

Volmer Betonwerk GmbH & Co. KG

**Umweltentlastung durch Entwicklung eines Verfahrens  
zur Verfestigung und Rückführung von Schlämmen  
aus Nassentstaubungsanlagen der Eisen- und Stahlindustrie**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,  
gefördert unter dem Aktenzeichen 32417/01 von der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Band I

von

Heinz Dislich & Dipl.-Ing. Ralf Abel & Dr. Peter Drissen & David Algermissen, M. Sc.

März 2016

Duisburg

Bezugsmöglichkeit des Abschlussberichtes:

Dieser Bericht kann über die Deutsche Bundesstiftung Umwelt ([www.dbu.de](http://www.dbu.de)) bezogen werden.

Volmer Betonwerk GmbH & Co. KG

**Umwentlastung durch Entwicklung eines Verfahrens  
zur Verfestigung und Rückführung von Schlämmen  
aus Nassentstaubungsanlagen der Eisen- und Stahlindustrie**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,  
gefördert unter dem Aktenzeichen 32417/01 von der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Band I

von

Heinz Dislich & Dipl.-Ing. Ralf Abel & Dr. Peter Drissen & David Algermissen, M. Sc.

März 2016

Duisburg

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



|    |                 |         |           |             |                  |
|----|-----------------|---------|-----------|-------------|------------------|
| Az | <b>32417/01</b> | Referat | <b>21</b> | Fördersumme | <b>120.000 €</b> |
|----|-----------------|---------|-----------|-------------|------------------|

**Antragstitel**                      **Umwelzentlastung durch Entwicklung eines Verfahrens zur Verfestigung und Rückführung von Schlämmen aus Nassentstaubungsanlagen der Eisen- und Stahlindustrie**

**Stichworte**

|               |                   |             |                 |
|---------------|-------------------|-------------|-----------------|
| Laufzeit      | Projektbeginn     | Projektende | Projektphase(n) |
| <b>1 Jahr</b> | <b>01.01.2015</b> |             |                 |

|                  |            |
|------------------|------------|
| Zwischenberichte | 24.07.2015 |
|------------------|------------|

|                              |  |                 |                   |
|------------------------------|--|-----------------|-------------------|
| <b>Bewilligungsempfänger</b> | Volmer Betonwerk GmbH & Co. KG<br>Sympher Straße 101<br>47138 Duisburg | Tel 0203/994670 | Fax 0203/99467-14 |
|                              |  | Projektleitung  |                   |
|                              |  | Dipl.-Ing. Abel |                   |

|                   |                 |
|-------------------|-----------------|
| <b>Bearbeiter</b> | Dipl.-Ing. Abel |
|-------------------|-----------------|

|                            |   |
|----------------------------|---|
| <b>Kooperationspartner</b> | FEhS - Institut für Baustoff-Forschung e.V.<br>Bliersheimer Straße 62, 47229 Duisburg |
|----------------------------|---|

***Zielsetzung und Anlass des Vorhabens***

Zielsetzung des Vorhabens ist es, ein umweltschonendes Verfahren zur Verfestigung und Verpressung von Schlämmen aus Nassentstaubungsanlagen der Hüttenwerke der Eisen- und Stahlindustrie zu entwickeln. Mit diesem Verfahren ist es möglich, die bislang nicht zu verfestigenden Schlämme in einen Zustand zu überführen, der aufgrund geänderter Materialeigenschaften eine Verpressung erlaubt. Verpresste und formstabile Schlämme aus Nassentstaubungsanlagen sollen wieder in die Prozessstufen der Eisen- und Stahlindustrie, aus denen sie stammen, eingesetzt werden.

Der überwiegende Anteil der Schlämme aus den Nassentstaubungsanlagen wird derzeit deponiert. Schlämme enthalten Wertstoffe, hauptsächlich Eisen und Kohlenstoff, die bei einem Wiedereinsatz zur Ressourcenschonung beitragen. Mit einem Wiedereinsatz ließen sich allein in Deutschland 300.000 t/a Schlammengen wiederverwerten, die bisher deponiert werden. Hierdurch ließen sich allein in Deutschland rein rechnerisch jährlich ca. 135.000 t Eisen und 40.000 t Kohlenstoff einsparen. Diese Einsparung von natürlichen Ressourcen erzeugt weiterhin eine große Menge an eingesparter Energie.

***Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden***

AS 1: Wissenschaftliche Analyse potentieller Faktoren

- Chemische Zusammensetzung, Mineralogie, Korngrößenverteilung, Kornform
- Restfeuchte, Analytik der Porenlösung, Reduction Under Load Test (RUL)

AS 2: Modellierung und Entwicklung gemäß Hemmnisanalyse

- Ermittlung des Einflusses verschiedener Parameter (AS 1) auf das Verfestigungsverhalten mittels Regressionsanalyse (Hemmnisanalyse war nicht zielführend)

AS 3: Verifizierung der Maßnahmen im Kleinversuch

- Theoretische Analyse und Entwicklung von Rezepturen und Verfahren gemäß AS 2

AS 4: Analyse und Bewertung der in Kleinversuchen entstandenen Produkte

- Analyse der verbesserten Verfestigung hinsichtlich Formgebung, Formstabilität, Festigkeit
- Analyse der erforderlichen industriellen Umsetzung
- Untersuchung und Auswertung des Wiedereinbringens der Agglomeratsteine in die Prozesse

## **Ergebnisse und Diskussion**

Die Zielsetzung des Forschungsvorhabens war es, die Grundlagen für ein umweltschonendes Verfahren zur industriellen Verfestigung und Formung von Schlämmen aus Nassentstaubungsanlagen der Eisen- und Stahlindustrie zu entwickeln.

Im Rahmen der Projektarbeiten ist es gelungen, aus Konverter- und Gichtgasschlamm formstabile und damit für ein Recycling handhabbare Agglomeratsteine herzustellen. Die umfassenden Untersuchungsergebnisse der chemischen und mineralischen Zusammensetzung, der Korngrößenverteilung und Kornform sowie der Einfluss von Stützkorn flossen in eine Hemmnisanalyse ein und waren richtungweisend für die Entwicklung von Rezepturen zur Herstellung der Agglomeratsteine aus den Schlämmen. Durch den Einsatz unterschiedlicher Zementarten wurden die angestrebten Kennwerte der Agglomeratsteine weiter optimiert.

Das neu entwickelte Verfahren wird es ermöglichen, erstmals auch Schlämme zu Steinen zu formen und diese dann problemlos in die metallurgischen Prozesse zu recyceln, wie es mit Stäuben aus Trockenentstaubungsanlagen betriebliche Praxis ist. Der Wiedereinsatz von Schlämmen in fester Steinform wird die zu deponierenden Mengen dieser Schlämme vermindern und damit der Zielsetzung einer Kreislaufwirtschaft und Ressourceneffizienz Rechnung getragen werden.

Die Aufgabenstellung des Forschungsvorhabens, Lösungswege zur Verfestigung von Schlämmen aus den Nassentstaubungsanlagen der Hüttenwerke zu erarbeiten, wurde erfüllt. Mit den in den Laborversuchen erreichten Ergebnissen wurden aus Konverterschlamms in der Steinfabrik Volmer Agglomeratsteine erfolgreich erzeugt. Der Einsatz dieser Agglomeratsteine in den Konverterprozess war ebenfalls erfolgreich. Die metallurgische Zielsetzung der Kühlung von Stahlschmelzen durch den Einsatz der Agglomeratsteine wurde bestätigt.

In Hinblick auf Ressourceneffizienz könnten in Deutschland mit dem vorgeschlagenen und erprobten Verfahrensweg jährlichen deponierten Eisenmengen von ca. 135.000 t sowie ca. 40.000 t Kohlenstoff einer Nutzung zugeführt werden. Durch den Wegfall des Transports entsprechender Erzmengen aus Übersee ergeben sich erhebliche Energieeinsparungen für den Transport. Gleichzeitig würde die Umwelt durch Einsparung von wertvollem Deponieraum für etwa 300.000t Schlämmen entlastet.

