5	4,9	3,7	3,3	1,5	1,5
Cu	mg/l	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
Mg	mg/l	0,033	0,015	0,0079	0,023	0,032	0,032
Mn	mg/l	0,0038	0,0033	0,0021	0,0025	0,0020	0,0023
Mo	mg/l	1,8	3,7	3,3	2,3	1,6	1,1
Na	mg/l	2,9	3,4	3,7	2,6	3,2	3,7
Ni	mg/l	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
V	mg/l	0,027	0,0068	0,0030	0,023	0,029	0,022
Zn	mg/l						
Cl	mg/l	1,8	2,9	2,8	2,7	4,1	3,2
<b>F</b>	<b>mg/l</b>	<b>0,9</b>	<b>1,4</b>	<b>1,4</b>	<b>0,5</b>	<b>1,3</b>	<b>1,2</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	mg/l	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50
SO <sub>4</sub>	mg/l	13	2,9	1,1	12	6,6	7,3

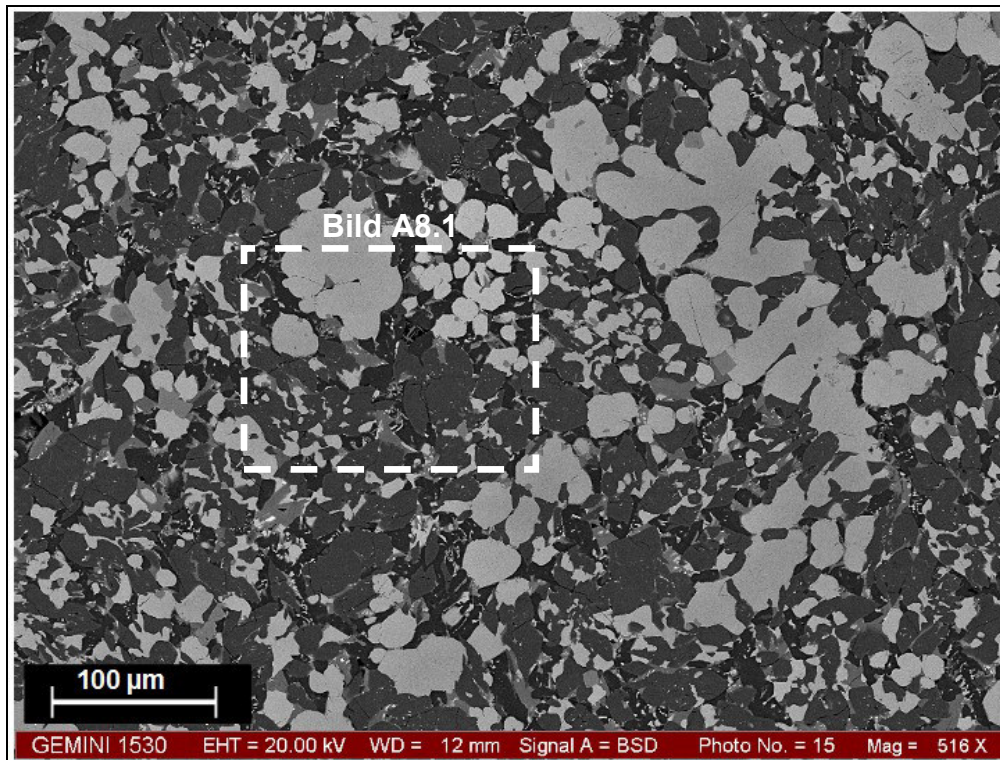
**Tabelle A6.2:** Konzentrationen in den Eluaten aus den Schüttelversuchen (2:1) mit Monatsdurchschnittsproben der EOS in der Körnung 0/32 mm

## A 7 Korngrößenverteilung der EOS 1 bis 16

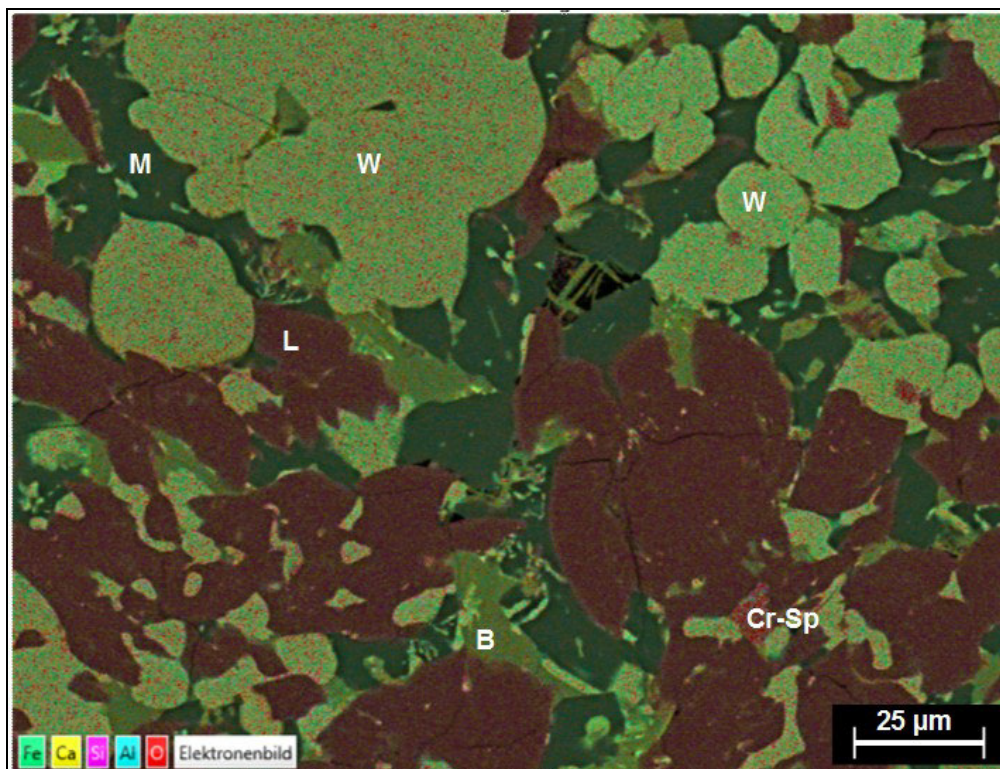


**Bild A7.1:** Korngrößenverteilung der Elektroofenschlacken EOS 1 – EOS 8 (a) sowie EOS 9 – EOS 16 (b); aufbereitete Körnung 0/32 mm

## A 8 REM-Untersuchungen



**Bild A8.1:** Rückstreuelektronenbild eines ausgewählten Bereichs von EOS 7



**Bild A8.2:** Elementverteilungsbild eines Bereichs der EOS 7. W: Wüstit, M: Mayenit, L: Larnit, Cr-Sp: Cr-Spinel

## A 9 Ergebnisse der Säulenversuche (DIN 19528)

Materialart		EOS 2	EOS 2	EOS 2	EOS 2	EOS 2	EOS 2	EOS 2	EOS 2	EOS 2	EOS 2	EOS 2	EOS 2
Prüfkörnung		1/2 mm	1/2 mm	1/2 mm	1/2 mm	2/5 mm	2/5 mm	2/5 mm	2/5 mm	10/32 mm	10/32 mm	10/32 mm	10/32 mm
Fraktion		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
pH		12,0	12,0	12,1	12,3	11,9	12,0	12,2	12,1	11,8	11,9	11,7	11,7
Lf	µS/cm	2040	1879	1811	2360	1925	1899	1874	1805	1080	1281	786	735
Pb	mg/l	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Cd	mg/l	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Ca	mg/l	311	229	213	213	388	234	206	182	131	147	79	69
Cl	mg/l	7,4	4,5	1,3	<1,0	1,7	1,8	<1,0	<1,0	2,0	1,3	<1,0	<1,0
Cr	mg/l	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,0019	<0,001	<0,001	<0,001	0,027	0,0037	0,0021	0,0020
Fe	mg/l	0,024	<0,010	<0,010	<0,010	0,049	<0,010	<0,010	<0,010	0,014	<0,010	<0,010	<0,010
<b>F</b>	<b>mg/l</b>	<b>3,6</b>	<b>4,1</b>	<b>2,9</b>	<b>0,6</b>	<b>4,1</b>	<b>3,5</b>	<b>1,3</b>	<b>0,6</b>	<b>2,3</b>	<b>2,0</b>	<b>0,7</b>	<b>0,5</b>
K	mg/l	2,8	1,8	0,79	<0,50	1,9	0,93	<0,50	<0,50	1,7	0,58	<0,50	<0,50
Cu	mg/l	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Mg	mg/l	0,016	<0,005	<0,005	<0,005	0,031	<0,005	<0,005	<0,005	0,080	0,0076	0,0069	<0,005
Mn	mg/l	0,0024	<0,0005	<0,0005	<0,0005	0,0064	<0,0005	0,0006	<0,0005	0,0059	0,0005	<0,0005	<0,0005
Mo	mg/l	0,013	0,0097	0,0097	0,0055	0,023	0,011	0,0082	0,010	0,14	0,071	0,036	0,026
Na	mg/l	8,2	8,8	7,2	0,85	8,6	7,7	1,8	0,66	1,4	1,6	0,83	<0,50
Ni	mg/l	0,0027	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	mg/l	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50
SO <sub>4</sub>	mg/l	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	14	1,7	0,8	0,8
V	mg/l	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,0037	0,0030	0,012	0,017
Zn	mg/l	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005