## **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Das Projekt wurde im Arbeitskreis „Sekundärrohstoffe und Schlackenmetallurgie“ des FEhS-Instituts auf den Sitzungen am 4. Mai und 9. November 2015 sowie in einem Seminar des VDEh Stahlinstituts am 15./16. Juni 2015 vorgestellt. An diesen Sitzungen nehmen Vertreter der in Deutschland, Österreich und den Niederlande ansässigen Stahlwerke teil. Eine unmittelbare Ansprache interessierter Kreis ist somit gegeben. Seitens des FEhS-Instituts ist für 2016 ein Betrag zu diesem Projekt im Report des FEhS-Instituts vorgesehen. Die Reporte sind auf der Homepage des FEhS-Instituts als Download kostenlos verfügbar.

## **Fazit**

Mit dem vorliegenden Projekt wurden die technischen Grundlagen für eine industrielle Aufbereitung von Schlämmen aus der Stahlindustrie für ein ökonomisches und ökologisches Recycling dieser Materialien erarbeitet. Die erzielten Ergebnisse entsprechend den bei Antragstellung formulierten Aufgaben und Erwartungen.

Für die Weiterentwicklung der erarbeiteten Ergebnisse zu einer stabilen großtechnischen Verarbeitung von Schlämmen zu Agglomeratsteine und deren Wiedereinsatz in die metallurgischen Prozesse soll der nachstehend dargestellte Materialkreislauf realisiert werden. Zur Umsetzung dieser Entwicklung wurde ein Projekt für die industrielle Umsetzung bei der Bundesstiftung Umwelt beantragt.

## Inhaltsverzeichnis

|  |    |
|--|----|
| Projektkennblatt   | 4  |
| Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen  | 7  |
| Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen  | 8  |
| 1. Zusammenfassung   | 9  |
| 2. Einleitung  | 10 |
| 3. Hauptteil   | 14 |
| 3.1 Darstellung der einzelnen Arbeitsschritte sowie der dabei angewandten Methoden und der tatsächlich erzielten Ergebnisse:   | 14 |
| 3.1.1 Arbeitsschritt 1: Wissenschaftliche Analyse potentieller Faktoren, die einer erfolgreichen Formgebung und Verfestigung der Schlämme entgegenstehen   | 14 |
| 3.1.2 Arbeitsschritt 2: Modellierung und Entwicklung der Schritte (Verfahren, Hilfsstoffe) zur Verbesserung der Formungs- und Verfestigungseigenschaften gemäß den Erkenntnissen aus der Hemmnisanalyse    | 25 |
| 3.1.3 Arbeitsschritt 3: Verifizierung der Maßnahmen im Kleinversuch  | 28 |
| 3.1.4 Arbeitsschritt 4: Analyse und Bewertung der in den Kleinversuchen entstandenen Produkte  | 29 |
| 3.2 Diskussion der Ergebnisse insbesondere in Hinblick auf die ursprüngliche Zielsetzung:  | 36 |
| 3.3 Ausführliche ökologische, technologische und ökonomische Bewertung der Vorhabensergebnisse im Abgleich mit dem Stand des Wissens, der Technik, des Handelns und der gesetzlichen Mindestanforderungen: | 36 |
| 3.4 Darlegung der Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse:   | 38 |
| Fazit  | 39 |
| Literaturverzeichnis   | 40 |
| Anhänge  | 41 |

## **Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen**

### **Bilder:**

|          |   |       |
|----------|---|-------|
| Bild 1:  | Prozessroute Hochofen – Konverter – Sekundärmetallurgie – Gießanlage                | S. 10 |
| Bild 2:  | Deponierte Staub- und Schlammengen aus den Hüttenwerken (BRD 2014)                  | S. 11 |
| Bild 3:  | Kumulative Korngrößenverteilung von Stäuben und Schlamm                             | S. 19 |
| Bild 4:  | Kornform von Gichtgas- und Konverterschlam  | S. 20 |
| Bild 5:  | Feuchtigkeitsgehalte in unterschiedlichen Kornfraktionen von Gichtgasschlamm        | S. 21 |
| Bild 6:  | RUL-Test Messeinrichtung  | S. 24 |
| Bild 7:  | Regressionsanalyse  | S. 26 |
| Bild 8:  | Herstellung und Prüfung von Probenkörpern   | S. 28 |
| Bild 9:  | Steinpresse   | S. 35 |
| Bild 10: | Hochregallager  | S. 35 |
| Bild 11: | Agglomeratsteine hergestellt aus Konverterschlam für das Stahlwerk B                | S. 35 |
| Bild 12: | Prozesskette der Verarbeitung und Wiederverwendung von Agglomeratsteinen aus Schläm | S. 39 |

### **Tabellen:**

|             |   |       |
|-------------|---|-------|
| Tabelle 1:  | Eisen- und Kohlenstoffgehalt der Schläm aus Nassentstaubungsanlagen                                 | S. 11 |
| Tabelle 2:  | Chemische Analyse von Konverter- und Gichtgasschlamm (Konverter- und GiGa-Staub zum Vergleich)      | S. 15 |
| Tabelle 3:  | Mineralogische Analyse von Konverter- und Gichtgasschlamm (Konverter- und GiGa-Staub zum Vergleich) | S. 17 |
| Tabelle 4:  | Wasserbilanz von Gichtgasschlamm und Konverterschlam  | S. 22 |
| Tabelle 5:  | Analytik der Porenlösung (standardisiert, Feuchte W/F=10 eingestellt≈S4-Eluat                       | S. 23 |
| Tabelle 6:  | Parameterliste für Regressionsrechnungen  | S. 25 |
| Tabelle 7:  | Dichte von Gichtgas- und Konverterschlam (mit unterschiedlichen Anteilen Walzenzunder)              | S. 29 |
| Tabelle 8:  | Charakterisierung der Zemente   | S. 30 |
| Tabelle 9:  | Festigkeitsuntersuchung von Probekörpern aus Konverterschlam  | S. 30 |
| Tabelle 10: | Festigkeitsuntersuchung von Probekörpern aus Gichtgasschlamm  | S. 32 |
| Tabelle 11: | Rezeptur Volmer Betonwerk für Agglomeratstein aus Konverterschlam                                   | S. 34 |

## **Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen**

|               |   |
|---------------|---|
| ICP:          | Atomemissionsspektroskopie  |
| GiGa-Schlamm: | Gichtgasschlamm aus der Nassentstaubung Hochofen                                |
| GiGa-Staub:   | Gichtgasstaub aus der Trockenentstaubung Hochofen                               |
| K – Staub:    | Konverterstaub  |
| LECO:         | Brand Name Kohlenstoffanalyse (CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, Glühverlust) |
| RFA:          | Röntgenfluoreszenzanalyse   |
| REM:          | Rasterelektronenmikroskopie   |
| RES:          | Roheisenentschwefelungsschlacke   |
| RUL:          | Reduction Under Load  |
| WZ:           | Walzenzunder  |

## **1. Zusammenfassung**

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

Die Schlämme aus den Nassentstaubungsanlagen der Hüttenwerke wurden chemisch und mineralogisch untersucht. Weiterhin wurde die Korngrößenverteilung mittels Laserbeugung bestimmt. Die Kornform der Schlämme wurde optisch mittels fotografischer Mikroskopie untersucht und Feuchtigkeitsgehalte in unterschiedlichen Kornfraktionen bestimmt. Die Restfeuchte der Schlämme wurde mittels Wiegeverfahren in Verbindung mit einer Trocknung ermittelt. Für die chemische Analyse der Porenlösung hatte sich ein neu entwickeltes Auspressverfahren als nicht geeignet erwiesen. Die Zusammensetzung der Porenlösungen wurden daher mit einem standardisierten Auslaugverfahren bestimmt. Das Reduktionsverhalten der im Labor hergestellten Agglomeratsteine unter definierter Last wurde mit Hilfe des RUL – Tests bestimmt. Zur Verbesserung der Formungs- und Verfestigungseigenschaften wurde eine Hemmnisanalyse durchgeführt, aus der wesentliche Parameter für die Entwicklung geeigneter Rezepturen zur Herstellung von Agglomeratsteinen abgeleitet wurden.