**Tabelle A9.1:** Konzentrationen in den Eluaten aus den ausführlichen Säulenversuchen mit EOS 2 in den Körnungen 1/2, 2/5 bzw. 10/32 mm

Materialart		EOS 5	EOS 5	EOS 5	EOS 5	EOS 5	EOS 5	EOS 5	EOS 5	EOS 5	EOS 5	EOS 5	EOS 5
Prüfkörnung		1/2 mm	1/2 mm	1/2 mm	1/2 mm	2/5 mm	2/5 mm	2/5 mm	2/5 mm	10/32 mm	10/32 mm	10/32 mm	10/32 mm
Fraktion		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
pH		12,0	12,4	12,0	12,2	11,8	12,0	11,9	11,8	11,3	11,4	11,4	11,4
Lf	µS/cm	1722	2910	1702	1812	1198	1123	939	775	395	442	411	366
Pb	mg/l	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Cd	mg/l	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Ca	mg/l	193	224	181	131	143	91	74	58	40	41	36	40
Cl	mg/l	8,9	<1,0	<1,0	0,7	6,7	1,6	<1,0	<1,0	1,3	0,8	<1,0	<1,0
Cr	mg/l	0,0046	0,0028	0,0029	0,0012	0,20	0,029	0,016	0,011	0,11	0,069	0,030	0,017
Fe	mg/l	0,034	0,081	0,11	0,029	<0,010	0,010	<0,010	<0,010	0,014	<0,010	<0,010	<0,010
<b>F</b>	mg/l	<b>3,4</b>	<b>1,4</b>	<b>&lt;0,4</b>	<b>&lt;0,4</b>	<b>1,5</b>	<b>0,7</b>	<b>0,4</b>	<b>&lt;0,4</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>&lt;0,4</b>	<b>&lt;0,4</b>
K	mg/l	2,8	0,75	<0,50	<0,50	2,2	0,52	<0,50	<0,50	1,2	<0,50	<0,50	<0,50
Cu	mg/l	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Mg	mg/l	0,015	0,025	0,040	0,029	0,034	0,0073	0,011	0,010	0,17	0,013	0,010	0,010
Mn	mg/l	0,0028	0,010	0,0096	0,0029	0,0015	0,0012	<0,0005	<0,0005	0,015	0,0007	0,0010	<0,0005
Mo	mg/l	0,075	0,009	0,017	0,076	0,20	0,059	0,033	0,015	0,040	0,030	0,017	0,0064
Na	mg/l	6,1	1,3	<0,50	<0,50	7,0	0,84	0,68	<0,50	1,1	0,58	<0,50	<0,50
Ni	mg/l	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	mg/l	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50
SO <sub>4</sub>	mg/l	1,3	<1,0	<1,0	0,9	61	9,8	4,8	2,7	32	19	8,2	3,4
V	mg/l	<0,002	0,0024	0,0042	0,010	0,013	0,050	0,093	0,16	0,042	0,043	0,043	0,052
Zn	mg/l	<0,005	0,0053	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005

**Tabelle A9.2:** Konzentrationen in den Eluaten aus den ausführlichen Säulenversuchen mit EOS 5 in den Körnungen 1/2, 2/5 bzw. 10/32 mm



Materialart		EOS 7	EOS 7	EOS 7	EOS 7	EOS 7	EOS 7	EOS 7	EOS 7	EOS 7	EOS 7	EOS 7	EOS 7
Prüfkörnung		1/2 mm	1/2 mm	1/2 mm	1/2 mm	2/5 mm	2/5 mm	2/5 mm	2/5 mm	10/32 mm	10/32 mm	10/32 mm	10/32 mm
Fraktion		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
pH		12,0	12,0	12,2	12,3	11,9	12,0	12,0	12,1	11,8	11,9	11,8	11,6
Lf	µS/cm	1870	1882	1984	2910	1869	1906	1349	1781	1177	1243	843	665
Pb	mg/l	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Cd	mg/l	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Ca	mg/l	241	214	221	221	258	213	182	132	143	136	82	60
Cl	mg/l	8,0	4,7	<1,0	0,9	3,2	1,8	<1,0	<1,0	2,6	1,6	<1,0	<1,0
Cr	mg/l	0,0025	<0,0010	0,0021	0,0021	0,0030	<0,0010	<0,0010	<0,0010	0,017	0,0025	0,0021	0,0018
Fe	mg/l	0,096	0,016	0,050	0,044	0,062	0,012	<0,010	<0,010	0,028	0,011	<0,010	<0,010
<b>F</b>	<b>mg/l</b>	<b>4,5</b>	<b>4,1</b>	<b>&lt;0,4</b>	<b>&lt;0,4</b>	<b>4,2</b>	<b>2,4</b>	<b>0,6</b>	<b>&lt;0,4</b>	<b>2,5</b>	<b>1,8</b>	<b>0,9</b>	<b>0,4</b>
K	mg/l	3,2	1,4	<0,50	<0,50	1,8	0,77	<0,50	<0,50	1,5	0,53	<0,50	<0,50
Cu	mg/l	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Mg	mg/l	0,012	<0,005	0,0056	0,0065	0,019	0,0055	<0,0050	<0,0050	0,062	<0,0050	0,0050	0,0088
Mn	mg/l	0,0096	0,0011	0,0035	0,0033	0,0072	0,0006	<0,0005	<0,0005	0,0049	0,0009	0,0006	<0,0005
Mo	mg/l	0,015	0,011	0,0039	0,0035	0,017	0,0092	0,0050	0,0055	0,11	0,043	0,024	0,020
Na	mg/l	11	7,1	1,2	0,85	9,1	6,4	1,2	<0,50	1,6	1,6	0,90	<0,50
Ni	mg/l	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	mg/l	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50
SO <sub>4</sub>	mg/l	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	1,0	<1,0	<1,0	<1,0	12	1,3	0,8	<1,0
V	mg/l	<0,002	<0,002	0,0034	0,0034	<0,002	<0,002	<0,002	0,0026	0,0047	0,0052	0,018	0,027
Zn	mg/l	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005

**Tabelle A9.3:** Konzentrationen in den Eluaten aus den ausführlichen Säulenversuchen mit EOS 7 in den Körnungen 1/2, 2/5 bzw. 10/32 mm

## A 10 Ergebnisse des pH-Abhängigkeitsverfahren

Probe		EOS 2	EOS 2	EOS 2	EOS 2	EOS 2
Körnung		0/1 mm	0/1 mm	0/1 mm	0/1 mm	0/1 mm
eingestellter/angestrebter pH-Wert		nat.pH-Wert	10	8	6	4
pH <sub>gemessen</sub>		11,7	9,5	7,6	5,6	4,3
Lf	µS/cm	1723	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Pb	mg/l	<0,0020	<0,0020	<0,0020	<0,0020	0,0106
Cd	mg/l	<0,0005	<0,0005	<0,0005	0,001	<0,0005
Ca	mg/l	260	1370	3079	3391	2845
Cr	mg/l	0,0011	0,010	0,0056	0,0023	0,059
Fe	mg/l	0,024	0,21	0,11	0,18	73
<b>F</b>	<b>mg/l</b>	<b>0,7</b>	<b>2,6</b>	<b>&lt;0,4</b>	<b>&lt;0,4</b>	<b>&lt;0,4</b>
Cu	mg/l	<0,0020	0,0024	0,0030	<0,0020	0,027
Mg	mg/l	0,0073	0,52	17	44	66
Mn	mg/l	<0,0005	0,041	0,50	2,5	14
Mo	mg/l	0,030	1,2	0,72	0,64	0,036
Na	mg/l	3,4	12	33	37	12
Ni	mg/l	<0,0020	<0,0020	0,0022	0,059	0,25
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	mg/l	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	n.b.b.
SO <sub>4</sub>	mg/l	<1,0	10	n.b.b.	n.b.b.	n.b.b.
V	mg/l	<0,0020	0,029	0,029	0,55	1,5
Zn	mg/l	0,011	0,0083	0,0093	0,038	1,0

**Tabelle A10.1:** Konzentrationen in den Eluaten aus dem pH-Abhängigkeitsverfahren mit EOS 2 in der Körnung 0/1 mm



Probe		EOS 5	EOS 5	EOS 5	EOS 5	EOS 5
Körnung		0/1 mm	0/1 mm	0/1 mm	0/1 mm	0/1 mm
eingestellter/angestrebter pH-Wert		nat. pH	10	8	6	4
pH <sub>gemessen</sub>		11,8	9,9	7,7	5,9	4,3
Lf	µS/cm	1428	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Pb	mg/l	<0,002	<0,002	<0,002	0,0031	0,0082
Cd	mg/l	<0,0005	<0,0005	0,0007	<0,0005	0,0007
Ca	mg/l	110	1120	2511	2532	2788
Cr	mg/l	0,094	0,058	0,0085	<0,001	0,13
Fe	mg/l	0,023	<0,010	<0,010	0,13	58
<b>F</b>	<b>mg/l</b>	<b>0,7</b>	<b>0,4</b>	<b>0,8</b>	<b>&lt;0,4</b>	<b>0,5</b>
Cu	mg/l	<0,002	<0,002	0,0021	<0,002	<0,002
Mg	mg/l	0,011	0,45	38	39	82
Mn	mg/l	0,0023	<0,0005	0,58	4,8	16
Mo	mg/l	0,15	0,097	0,17	0,17	0,032
Na	mg/l	0,73	4,6	23	9,4	11
Ni	mg/l	<0,002	<0,002	0,0067	0,034	0,081
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	mg/l	<1,5	<1,5	<1,50	5,1	8,2
SO <sub>4</sub>	mg/l	2,9	n.b.b.	n.b.b.	n.b.b.	n.b.b.
V	mg/l	0,014	1,7	1,7	0,88	0,92
Zn	mg/l	<0,005	<0,005	<0,005	0,071	0,91