### **Erzielte Ergebnisse:**

Aus Konverterschlämme und Gichtgasschlämme wurden im Labor erstmals feste, formstabile Agglomeratsteine mit der für eine industriellen Fertigung in einer Steinfabrik notwendigen Festigkeit  $> 6$  MPa erzeugt. Mittels dieser in Laborversuchen optimierten Rezepturen wurden formstabile Agglomeratsteine aus Konverterschlämme erzeugt und testweise in einem Konverter als Substitut für Kühlschrott eingesetzt. Das Handling der Steine über einen Hochbunker konnte umgesetzt werden und die metallurgische Kühlwirkung der Agglomeratsteine entsprach den Erwartungen.

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

Aufbauend auf den erzielten Ergebnissen zur Verpressung sollte ein neues Anlagen- und Verfahrenskonzept für die Agglomeration für die benannten Schlämme entwickelt werden. Dabei ist zu untersuchen, ob für den industriellen Einsatz des Konzepts für Konverter- und Gichtgasschlämme unterschiedliche Lösungen entwickelt werden müssen. Ziel ist die Entwicklung eines industriell einsetzbaren Verfahrens, das erstmalig ein betriebliches Recycling dieser Schlämme im metallurgischen Prozess ermöglicht und damit zu einer Umweltentlastung in der Eisen- und Stahlerzeugung beiträgt.

### **Kooperationspartner:**

FEhS - Institut für Baustoff-Forschung e.V., Bliersheimer Straße 62, 47229 Duisburg.

Das Vorhaben wurde gefördert unter dem Aktenzeichen 32417/01 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt.

## 2. Einleitung

In Hüttenwerken wird in mehrstufigen Prozessschritten zunächst im Hochofenprozess aus Eisenerz Roheisen erzeugt und dieses dann in einem weiteren Schritt in einem Konverter zu Rohstahl weiterverarbeitet. Nach zielgerichteten sekundärmetallurgischen Behandlungen wird der Rohstahl über kontinuierlich arbeitenden Gießanlagen zu Brammen, Knüppel oder Vorblöcke vergossen. Anschließend erfolgt eine Formgebung in Warm- und Kaltbandwalzwerken.

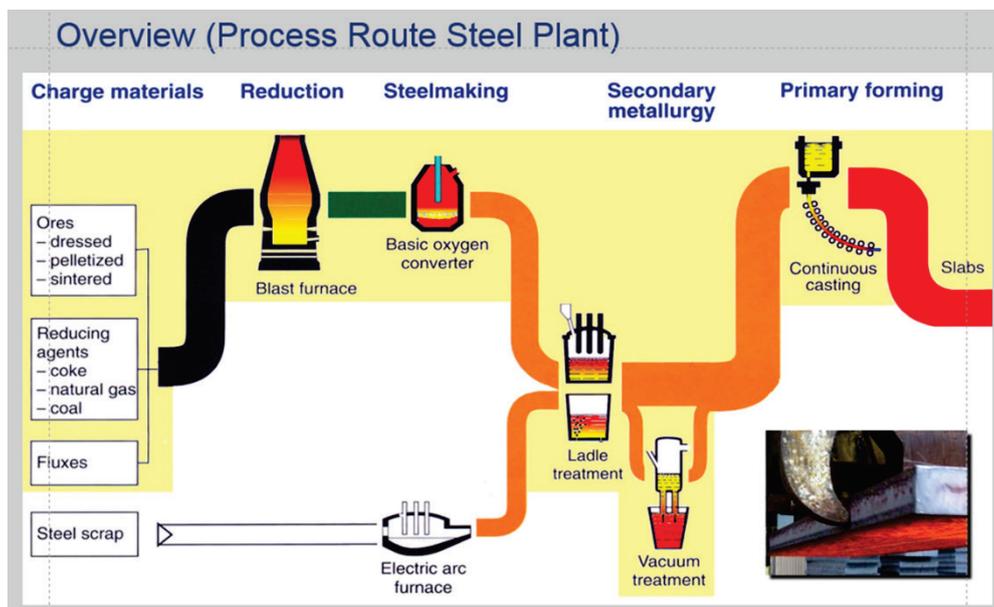


Bild 1: Prozessroute Hochofen – Konverter – Sekundärmetallurgie - Gießanlage

Grundsätzlich sind alle Prozessschritte mit Entstaubungsanlagen ausgerüstet, wobei Trocken- oder Nassentstaubungsanlagen oder eine Kombination aus beidem zum Einsatz kommen.

Zur Nutzung der Stäube und Schlämme aus den Entstaubungsanlagen stellt sich die Ausgangssituation wie folgt dar.

Bei der Trockenentstaubung entstehen Stäube, die zu fast 100% recyclingfähig sind. Die Stäube werden entweder unter Zusatz von Bindemitteln zu Steinen oder Briketts verarbeitet und ohne weitere Vorbehandlung intern recycelt. Bei der Herstellung von Steinen hat sich der Einsatz grobkörnigen Stützkorns, z.B. Walzenzunder oder Schlacken, als hilfreich erwiesen. Die Stäube sind somit geeignet, wieder in den entsprechenden Prozess eingebracht zu werden.

Im Gegensatz dazu ist der Wiedereinsatz von den in Nassentstaubungsanlagen entstehenden Schlämmen in die entsprechenden Prozessstufen stark eingeschränkt. In Konvertern können grundsätzlich wasserenthaltende Stoffe aufgrund latenter Explosionsgefahr nicht wieder eingebracht werden. Auch ein Wiedereinsatz in den als Gegenstromaggregat betriebenen Hochofen würde dessen Durchgasungsfähigkeit stark beeinträchtigen und damit die Prozessstabilität gravierend gefährden. Weiterhin würde dies aus energetischen Aspekten (Verdampfen des Wasseranteils) und Sicherheitsgründen nicht sinnvoll sein.

Schlämme aus Nassentstaubungsanlagen in Deutschland werden daher bisher im großen Umfang von über 300.000 t pro Jahr auf Deponien untergebracht [1 - 3], obwohl sie hohe Anteile an Wertstoffen wie Kohlenstoff und Eisenoxide enthalten (Bild 2). Auch international stellen sich diese Verhältnisse ähnlich dar, wobei entsprechende Daten sowohl aufgrund einer anderen Nomenklatur als auch aufgrund weniger restriktiver Auflagen bei der Nutzung im nicht europäischen Raum nicht direkt vergleichbar sind [4].

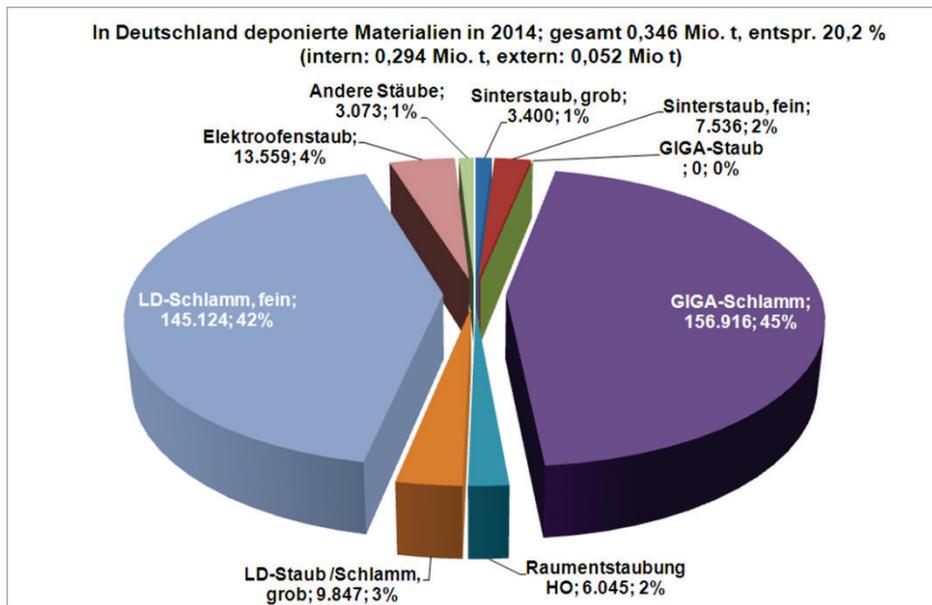


Bild 2: Deponierte Staub- und Schlammengen aus den Hüttenwerken (BRD 2014)

Tabelle 1 zeigt die Inhaltsstoffe der Schlämme, die hohe Eisen- und Kohlenstoffgehalte aufweisen. Eisen und Kohlenstoff stellen dabei 55 bis 60% der Trockenmasse. Dieses rein rechnerische Potential an Wertstoffen (135.000 t Eisen und 40.000 t Kohlenstoff) kann derzeit nicht genutzt werden.

| Analyse Gichtschlamm und Konverterschlamm |                   |       |
|---|-------------------|-------|
| % (Trockenmasse)                          | Fe <sub>ges</sub> | C     |
| Konverterschlamm                          | 60                | < 0,5 |
| Gichtgasschlamm                           | 30                | 25    |

Tabelle 1: Mittlere Eisen- und Kohlenstoffgehalt der Schlämme aus Nassentstaubungsanlagen der Stahlindustrie in M.-%

Aufgrund des knappen Deponieraums wird als eine Alternative nur in Deutschland noch eine aufwendige und energieintensive Sonderverarbeitung eingesetzt, bei der zur Verarbeitung der Schlämme ein Schachtofen zur Erzeugung von Gießereirohisen genutzt wird. Dieser Schachtofen wird jedoch primär extra zum Recycling der Schlämme betrieben und nur sekundär zur Roheisenerzeugung. Hierdurch entsteht in Bezug auf die erzeugte Roheisenmenge ein viel zu hoher Energie- und Kostenaufwand.

Zielsetzung des Vorhabens ist es, ein alternatives, umweltschonendes Verfahren zur Verfestigung und Formung von Schlämmen aus Nassentstaubungsanlagen zu entwickeln, das die oben genannte, bisherige Deponierung ersetzen und das interne Recycling von Wertstoffen ermöglicht.

Mit dem neu zu entwickelnden Verfahren soll es möglich werden, erstmals auch Schlämme zu Steinen zu formen und diese dann problemlos in metallurgischen Prozessen zu recirkulieren, wie es mit Stäuben aus Trockenentstaubungsanlagen betriebliche Praxis ist.

Mit dem Wiedereinsatz von Schlämmen in fester Steinform könnte die Deponierung vermieden werden und damit der Forderung des Kreislaufwirtschaftsgesetzes Rechnung getragen werden.

Aufgrund vorliegender Erfahrungen kann angenommen werden, dass mehrere Einflussfaktoren maßgeblich eine erfolgreiche Verfestigung von Schlämmen verhindern. Dies sind im Wesentlichen die Restfeuchte, Lösungsbestandteile in der Restfeuchte (Porenwasser), ungünstige physikalische Struktur (Korngröße, Kornform) sowie eine ungünstige mineralische Zusammensetzung. Eine systematische Betrachtung dieser Einflussgrößen war bislang nicht erfolgt.

Die grundsätzliche Aufgabenstellung besteht somit darin, Wissen in den verschiedenen Untersuchungsbereichen zu erarbeiten und dafür zu nutzen, die Schlämme in eine andere Eigenschaftsstruktur zu überführen, so dass sie formstabil sind und in die metallurgischen Prozesse zurückgeführt werden können.

Zur Erreichung des Projektziels wurden daher vier Teilaufgaben formuliert, die von den Projektpartnern gemeinsam bearbeitet wurden, wobei je nach Aufgabenstellung jeder Partner seine speziellen Kompetenzen eingebracht hat.

Zunächst wurden im Arbeitsschritt 1 potentielle Faktoren analysiert, die einer erfolgreichen Formgebung und Verfestigung der Schlämme entgegenstehen. Dies beinhaltet die Ermittlung der Restfeuchte, der chemischen und mineralischen Zusammensetzung, der Zusammensetzung der Porenlösung, und der Korngrößenverteilung bzw. der Kornform.

Die erzielten Daten wurden in einem Arbeitsschritt 2 mit Daten aus Verfestigungsversuchen einer Hemmnisanalyse unterworfen, um wesentliche Faktoren zu ermitteln, die einer Formgebung und Verfestigung entgegenstehen. Darauf basierend konnten Schritte entwickelt werden, die zu einer Verbesserung der Formungs- und Verfestigungseigenschaften der Schlämme erwarten lassen.

Die Entwicklung von Rezepturen und Verfahren gemäß den Ergebnissen vorhergehenden Arbeitsschritten erfolgte im Arbeitsschritt 3. Hierzu wurden die Abläufe der großtechnischen Anlage in Kleinversuchen simuliert. Hierzu wurden die entwickelten Mischung mit dem ausgewählten Bindemittel im Labormischer homogenisiert und anschließend in eine Pressform eingebracht und verdichtet. Dichte und Festigkeit der Probekörper von originalen und aufbereiteten Schlämmen aus Nassentstaubungsanlagen wurden bestimmt.

Abschließend erfolgte im Arbeitsschritt 4 eine Analyse und Bewertung der in den Kleinversuchen entstandenen Produkte hinsichtlich Formgebung, Formstabilität, Festigkeit und eine Analyse der erforderlichen industriellen Umsetzung hinsichtlich Materialbedarf, Energie- und Arbeitsaufwand, Lagerbedarf. Die zu erwartenden Auswirkungen des Wiedereinbringens der agglomerierten Steine in die Prozesse eines Hüttenwerkes wurden mittels RUL-Test abgeschätzt.

### 3. Hauptteil

#### 3.1 Darstellung der einzelnen Arbeitsschritte sowie der dabei angewandten Methoden und der tatsächlich erzielten Ergebnisse:

Aufgrund der im Vorfeld des Forschungsantrages durchgeführten Vorarbeiten war davon auszugehen, dass die mangelhafte Verfestigung der Schlämme durch mehrere Materialeigenschaften beeinflusst wird:

- Porenwasser
- Physikalische Struktur
- Mineralogische Zusammensetzung (z.B. Kohlenstoff)
- Kornform und Kornverteilung
- Zn-Ionen

Durch systematische, umfangreiche Untersuchung der Materialeigenschaften wurden potentielle Faktoren ermittelt, die der Herstellung von stabilen Agglomeratsteinen entgegenstehen können und somit Hinweise auf geeignete Rezepturen zur Herstellung formstabiler Agglomeratsteine geben. Die im Labor hergestellten Agglomeratsteine werden hinsichtlich Formgebung, Formstabilität und Festigkeit untersucht. Abschließend wird in einem industriellen Kleinversuch das Wiedereinbringen der Agglomeratsteine in den Hüttenprozess erprobt.

Dazu wurden 4 Arbeitsschritte (AS) formuliert:

##### 3.1.1 Arbeitsschritt 1: Wissenschaftliche Analyse potentieller Faktoren, die einer erfolgreichen Formgebung und Verfestigung der Schlämme entgegenstehen

- *Chemische Zusammensetzung zur qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der Schlämme (Feststoffanalyse)*

Folgenden Verfahren wurden eingesetzt:

- Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)
- Atomemissionsspektroskopie (ICP)
- LECO-Kohlenstoffanalyse (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Glühverlust)

Es wurde Konverterschlämme und Gichtgasschlamm aus drei verschiedenen Stahlwerken und Gichtgasschlämme untersucht. Zum Vergleich wurde auch Konverterstaub aus den entsprechenden Stahlwerken analysiert. Die analytischen Daten sind in nachfolgender Tabelle 2 aufgeführt.