**Tabelle A10.2:** Konzentrationen in den Eluaten aus dem pH-Abhängigkeitsverfahren mit EOS 5 in der Körnung 0/1 mm

Probe		EOS 7	EOS 7	EOS 7	EOS 7	EOS 7
Körnung		0/1mm	0/1mm	0/1mm	0/1mm	0/1mm
eingestellter/angestrebter pH-Wert		nat. pH	10	8	6	4
pH <sub>gemessen</sub>		11,9	9,6	7,8	6,5	3,9
Lf	µS/cm	2080	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Pb	mg/l	<0,002	<0,002	<0,002	0,0027	<0,002
Cd	mg/l	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Ca	mg/l	192	1552	2931	2454	3036
Cr	mg/l	0,0014	0,0015	0,0033	<0,0010	0,52
Fe	mg/l	0,031	<0,010	0,041	1,1	99
<b>F</b>	<b>mg/l</b>	<b>1,8</b>	<b>3,4</b>	<b>0,5</b>	<b>&lt;0,4</b>	<b>0,4</b>
Cu	mg/l	<0,002	<0,002	0,0031	<0,002	0,22
Mg	mg/l	0,0093	0,39	21	33	69
Mn	mg/l	0,002	0,0032	0,50	5,1	16
Mo	mg/l	0,012	0,71	0,44	0,17	0,049
Na	mg/l	4,5	11	33	11	16
Ni	mg/l	<0,002	<0,002	0,0041	0,089	0,42
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	mg/l	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	n.b.b.
SO <sub>4</sub>	mg/l	<1,0	12	n.b.b.	n.b.b.	n.b.b.
V	mg/l	<0,002	0,019	0,019	0,51	0,31
Zn	mg/l	<0,005	<0,005	0,0086	0,094	1,0

**Tabelle A10.3:** Konzentrationen in den Eluaten aus dem pH-Abhängigkeitsverfahren mit EOS 7 in der Körnung 0/1 mm

## A 11 Ergebnisse der Schmelzversuche

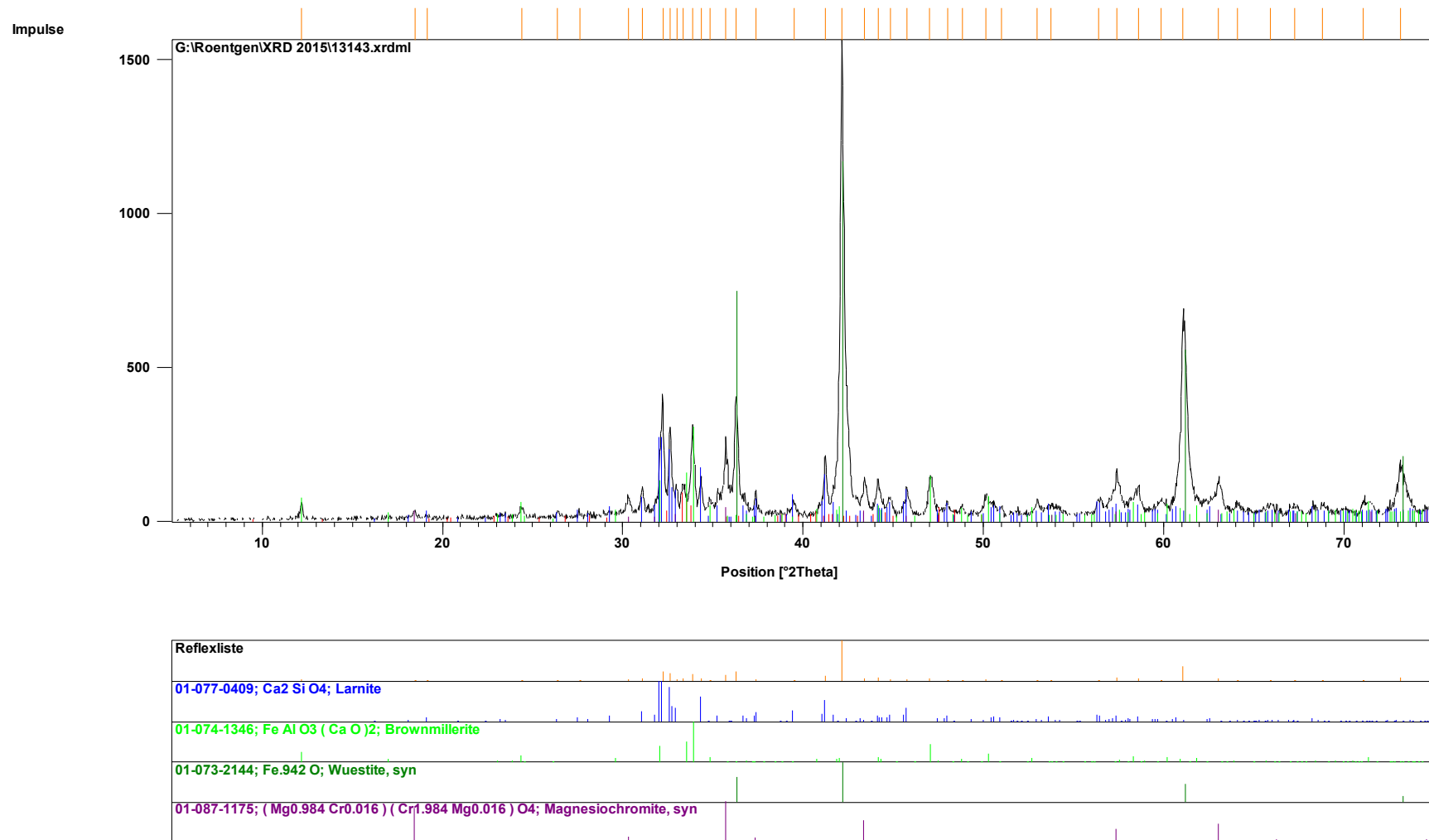


Bild A11.1: Röntgenphasendiagramm EOS 2 nach Schmelzversuch 1 (langsame Abkühlung)