| Herkunft                       |      | A                     | B                     | B                     | C                   | A                | B                | C                | A               | B               |
|--------------------------------|------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| Material                       |      | Konverter-<br>schlamm | Konverter-<br>schlamm | Konverter-<br>schlamm | Konverter-<br>staub | GiGa-<br>Schlamm | GiGa-<br>Schlamm | GiGa-<br>Schlamm | GiGa-<br>Staub  | GiGa-<br>Staub  |
| Probe:                         |      | P2015-<br>00080       | P2015-<br>01118       | P2015-<br>02003       | P2015-<br>00154     | P2015-<br>00081  | P2015-<br>01117  | P2015-<br>00815  | P2015-<br>00041 | P2015-<br>01119 |
| Restfeuchte                    | M.-% | > 99                  | 11,5                  | 19,3                  | 11,6                | > 99             | 28,9             | 31,3             | 4,9             | 22,8            |
| Fe <sub>ges.</sub>             | M.-% | 51,2                  | 56,2                  | 34,8                  | 60,4                | 25,3             | 26,4             | 25,2             | 18,8            | 23,5            |
| TIC als CO <sub>2</sub>        | M.-% | 23,7                  | 2,0                   | 7,0                   | 2,4                 | 7,5              | 22,8             | 11,5             | 9,4             | 11,8            |
| C <sub>elementar</sub>         | M.-% | < 0,1                 | < 0,1                 | < 0,1                 | 0,1                 | 25,0             | 24,8             | 39,6             | 35,6            | 35,4            |
| SiO <sub>2</sub>               | M.-% | 1,2                   | 2,8                   | 4,3                   | 1,3                 | 7,5              | 6,0              | 4,5              | 7,4             | 7,7             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | M.-% | 0,2                   | 0,7                   | n.b.                  | n.b.                | 2,8              | 2,6              | 2,4              | n.b.            | 2,0             |
| CaO                            | M.-% | 15,1                  | 25,1                  | 16,6                  | 6,4                 | 4,2              | 5,2              | 4,4              | 5,8             | 5,5             |
| MgO                            | M.-% | 0,8                   | 0,5                   | 1,1                   | 1,0                 | 1,0              | 0,8              | 0,4              | 1,7             | 0,8             |
| K <sub>2</sub> O               | M.-% | 0,1                   | 0,0                   | 0,1                   | 0,4                 | 0,1              | 0,1              | 1,0              | 0,5             | 0,3             |
| Na <sub>2</sub> O              | M.-% | 0,1                   | 0,0                   | 0,1                   | 0,4                 | 0,1              | 0,1              | 0,0              | 0,1             | 0,1             |
| Zn                             | M.-% | 2,3                   | 0,4                   | 1,4                   | 1,1                 | 2,4              | 3,7              | 0,9              | 0,1             | 0,1             |

Tabelle 2: Chemische Analyse von Konverter- und Gichtgasschlamm (Konverter- und Gichtgas-Staub zum Vergleich)

Basierend auf diesen Daten wurden nachfolgende Erkenntnisse gewonnen.

#### Konverterschlämme aus der Nassentstaubung der Konverter

enthalten zwischen 35 und 56% Eisen, Kohlenstoffgehalt ist aufgrund der oxidierenden Fahrweise des Konverterprozesses nicht vorhanden. Eisen ist ein werthaltiger Stoff, der beim Wiedereinsatz in den metallurgischen Prozess Rohstoff substituieren und damit zur Ressourcenschonung beiträgt. Neben Eisen wurde auch Kalk (CaO: 15 – 25%) und Magnesit (MgO: ca. 1%) analysiert. CaO und MgO substituieren beim Wiedereinsatz die für die metallurgischen Prozesse notwendigen Schlackenbilder, jedoch in einem geringeren Umfang. Alkalien und Halogenide sind nur als Nebenbestandteile vorhanden und haben keinen negativen Einfluss auf die metallurgischen Prozesse beim Wiedereinsatz. Der Zinkgehalt liegt zwischen 0,5% und 3,5%. Zink wird im Konverterprozess hauptsächlich durch den Prozessschrott eingetragen. Je höher der Anteil verzinkter Bleche im Prozessschrott ist, umso höher ist der Zinkgehalt in dem Schlamm. Auch bei der Verwendung von Erzen oder Sinter zum Kühlen der Schmelze kurz vor oder nach Blasende werden geringe Mengen an Zink eingetragen. Da Zink bzw. Zinkverbindungen einen niedrigen Dampfdruck besitzen, wird Zink im Abgasstrom angereichert.

#### Konverterstäube aus der Trockenentstaubung der Konverter

enthalten einen geringfügig höheren Eisengehalt (ca. 60%) als Konverterschlämme. Der Zn-Gehalt der Stäube ist in der Regel geringer als in Konverterschlämmen, da das dampfförmige Zink im Abgasstrom zu feinen Partikeln kondensiert und Feinanteile sich vorzugsweise bei der Nassabscheidung im Schlamm anreichern.

#### Gichtgasschlämme aus der Nassentstaubung der Hochöfen

weisen Eisengehalte von ca. 25% auf; die Streuung der Werte ist sehr gering. In Gegensatz zu den Konverterschlämmen zeigen die Gichtgasschlämme Kohlenstoffgehalte zwischen 25 und 40%. Diese hohen Kohlenstoffgehalte sind auf die reduzierende Fahrweise der Hochöfen (Koks, Einblaskohle) zurückzuführen. Kohlenstoff ist beim Wiedereinsatz als Wertstoff zu betrachten, da in einem geringen Maße Einblaskohle substituiert werden kann. Alkalien und Halogenide sind ebenfalls nur im geringsten Umfang vorhanden. Die analysierten Zinkgehalte variieren zwischen 1,0 und 3,7%. Zink wird in den Hochofen hauptsächlich über Sinter und Pellets eingebracht, während Koks und Schlackenbildner nur geringe Mengen an Zink enthalten.

Zink ist in allen metallurgischen Prozessen ein unerwünschtes Element. Dies gilt im besonderem für den Hochofenprozess, da Zink im Prozess nicht vollständig ausgetragen wird und zu Ansätzen im Schachtbereich des Hochofens führt und damit den Ofengang negativ beeinflusst. Zink beeinträchtigt auch die Haltbarkeit der Blasformen. Das Zinkeinbringen sollte daher nach Aussagen von Fachleuten [5] begrenzt sein, wobei für die einzelnen Materialströme die jeweilige Zinkfracht beachtet werden muss.

- *Mineralogie*

Die mineralische Zusammensetzung der Schlämme und der Stäube (als Vergleichsmaterial) wurde mittels

- Röntgenbeugung

untersucht. Neben der chemischen Zusammensetzung hat die Mineralogie einen entscheidenden Einfluss auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften eines Stoffes, die bei gleicher chemischer Zusammensetzung unterschiedlich sein können. Während mit der chemischen Analyse die Inhaltsstoffe der Schlämme qualitativ und quantitativ bestimmt wurden, zeigten die Ergebnisse einer mineralogischen Untersuchung die Phasenbindung der Elemente qualitativ auf. Die Kenntnis der Phasenbildung ist unerlässlich, um Rückschlüsse auf die Bindungsform der Elemente ziehen zu können und damit Hinweise zum Verfestigungsverhalten aber auch zur metallurgischen Nutzung geben zu können. Die mineralische Zusammensetzung der Proben ist in der nachfolgenden Tabelle 3 aufgeführt.

| Herkunft Stahlwerk   |  | A                     | B                     | B                     | C                   | A                | B                | C                | A               | B               |
|----------------------|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| Herkunft             |  | Konverter-<br>schlamm | Konverter-<br>schlamm | Konverter-<br>schlamm | Konverter-<br>staub | GiGa-<br>Schlamm | GiGa-<br>Schlamm | GiGa-<br>Schlamm | GiGa-<br>Staub  | GiGa-<br>Staub  |
| Probe                |  | P2015-<br>00080       | P2015-<br>01118       | P2015-<br>02003       | P2015-<br>00154     | P2015-<br>00081  | P2015-<br>01117  | P2015-<br>00815  | P2015-<br>00041 | P2015-<br>01119 |
| Quarz                | SiO <sub>2</sub>                                 |                       |                       | *                     |                     | *                | *                | *                | (x)             | *               |
| Graphit              | C  |                       | *                     | *                     | *                   | *                | *                | *                | *               | *               |
| Spinell (Magnetit)   | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                   | x                     |                       | (x)                   | x                   |                  |                  | x                |                 | x               |
| Spinell (Franklinit) | ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                 | (x)                   |                       |                       |                     | x                | x                |                  | (x)             | (x)             |
| Hämatit              | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | x                     | (x)                   |                       | (x)                 | x                | x                | (x)              | x               |                 |
| Wüstit               | FeO <sub>x</sub>                                 | x                     | (x)                   | x                     | (x)                 | *                | *                | *                |                 |                 |
| Fe <sub>met</sub>    | Fe   |                       | (x)                   | *                     | (x)                 | *                | *                | *                |                 |                 |
| Dicalciumferrit      | Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   |                       | (x)                   |                       |                     |                  |                  |                  |                 |                 |
| Merwinit             | Ca <sub>3</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub> |                       |                       |                       | x                   |                  |                  |                  | x               |                 |
| Sphalerit            | Zn <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> S            |                       |                       |                       |                     | ?                | ?                | ?                |                 |                 |
| Zinkit / Wüstit      | Fe <sub>0,76</sub> Zn <sub>0,24</sub> O          |                       |                       |                       |                     | *                | *                | *                | *               | *               |
| Freikalk             | CaO  |                       | (x)                   |                       |                     |                  |                  |                  |                 |                 |
| Portlantit           | Ca(OH) <sub>2</sub>                              | *                     | x                     |                       |                     |                  |                  |                  |                 |                 |
| Calcit               | CaCO <sub>3</sub>                                | (x)                   | *                     | (x)                   |                     | ?                | *                | *                | ?               | *               |
| Sylvit               | Na <sub>0,4</sub> K <sub>0,6</sub> Cl            |                       |                       |                       |                     | *                | *                |                  | *               | *               |
| Natriumchlorat       | NaClO <sub>3</sub>                               |                       |                       |                       |                     | *                |                  |                  |                 |                 |
| Nahcolit             | NaHCO <sub>3</sub>                               |                       |                       |                       |                     | *                | *                | *                | *               | *               |
| Bütschliitt          | K <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |                       |                       |                       |                     | *                |                  | *                | *               |                 |
| Amophes              |  |                       |                       |                       |                     | ja               | ja               | ja               | ja              | ja              |

x= Hauptbestandteil

(x)= Nebenbestandteil

\*= Spurenbestandteil

Tabelle 3: Mineralogische Analyse von Konverter- und Gichtgasschlamm (Konverter- und Gichtgas-Staub zum Vergleich)

#### Konverterschlämme aus der Nassentstaubung der Konverter

enthalten Eisen in oxydischer Form als Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), als Hämatit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und als Wüstit (FeO<sub>x</sub>). Metallisches Eisen und Kohlenstoff als Graphit sind erwartungsgemäß nur als Neben- bzw. Spurenbestandteil zu identifizieren. Kalk, der als Schlackenbildner in den metallurgischen Prozessen verwendet wird, liegt als freier Kalk (Nebenbestandteil), als Dicalciumferrit (Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) und als Calcit (CaCO<sub>3</sub>) vor. Aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften von Kalk ist auch Portlantit (Ca(OH)<sub>2</sub>) als Neben- bzw. Spurenbestandteil existent. Beim Konverterschlamm ex Hüttenwerk A, der bei der chemischen Analyse mit 2,3% Zink den höchsten Wert der drei Proben ergeben hat, zeigt sich als mineralogische Phase zusätzlich Franklinit (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Die anderen untersuchten Konverterschlämme enthalten nicht genügend Zink, als das eine mineralische Zinkverbindung nachgewiesen werden kann.

#### Konverterstäube aus der Trockenentstaubung der Konverter

weisen die gleichen Eisenphasen auf, wie die entsprechenden Schlämme. Aufgrund der schon bei der chemischen Analyse erkannten geringeren Kalk sind mit Ausnahme von Merwinit (Ca<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) keine weiteren Kalkphasen zu erkennen. Eigenständige Zinkphasen konnten beim Staub nicht nachgewiesen werden.

#### Gichtgasschlämme aus der Nassentstaubung der Hochöfen

bestehen mineralisch im Wesentlichen aus Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) und Hämatit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Wüstit (FeO<sub>x</sub>) und metallisches Eisen liegen als Spurenbestandteile vor. Als zinkhaltige Phasen wurde Franklinit (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) und Zinkit (Fe<sub>0,76</sub>Zn<sub>0,24</sub>O) erkannt. Sphalerit (Zn<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>S) als weitere Zinkphase konnte nicht eindeutig identifiziert werden. Kohlenstoff liegt als Graphit in Spuren vor. Da die chemische Analyse je-

doch hohe Kohlenstoffgehalte um 25% aufweist (siehe Tab. 2) liegt dieser mit hoher Wahrscheinlichkeit als amorphe Phase in Form diverser Kohlenstoffträger und nicht als kristalliner Bestandteil vor. Metallisches Eisen und Kohlenstoff als Graphit sind erwartungsgemäß nur als Neben- bzw. Spurenbestandteil vorhanden. Kalk liegt als Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) in Spuren vor. Alkalimetalle wie Natrium und Kalium bilden die Salze Sylvit ( $\text{Na}_{0,4}\text{K}_{0,6}\text{Cl}$ ), Natriumchlorat ( $\text{NaClO}_3$ ) und Büschitt ( $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ), die als Spurenbestandteile vorliegen.

Gichtgasstäube aus der Trockenstaubung der Hochöfen weisen mit Ausnahme der röntgenographisch nicht nachweisbaren Wüstit-Phase und des metallischen Eisens eine weitgehend identische mineralische Zusammensetzung wie die Gichtgasschlämme auf.

Aus der mineralogische Untersuchung ist ableitbar, dass Konverter- und Gichtgasschlämmen grundsätzlich eine ähnliche mineralische Zusammensetzung wie die entsprechenden Stäube aufweisen. Insbesondere die für die Rückgewinnung der Wertstoffe Eisen und Kohlenstoff wichtigen Bestandteile liegen in gleicher mineralischer Form vor und sind mit der in den metallurgischen Prozessen eingesetzten Materialien (Erze, Kohlenstoffträger, Schlackenbildner) vergleichbar.

In Hinblick auf die Herstellung fester Agglomeratsteine sind jedoch zwei Hinweise aus der mineralischen Zusammensetzung ableitbar.

Aufgrund der röntgenographisch nachgewiesenen amorphen Bestandteile der Gichtgasschlämme und Gichtgasstäube, bei denen es sich nach obiger Diskussion um amorphe Kohlenstoffträger handelt, kann nicht ausgeschlossen werden, dass diese ein grundsätzlich anderes Wasserbindevermögen aufweisen als die Konverterschlämme und Konverterstäube. Dies kann sich in einer schlechteren Festigkeitsentwicklung bei zementgebundenen Agglomeratsteinen aus Gichtgasschlämmen bzw. -stäuben im Vergleich zu Konverterschlämmen bzw. -stäuben zeigen.

Ein weiterer Aspekt bei der Herstellung von Agglomeratsteinen betrifft das Auftreten von Zinkverbindungen. Zink tritt als Spinell (Franklinit) sowohl in Gichtgasschlämmen und Gichtgasstäuben als auch in Konverterschlämmen und Konverterstäuben auf (siehe Tabelle 3). In Spinell gebundenes Zink ist fest eingebunden, da Spinelle gegen lösende Angriffe weitestgehend inert sind. Gichtgasschlämmen bzw. -stäuben enthalten jedoch zusätzlich Zinkit (siehe Tabelle 3). Bei hohen pH-Werten, wie dies bei der Zugabe von Zement für die Herstellung von Agglomeratsteinen üblich ist, kann das im Zinkit gebundene Zink aufgrund des hohen pH-Wertes in Lösung gehen. Es ist hinreichend bekannt, dass Zink einen negativen Einfluss auf das Abbindeverhalten von preisgünstigen Portland-Zementen hat [6]. Insofern ist zu erwarten, dass die Verfestigung von Agglomeratsteinen aus Gichtgasschlamm bzw. -staub sich schwieriger gestaltet als für Konverterschlämme bzw. -staub.

Dieser negative Einfluss des Zinks bezieht sich hauptsächlich auf die Frühfestigkeit zementgebundener Agglomeratsteine [6]. Bei Verwendung eines hochwertigen Zementes auf Calcium-Sulfo-Aluminat-Basis (Zement Typ 4) wird auch bei Anwesenheit von Zink eine deutlich höhere Frühfestigkeit erreicht. Typ 4 -Zemente sind jedoch sehr teuer, eine Verwendung in Agglomeratsteinen muss betriebswirtschaftlich geprüft werden.