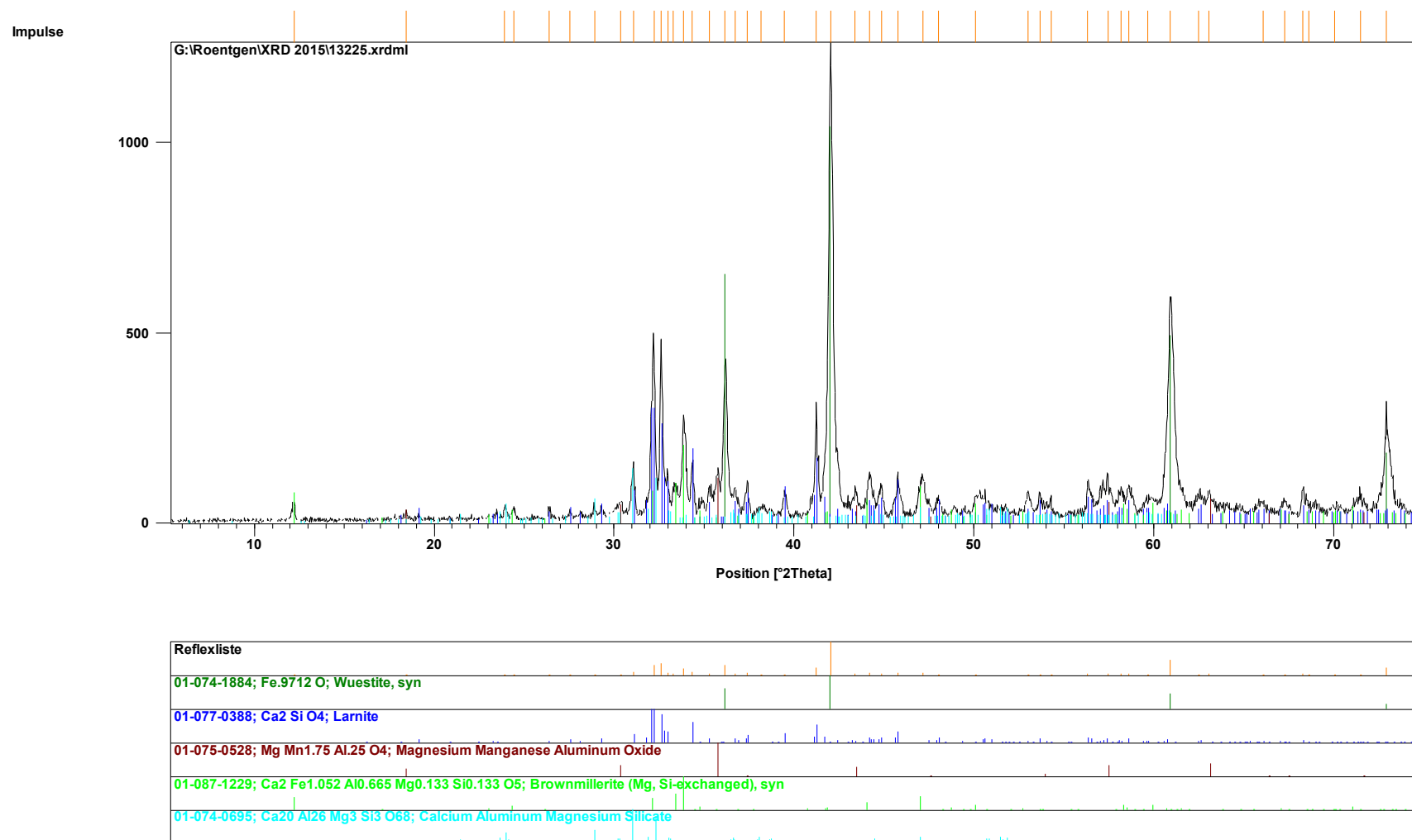
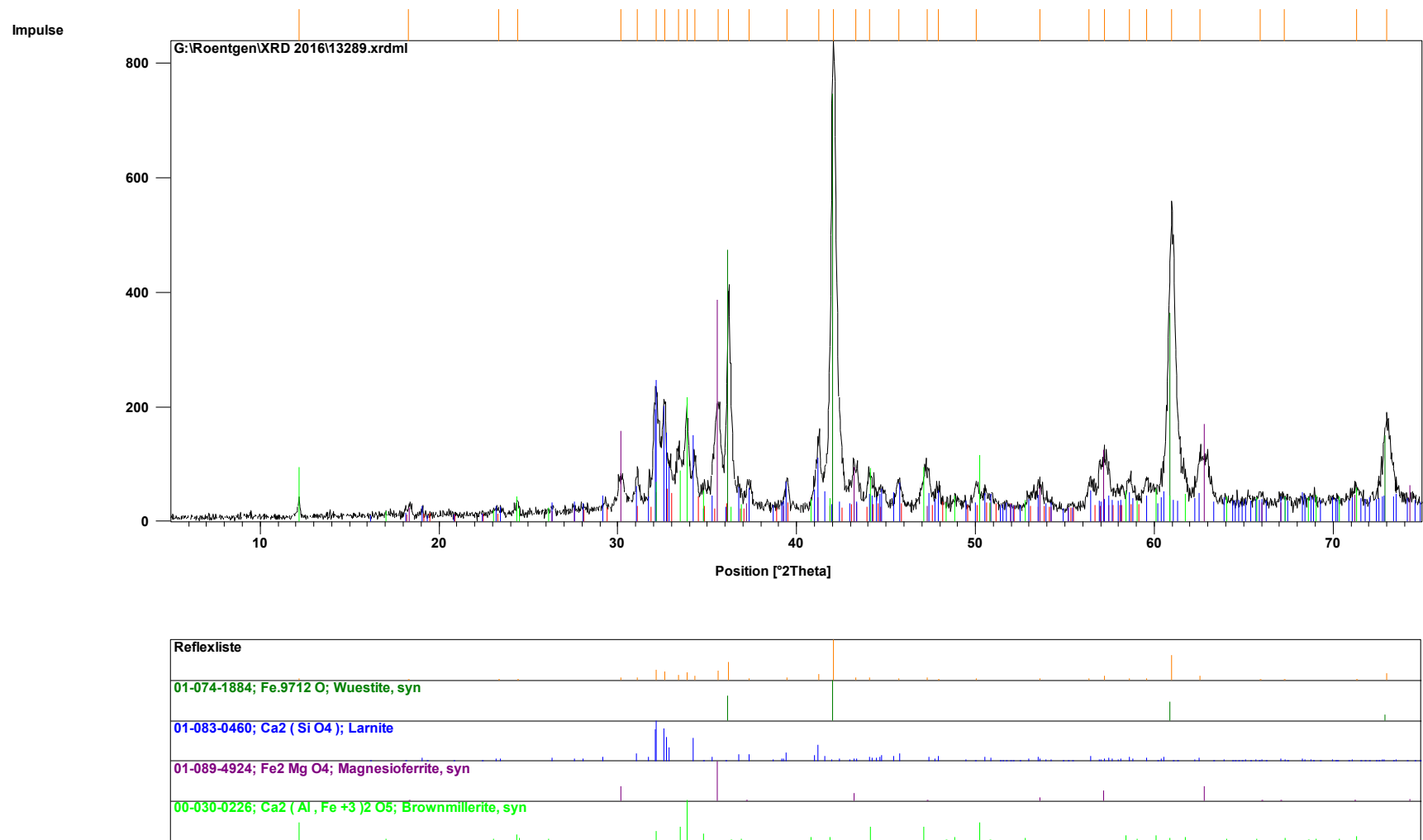


Bild A11.2: Röntgenphasendiagramm EOS 2 nach Schmelzversuch 2 (moderate Abkühlung)