- *Korngrößenverteilung*

Korngrößenverteilungen von Stäuben und Schlämmen aus Entstaubungsanlagen der metallurgischen Prozessstufen eines Hüttenwerkes sind mit Ausnahmen von Elektrofenstaub [7] in der Literatur nicht verfügbar. Es wurde daher die Korngrößenverteilung beider Stoffe systematische mittels Laserbeugung ermittelt.

Da sich, wie bereits erwähnt, aus Konverterstäuben und Gichtgasstäuben mit Hilfe von Stützkorn (z.B. Walzenzunder oder Schlacken) zementgebundene Agglomeratsteinen herstellen lassen, sollte der Vergleich der Korngrößenverteilung Aufschluss darüber geben, ob eventuell unterschiedliche Korngrößen der Verfestigung von Schlämmen entgegenstehen.

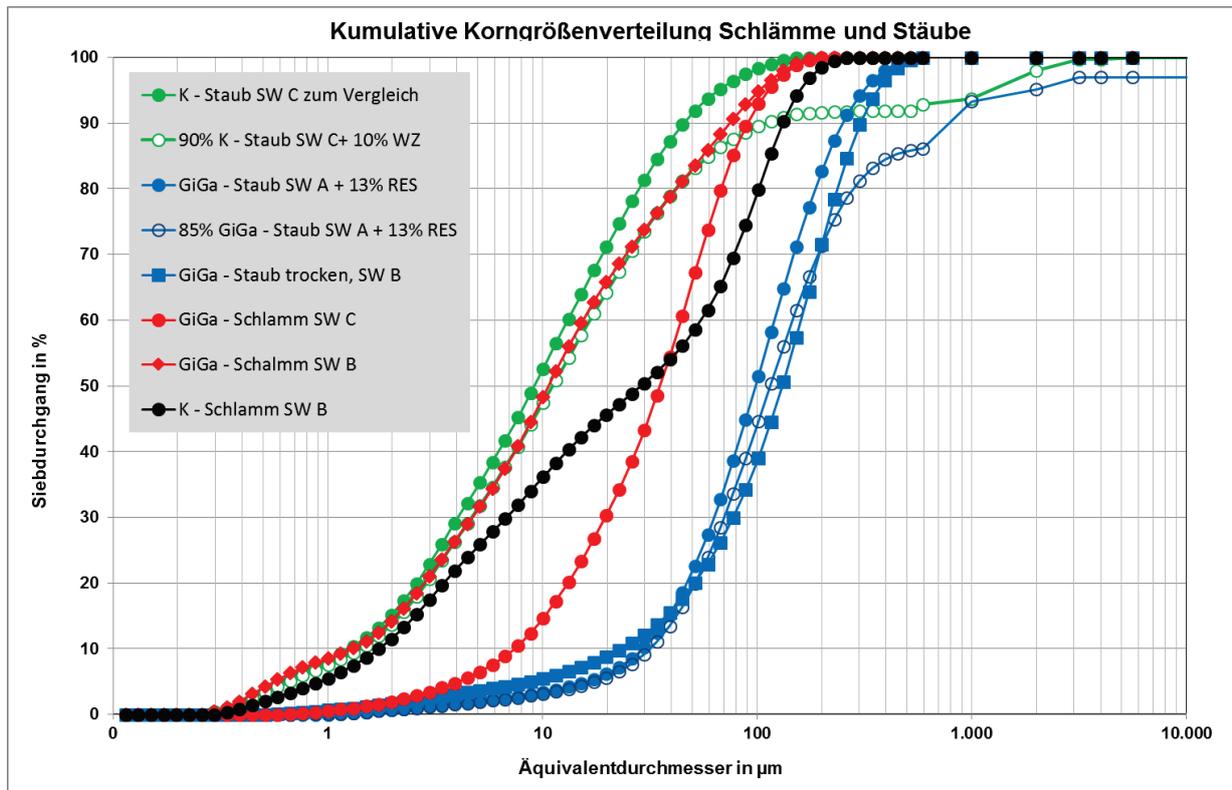


Bild 3: Kumulative Korngrößenverteilung von Stäuben und Schlämmen

In Bild 3 sind Konverterstäube „grün“, Gichtgasstäube „blau“, Gichtgasschlämme „rot“ und Konverterschlämme „schwarz“ dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass Konverterstäube die feinsten Kornanteile (50% Siebdurchgang: 10 µm) und der Gichtgasstaub die größten Kornanteile (50% Siebdurchgang: 120 µm) enthalten. Die Kornverteilung der Gichtgas- und Konverterschlämme liegt zwischen den Verteilungen von Konverter- und Gichtgasstaub. Konverterschlamm zeigt einen 50% - Wert von 30 µm. Gichtgasschlämme weisen 50% Siebdurchgang zwischen 12 (Stahlwerk B) und 30 µm (Stahlwerk C) auf.

Da die Korngrößenverteilung der Schlämme zwischen denen von Gichtstaub und Konverterstaub liegt ist davon auszugehen, dass die Korngrößenverteilung keinen entscheidenden negativen Einfluss auf die Herstellung von Agglomeratsteinen aus Konverter- und Gichtgasschlämmen haben wird.

- *Kornform und Wassereinbindung*

Die Kornform wurde

- optisch mittels fotografischer Mikroskopie

und die Wasserbindung mittels

- Trocknung bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz

ermittelt und bewertet.

Aufgrund der eigenen Vorversuche wurde vermutet, dass die relativ hohe Feuchtigkeit und die Kornform der Schlämme einen Einfluss auf das Verfestigungsverhalten bei der Herstellung von Agglomeratsteinen haben könnten. Da keine Untersuchungsergebnisse zu diesem Thema bekannt sind, wurden diese Punkte systematisch untersucht.

Es hat sich gezeigt, dass Gichtgasschlamm und Konverterschlamm unterschiedliche Kornformen aufweisen, wie exemplarisch in Bild 4 dargestellt. Beim Gichtgasschlamm sind in der Grundmatrix eher rundliche, gedrungene Partikel (ca. 10 µm) und längliche Partikel (< 5 µm) sowie Zwischenformen vorhanden. Graphitartige Lamellen sind nicht zu erkennen. Beim Konverterschlamm treten eher kleinste, teils kantige Partikel (< 1 µm) auf.

Die Partikel im Gichtgasschlamm und Konverterschlamm neigen zur Bildung von Agglomerat - Klumpen, wobei dieser Effekt beim Konverterschlamm stärker ausgeprägt ist. Auch im mikroskopischen Streupräparat waren diese Agglomerat -Klumpen schwer zu vereinzeln.

Die Agglomeratbildung bedingt bei beiden Schlammarten Hohlräume, in die Wasser eingelagert wird. Dieses Wasser wird im Weiteren als Clusterwasser bezeichnet.