**Bild A11.3:** Röntgenphasendiagramm **EOS 2** nach Schmelzversuch 3 (schnelle Abkühlung)

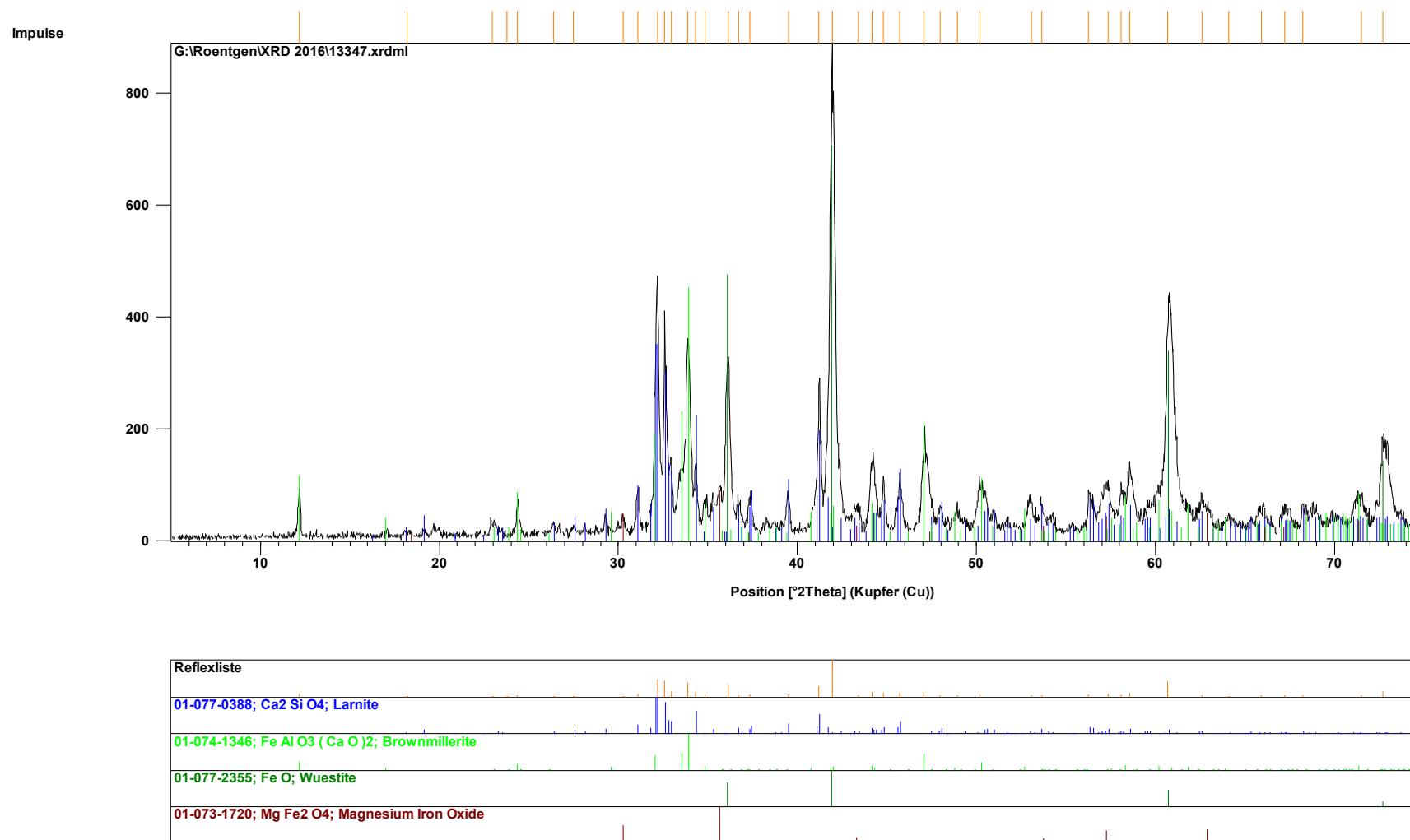
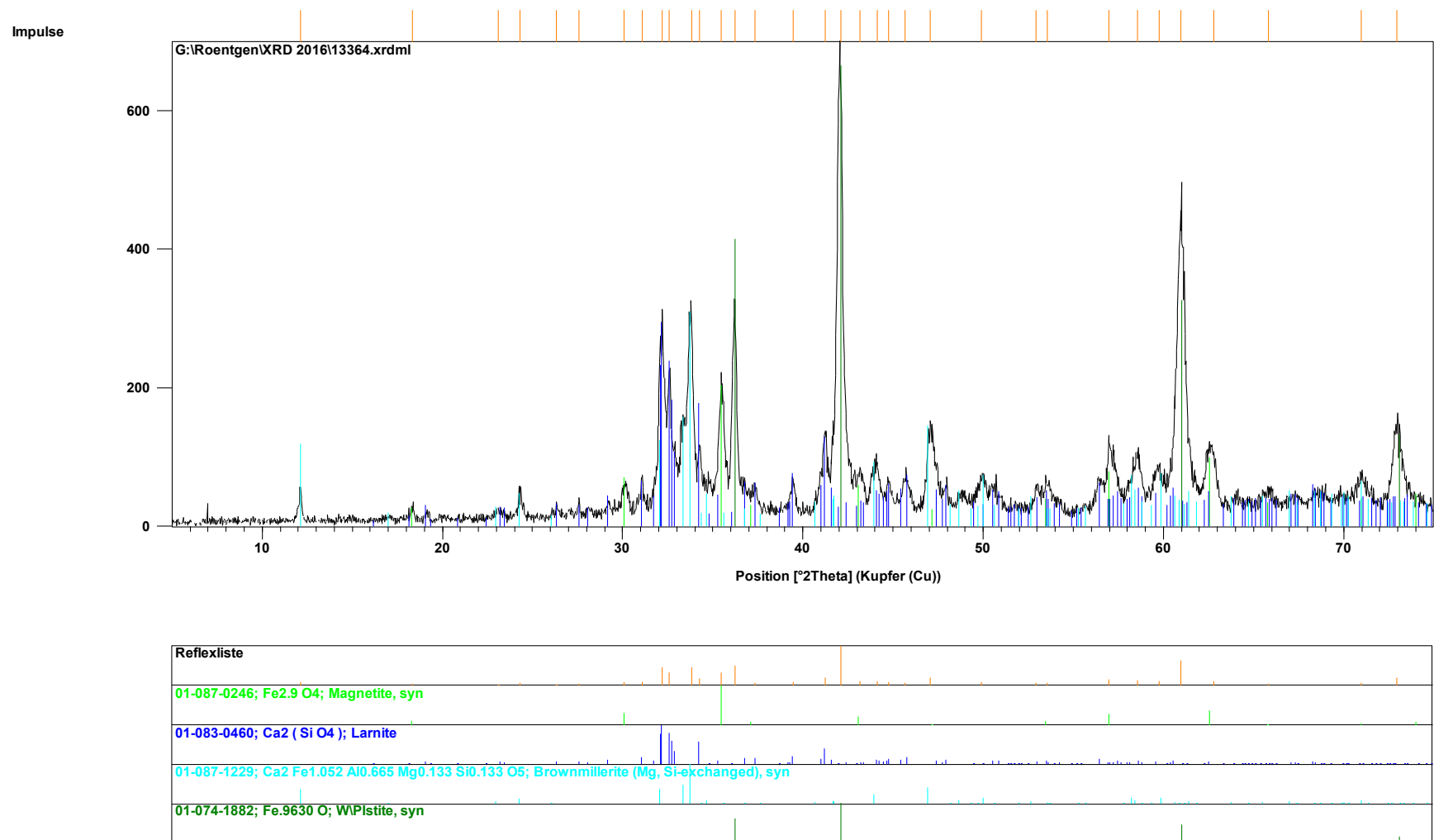
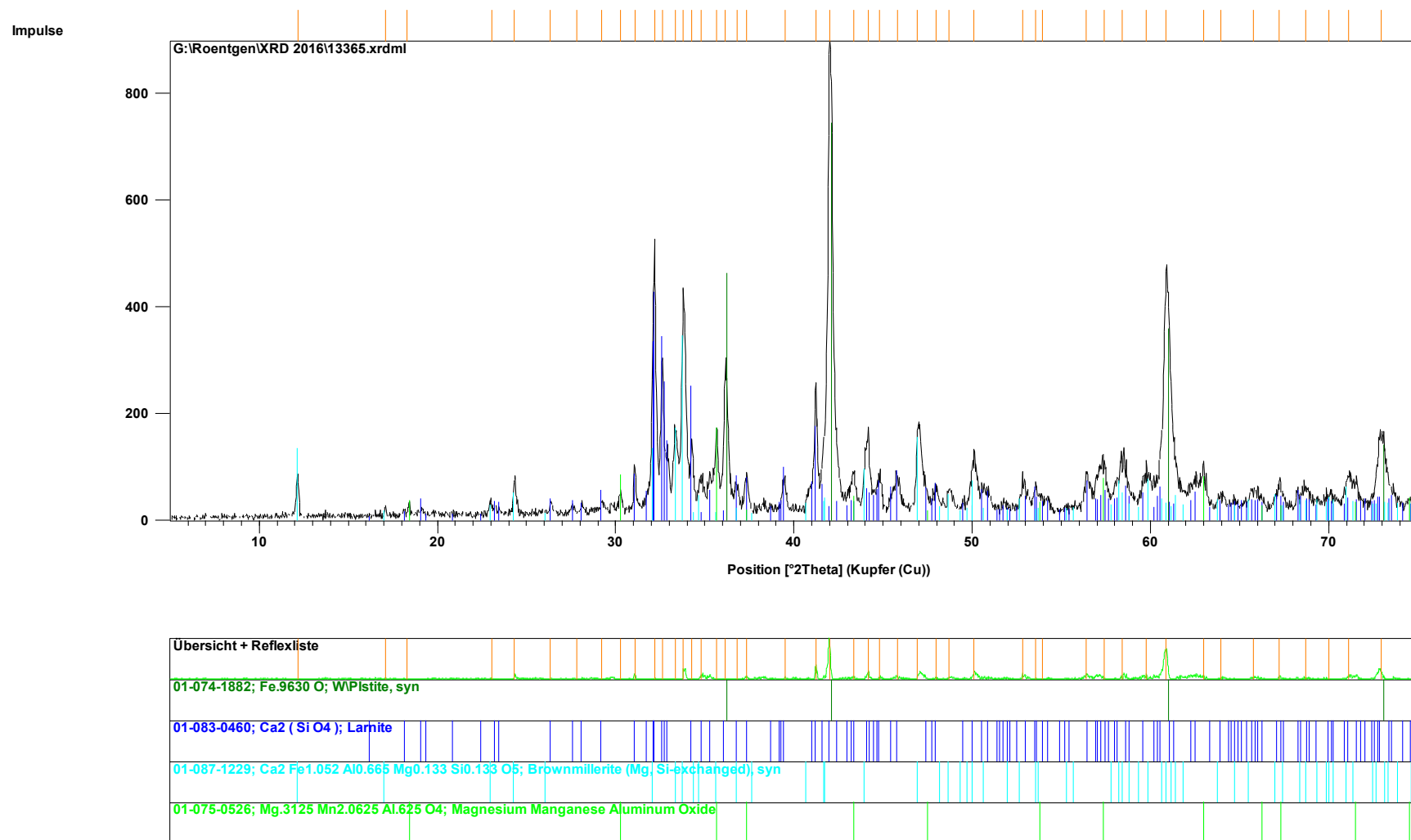


Bild A11.4: Röntgenphasendiagramm EOS 3 nach Schmelzversuch 4 (moderate Abkühlung)



**Bild A11.5:** Röntgenphasendiagramm **EOS 3** nach Schmelzversuch 5 (schnelle Abkühlung)



**Bild A11.6:** Röntgenphasendiagramm **EOS 3** nach Schmelzversuch 6 (moderate Abkühlung, +0,1 % P)



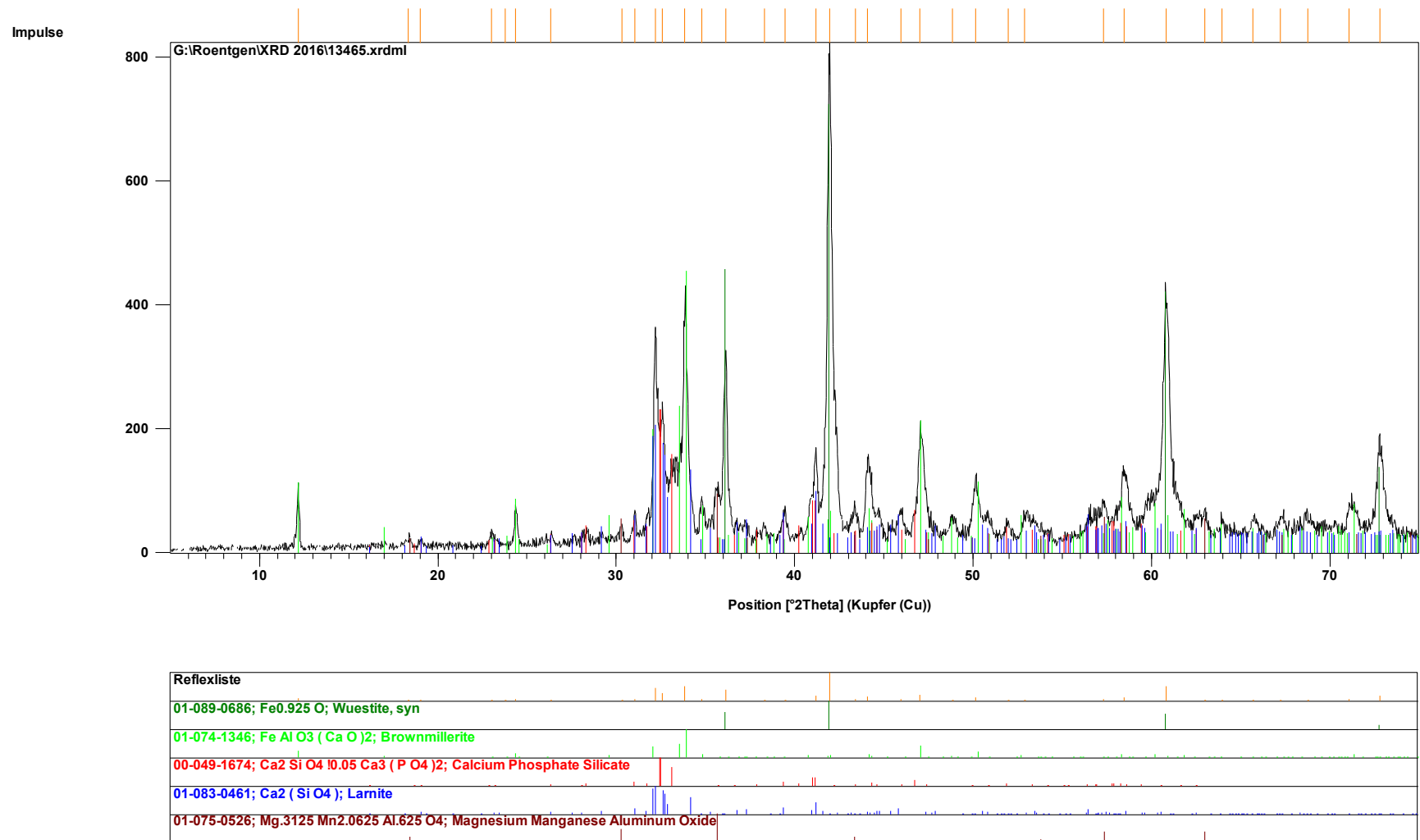
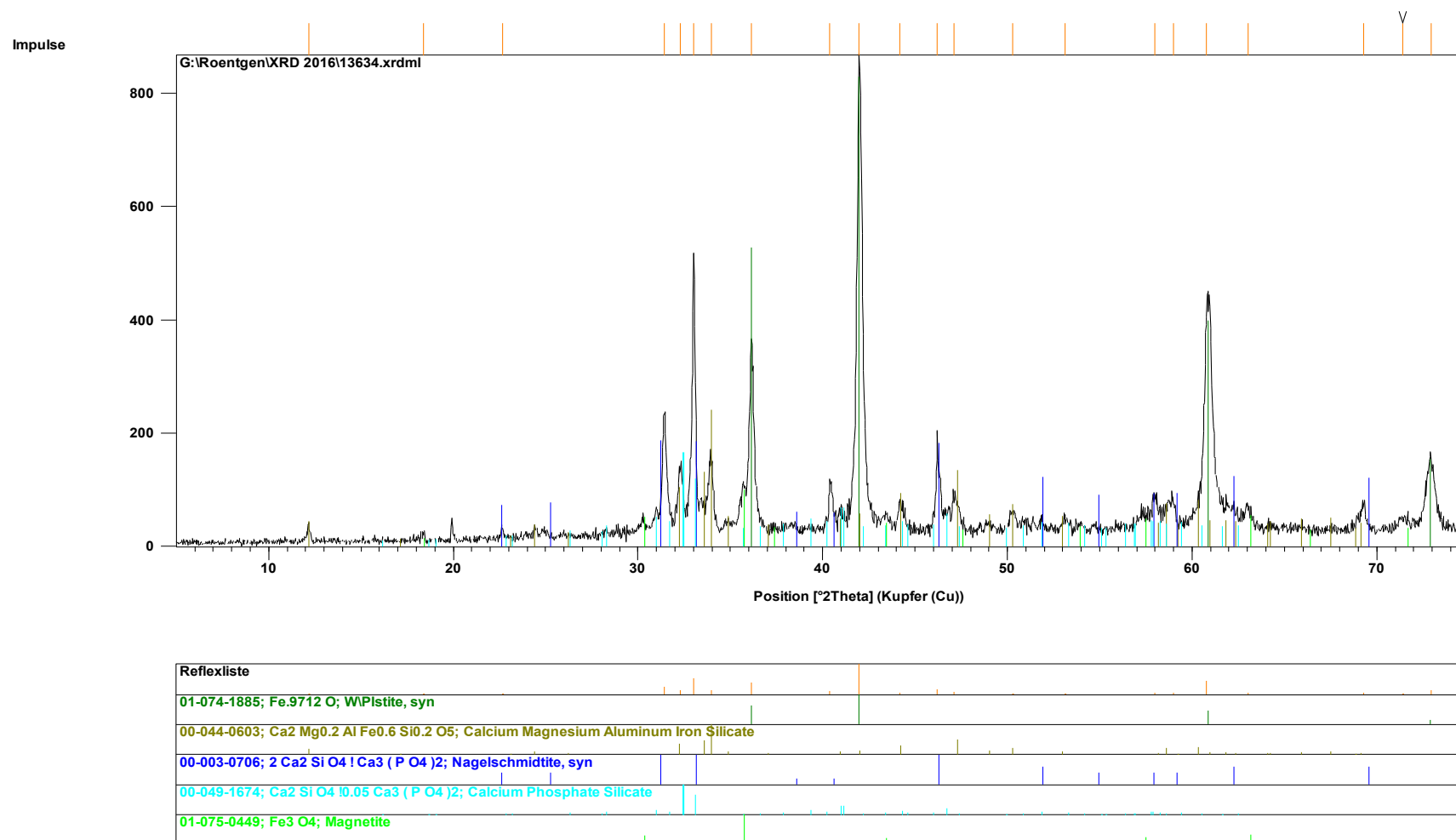
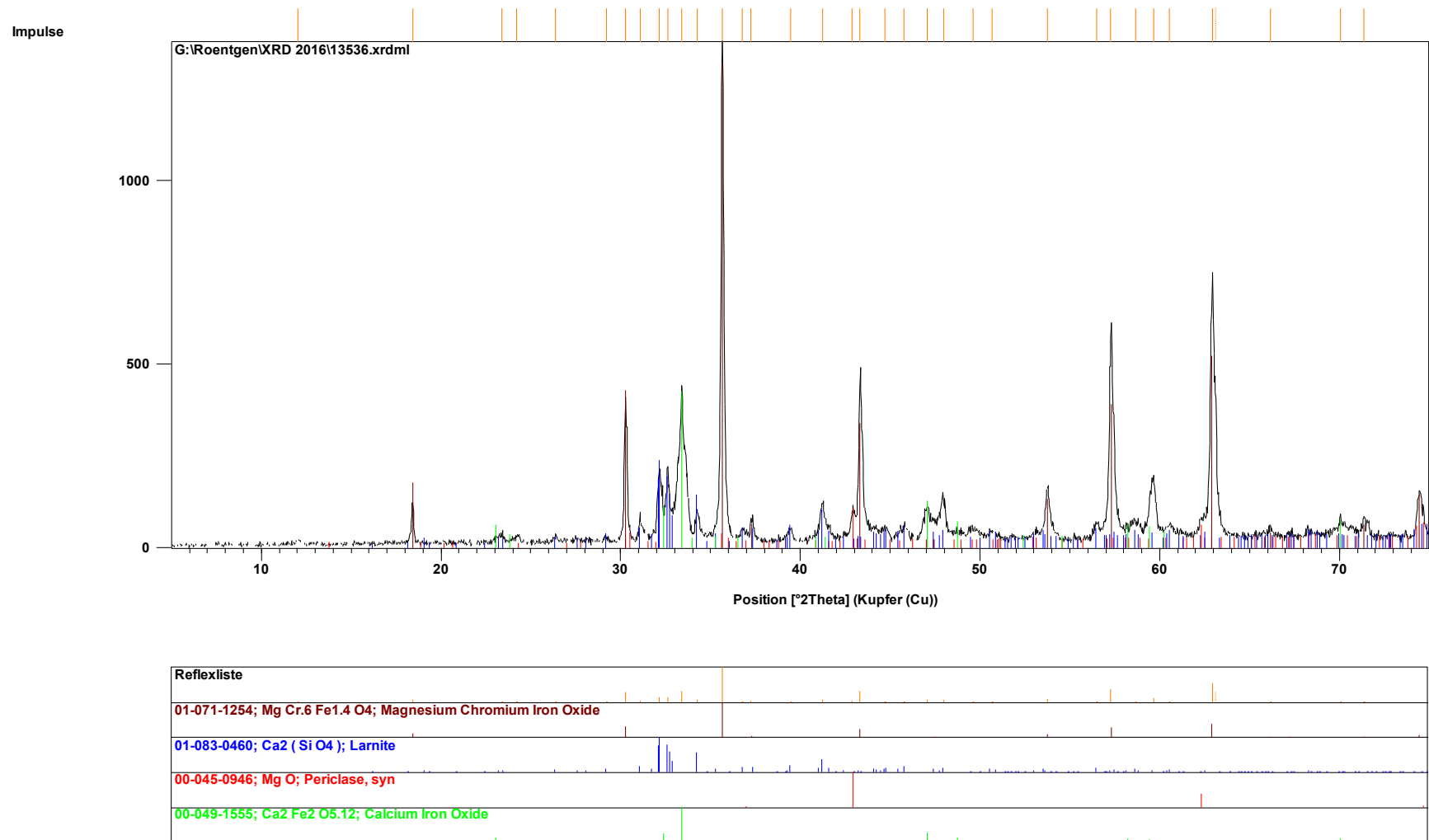


Bild A11.7: Röntgenphasendiagramm EOS 3 nach Schmelzversuch 7 (moderate Abkühlung, +0,6 % P)



**Bild A11.8:** Röntgenphasendiagramm **EOS 3** nach Schmelzversuch 8 (moderate Abkühlung, +2,1 % P)



**Bild A11.8:** Röntgenphasendiagramm **EOS 3** nach Schmelzversuch 9 (moderate Abkühlung, +O<sub>2</sub>)

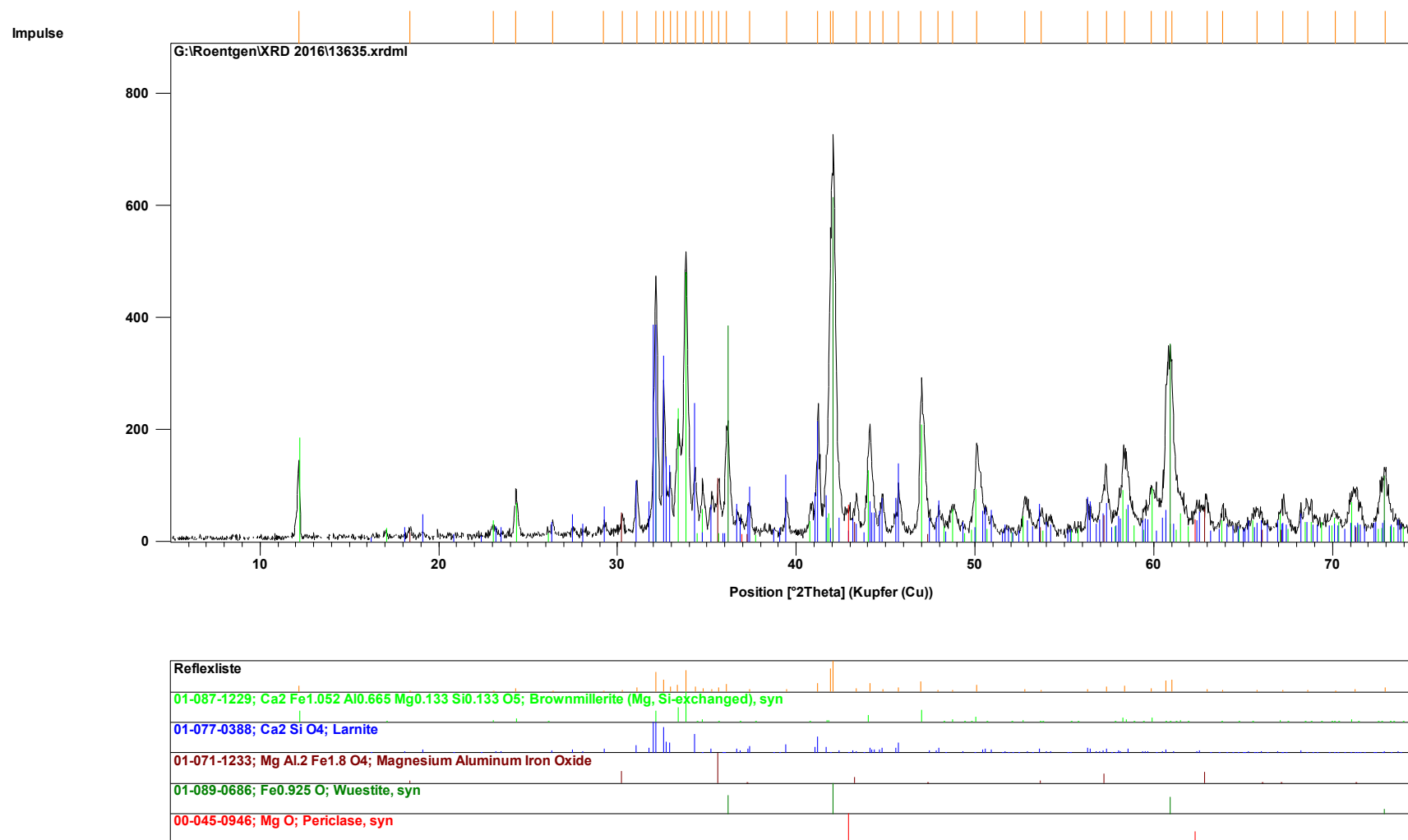


Bild A11.9: Röntgenphasendiagramm EOS 3 nach Schmelzversuch 10 (moderate Abkühlung, +CaO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Versuch		1	2	3
		langsame Abkühlung	moderate Abkühlung	schnelle Abkühlung
Ausgangssprobe		EOS 2	EOS 2	EOS 2
Fe <sub>gesamt</sub>	M.-%	28,0	26,7	28,7
FeO	M.-%	33,8	21,1	20,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M.-%	2,00	14,0	18,1
Fe <sub>met</sub>	M.-%	0,34	0,56	0,22
CaO	M.-%	25,0	28,8	26,5
SiO <sub>2</sub>	M.-%	8,92	10,0	9,23
MgO	M.-%	11,7	8,99	7,93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M.-%	5,81	6,72	6,70
MnO	M.-%	5,94	5,71	6,03
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M.-%	2,91	2,40	2,65
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	M.-%	0,37	0,40	0,41
TiO <sub>2</sub>	M.-%	0,37	0,41	0,41
S <sub>ges</sub>	M.-%	0,19	0,24	0,23
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	M.-%	0,20	0,25	0,26
F	M.-%	0,031	0,028	0,026
Na <sub>2</sub> O	M.-%	0,04	0,04	0,04
K <sub>2</sub> O	M.-%	<0,01	<0,01	<0,01
Cd	mg/kg	<0,5	<0,5	<0,5
Cu	mg/kg	80	98	127
Mo	mg/kg	74	83	78
Ni	mg/kg	48	27	25
Pb	mg/kg	<5,0	<5,0	5,3
Zn	mg/kg	43	45	40

**Tabelle A11.1:** Feststoffgehalte der EOS 2 nach den Schmelzversuchen und unterschiedlichen Abkühlmethoden

Versuch		1	2	3
		langsame Abkühlung	moderate Abkühlung	schnelle Abkühlung
Ausgangssprobe		EOS 2	EOS 2	EOS 2
Körnung		2/5 mm	2/5 mm	2/5 mm
pH		12,1	12,2	12,3
Lf	µS/cm	1741	2240	1950
Pb	mg/l	<0,0020	<0,0020	<0,0020
Cd	mg/l	<0,0005	<0,0010	<0,0010
Ca	mg/l	135	230	218
Cl	mg/l	1,4	2,2	<1,0
Cr <sub>gesamt</sub>	mg/l	0,0027	<0,0020	0,0025
Fe	mg/l	0,051	0,040	0,039
F	mg/l	0,7	0,8	1,7
K	mg/l	0,52	0,80	0,60
Cu	mg/l	<0,0040	<0,0040	<0,0040
Mg	mg/l	0,018	0,015	0,045
Mn	mg/l	0,0011	<0,0020	0,0023
Mo	mg/l	0,13	0,020	0,28
Na	mg/l	0,61	1,2	1,5
Ni	mg/l	<0,0020	<0,0020	<0,0020
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	mg/l	<1,50	<1,50	<1,50
SO <sub>4</sub>	mg/l	2,4	<1,0	<1,0
V	mg/l	0,013	<0,0020	0,0063
Zn	mg/l	<0,0050	<0,0050	0,0077

**Tabelle A11.2:** Konzentrationen in Eluaten aus Schüttelversuchen (DIN 19529) mit der EOS 2 nach den Schmelzversuchen und unterschiedlichen Abkühlmethoden

Versuch		4	5
		moderat Abkühlung	schnelle Abkühlung
		EOS 3	EOS 3
Fe <sub>gesamt</sub>	M.-%	34,7	34,2
FeO	M.-%	19,4	17,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M.-%	15,2	17,7
Fe <sub>met</sub>	M.-%	0,50	0,34
CaO	M.-%	30,7	31,7
SiO <sub>2</sub>	M.-%	9,47	9,82
MgO	M.-%	8,10	7,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M.-%	5,12	5,26
MnO	M.-%	5,85	5,86
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M.-%	2,46	2,47
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	M.-%	0,49	0,47
TiO <sub>2</sub>	M.-%	0,37	0,38
S <sub>ges</sub>	M.-%	0,23	0,21
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	M.-%	0,23	0,22
F	M.-%	0,033	0,036
Na <sub>2</sub> O	M.-%	0,07	0,04
K <sub>2</sub> O	M.-%	<0,01	<0,01
Cd	mg/kg	<0,4	<0,5
Cu	mg/kg	106	129
Mo	mg/kg	61	67
Ni	mg/kg	20	37
Pb	mg/kg	<5,0	167
Zn	mg/kg	70	102

**Tabelle A11.3:** Feststoffgehalte der EOS 3 nach den Schmelzversuchen und unterschiedlichen Abkühlmethoden

Versuch		4	5
		moderat Abkühlung	schnelle Abkühlung
Ausgangsprobe		EOS 3	EOS 3
Körnung		2/5 mm	2/5 mm
pH		12,7	11,8
Lf	µS/cm	3350	1258
Pb	mg/l	<0,002	0,0035
Cd	mg/l	<0,001	<0,001
Ca	mg/l	239	91
Cl	mg/l	2,1	1,8
Cr <sub>gesamt</sub>	mg/l	0,0074	0,016
Fe	mg/l	0,15	0,042
F	mg/l	1,3	0,70
K	mg/l	0,59	<0,50
Cu	mg/l	<0,004	<0,004
Mg	mg/l	0,035	0,071
Mn	mg/l	0,020	0,004
Mo	mg/l	0,022	0,10
Na	mg/l	1,4	1,4
Ni	mg/l	<0,002	<0,002
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	mg/l	<1,50	<1,50
SO <sub>4</sub>	mg/l	<1,0	7,3
V	mg/l	<0,0020	0,025
Zn	mg/l	0,027	<0,005

**Tabelle A11.4:** Konzentrationen in Eluaten aus Schüttelversuchen (DIN 19529) mit der EOS 3 nach den Schmelzversuchen und unterschiedlichen Abkühlmethoden



		6	7	8	9	10
		moderate Abkühlung + 0,1 % P	moderat Abkühlung + 0,6 % P	moderate Abkühlung + 2,1 % P	moderat Abkühlung; O <sub>2</sub>	moderate Abkühlung + 8,3 % CaO + 2,8 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		EOS 3	EOS 3	EOS 3	EOS 3	EOS 3
P-Träger		Rohphosphat	Rohphosphat	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-	-
Fe <sub>gesamt</sub>	M.-%	33,2	30,9	23,3	31	23,2
FeO	M.-%	20,7	20,7	23,6	n.b.b.	15,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M.-%	12,2	10,6	6,61	n.b.b.	15,9
Fe <sub>met</sub>	M.-%	0,45	0,62	0,34	0,22	0,45
CaO	M.-%	30,6	32,8	28,7	27,3	34,9
SiO <sub>2</sub>	M.-%	9,35	9,92	9,14	8,84	9,12
MgO	M.-%	9,56	7,04	8,27	9,53	7,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M.-%	4,99	5,77	5,35	9,21	7,79
MnO	M.-%	5,80	5,25	5,47	5,45	5,12
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M.-%	2,67	2,06	2,31	2,57	1,80
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	M.-%	0,66	1,70	4,66	0,41	0,44
TiO <sub>2</sub>	M.-%	0,36	0,39	0,24	0,33	0,23
S <sub>ges</sub>	M.-%	0,20	0,30	0,21	0,024	0,17
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	M.-%	0,21	0,24	0,21	0,2	0,2
F	M.-%	0,055	0,142	0,025	0,027	0,029
Na <sub>2</sub> O	M.-%	0,04	0,08	0,07	0,06	0,08
K <sub>2</sub> O	M.-%	<0,01	0,01	2,43	<0,01	0,01
Cd	mg/kg	<0,5	<0,5	<5,0	<0,5	<5,0
Cu	mg/kg	86	91	<0,5	86	<0,5
Mo	mg/kg	62	67	82	59	80
Ni	mg/kg	42	17	52	21	60
Pb	mg/kg	<5,0	<5,0	15	<5,0	20
Zn	mg/kg	83	65	21	82	65

**Tabelle A11.5:** Feststoffgehalte der EOS 3 nach den Schmelzversuchen mit Behandlung der EOS und moderater Abkühlung

		6	7	8	9	10
		moderate Abkühlung + 0,1 % P	moderat Abkühlung + 0,6 % P	moderate Abkühlung + 2,1 % P	moderat Abkühlung; O <sub>2</sub>	moderate Abkühlung + 8,3 % CaO + 2,8 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		EOS 3	EOS 3	EOS 3	EOS 3	EOS 3
P-Träger		Rohphosphat	Rohphosphat	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-	-
pH		12,0	12,0	12,0	11,7	12,2
Lf	μS/cm	2360	2380	2380	1024	3090
Pb	mg/l	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Cd	mg/l	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Ca	mg/l	169	179	153	74	217
Cl	mg/l	0,8	2,2	1,6	2,2	3,0
Cr <sub>gesamt</sub>	mg/l	0,012	0,020	0,004	0,36	0,0038
Fe	mg/l	0,051	0,047	0,043	<0,010	0,084
F	mg/l	1,3	1,6	0,5	0,6	0,8
K	mg/l	0,94	0,83	265	<0,50	2,1
Cu	mg/l	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
Mg	mg/l	0,038	0,020	0,013	0,14	0,018
Mn	mg/l	<0,002	0,0024	<0,002	<0,002	0,0093
Mo	mg/l	0,073	0,074	0,41	0,12	0,0074
Na	mg/l	1,5	1,2	1,1	0,98	7,8
Ni	mg/l	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	mg/l	<1,50	<1,50	<1,5	<1,50	<1,50
SO <sub>4</sub>	mg/l	3,2	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
V	mg/l	<0,0020	0,0035	0,0034	0,58	<0,0020
Zn	mg/l	0,15	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005

**Tabelle A11.6:** Konzentrationen in Eluaten aus Schüttelversuchen (DIN 19529) mit der EOS 3 nach den Schmelzversuchen mit Behandlung der EOS und moderater Abkühlung

## A 12 Ergebnisse der Betriebsversuche

		EOS A		EOS B	
		Beetprobe	Schnelle Abkühlung	Beetprobe	Schnelle Abkühlung
Fe <sub>gesamt</sub>	M.-%	31,4	31,7	27,3	27,7
FeO	M.-%	27,9	29,8	22,4	22,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M.-%	13,2	11,6	12,8	13,3
Fe <sub>met</sub>	M.-%	0,56	0,45	0,89	0,84
CaO	M.-%	20,9	22,8	31,8	31,6
SiO <sub>2</sub>	M.-%	8,42	9,89	7,87	7,61
MgO	M.-%	11,9	8,93	10,1	9,12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M.-%	6,06	6,61	4,78	4,72
MnO	M.-%	5,71	5,49	5,95	5,5
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M.-%	3,39	2,11	1,92	1,73
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	M.-%	0,30	0,34	0,41	0,39
TiO <sub>2</sub>	M.-%	0,33	0,38	0,26	0,26
S <sub>ges</sub>	M.-%	0,24	0,26	0,28	0,28
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	M.-%	0,16	0,19	0,17	0,17
F	M.-%	0,026	0,028	0,032	0,035
Na <sub>2</sub> O	M.-%	0,03	0,02	0,02	0,02
K <sub>2</sub> O	M.-%	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
<hr/>					
Cd	mg/kg	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Cu	mg/kg	89	94	73	73
Mo	mg/kg	73	76	53	52
Ni	mg/kg	23	17	29	26
Pb	mg/kg	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
Zn	mg/kg	17	21	33	45

**Tabelle A12.1:** Feststoffgehalte der EOS A und B aus den Betriebsversuchen mit unterschiedlicher Abkühlung

		EOS A		EOS B	
		Beetprobe	Schnelle Abkühlung	Beetprobe	Schnelle Abkühlung
pH		12,0	12,0	12,0	12,0
Lf	µS/cm	1438	1605	2290	2260
Pb	mg/l	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Cd	mg/l	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Ca	mg/l	125	151	154	147
Cl	mg/l	0,9	1,2	1,1	1,5
Cr <sub>gesamt</sub>	mg/l	<0,002	<0,002	0,016	0,012
Fe	mg/l	0,034	0,041	0,021	0,027
F	mg/l	0,6	1,1	0,8	0,5
K	mg/l	<0,50	0,52	0,95	0,95
Cu	mg/l	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
Mg	mg/l	0,023	0,022	0,012	0,023
Mn	mg/l	<0,002	<0,002	<0,002	0,0038
Mo	mg/l	0,075	0,084	0,057	0,042
Na	mg/l	<0,50	<0,50	0,60	0,69
Ni	mg/l	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	mg/l	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50
SO <sub>4</sub>	mg/l	11	8,4	2,7	4,2
V	mg/l	0,044	0,027	0,004	0,0065
Zn	mg/l	<0,005	<0,005	<0,005	0,012

**Tabelle A12.2:** Konzentrationen in Eluaten aus Schüttelversuchen (DIN 19529) mit den EOS A und B aus den Betriebsversuchen mit unterschiedlicher Abkühlung