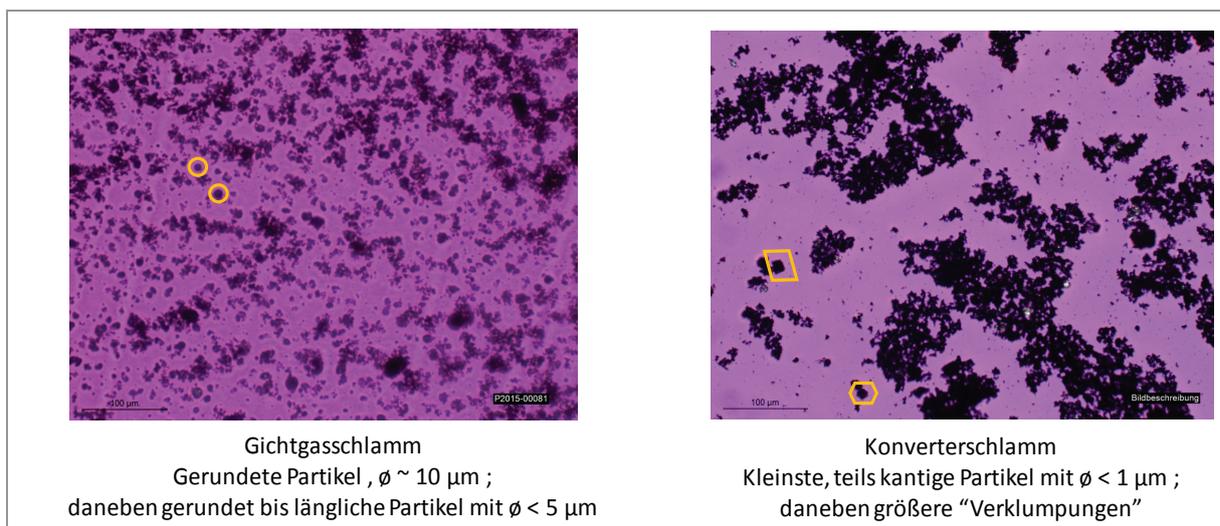


Bild 4: Kornform von Gichtgas- und Konverterschlamm

Um die Agglomerat - Klumpen und das darin eingelagerte Clusterwassers weiter zu spezifizieren, wurde beim Gichtgasschlamm ex Stahlwerk 3 der Anteil der Gesamtfeuchte in Abhängigkeit von der Kornfraktion ermittelt. Wie aus Bild 5 abzulesen ist, ist die Feuchte in den Schlämmen relativ gleichmäßig über die Kornfraktionen verteilt.

Allerdings wird in Agglomerat - Klumpen, im Beispiel in Bild 5 in der Fraktion > 5 mm, der größte Anteil des Gesamtwassers gebunden.

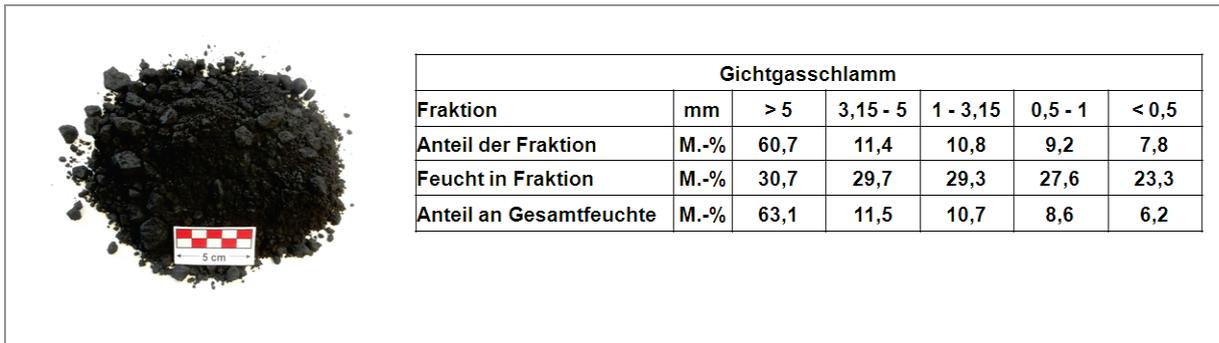


Bild 5: Feuchtigkeitsgehalte in unterschiedlichen Kornfraktionen von Gichtgasschlamm

Das in den Agglomerat - Klumpen gebundene Clusterwasser ist bei der betrieblichen, maschinellen Herstellung von zementgebundenen Agglomeratsteinen insofern von Bedeutung, als für die Steinherstellung manuell eine erdfeuchte Mischung (Schlamm + Zement + Stützkorn + Wasser) hergestellt wird. Dabei wird jedoch das Clusterwasser nicht erfasst, da es in den Agglomerat - Klumpen fest eingeschlossen ist. Wie in Laborversuchen mit einem Rütteltisch gezeigt werden konnte, macht sich dieses Wasser erst bei mechanischer Belastung bemerkbar und trägt zu einer Verflüssigung der ursprünglich krümeligen, erdfeuchten Masse bei. In gleicher Weise wird bei der maschinellen, vibrationsgesteuerten Herstellung von Agglomeratsteinen dieses Wasser freigesetzt, so dass die Mischung insgesamt einen zu hohen Wassergehalt aufweist. Dies wiederum führt zu einer schlechten Maschinengängigkeit durch Verkleben in den Formen und an den Stempeln.

Hinzu kommt, dass der häufig zu hohe Wassergehalt einer solchen Mischung dann auch höher liegt als für die Abbindung des zugesetzten Zements erforderlich ist. Es ist eine gängige Erfahrung in der Betonherstellung, dass zu hohe Wasser/Zement-Gehalte zu einer niedrigeren Festigkeit der Betonteile führen.

Damit ist das Clusterwasser als wesentliche Komponente identifiziert, die bei der Herstellung von Agglomeratsteinen aus metallurgischen Schlämmen berücksichtigt werden muss.

- *Optimale Feuchte*

Unabhängig von der Erkenntnis des Verhaltens von dem in den Schlämmen enthaltenen Clusterwasser wurde eine optimale Wasserbilanz für die Herstellung von zementgebundenen Agglomeratsteinen aus Gichtgasschlamm und Konverterschlamme erstellt. Dazu wurden die Schlämme im Laborofen bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Gesamtwassergehalt bestimmt. Anschließend wurde eine Mischung aus trockenem Schlamm, Walzenzunder als Stützkorn und Zement hergestellt. Die notwendige Wassermenge zur Abbindung des Zementes in der Mischung wurde empirisch bestimmt, der Mischung zugegeben (mit Wasser) und diese dann zu Probekörpern (s. AS 3) verpresst. Die erzeugten Probekörper waren formstabil und fest.

Aus den in Tabelle 4 beispielhaft wiedergegebenen Werten für einen Gichtgas- und einen Konverterschlamme ist abzulesen, dass beim Gichtgasschlamm der empirisch ermittelte Wasserbedarf mit 117 g H<sub>2</sub>O je kg Mischung höher liegt als der durch Trocknung bestimmte originäre Wassergehalt der Mischung mit 75 g H<sub>2</sub>O. Dementsprechend ist keine Trocknung des Gichtgasschlammes notwendig.

Beim Konverterschlämmschlamm ist der empirisch ermittelte Wasserbedarf mit 73 g H<sub>2</sub>O je kg Mischung geringer als der originäre Wassergehalt der Mischung mit 106 g H<sub>2</sub>O, sodass für eine optimale Herstellung von Agglomeratsteinen eine Trocknung notwendig ist.

| Wasserbilanz Gichtgasschlamm und Konverterschlämmschlamm für optimale Verfestigung Probekörper |      |                    |   |      |                    |
|--|------|--------------------|---|------|--------------------|
| Material   | g/kg | g H <sub>2</sub> O | Material  | g/kg | g H <sub>2</sub> O |
| Gichtschlamm Stahlwerk B   | 642  | 69                 | Konverterschlämmschlamm Stahlwerk B                       | 675  | 99                 |
| Walzenzunder (als Stützkorn)   | 161  | 6                  | Walzenzunder (als Stützkorn)                              | 169  | 7                  |
| Zement   | 80   | 0                  | Zement  | 84   |                    |
| Wassergehalt (Ist)   |      | 75                 | Wassergehalt (Ist)  |      | 106                |
| Wasserbedarf (empirisch)   | 117  |                    | Wasserbedarf (empirisch)                                  | 73   |                    |
| Keine Trocknung des Schlamms notwendig   |      |                    | Zu hohe Restfeuchte des Schlamms →<br>Trocknung notwendig |      |                    |

Tabelle 4: Wasserbilanz von Gichtgasschlamm und Konverterschlämmschlamm

Das Ergebnis dieser Bilanzen ist für die technische Anwendung jedoch nur hilfreich, wenn das in den Schlämmschlamm enthaltene Wasser direkt beim Mischen zur Zementbindung beiträgt. Da das Clusterwasser jedoch erst durch die verfahrensbedingte Vibration bei der Herstellung der Agglomeratsteine freigesetzt wird, ist grundsätzlich eine Absenkung der Feuchte aller Schlämmschlamm durch Vortrocknung auf einen empirisch zu ermittelnden Maximalgehalt durchzuführen.

- *Analytik der Porenlösung*

Für die Analyse der Porenlösung der Schlämmschlamm war zunächst ein neu zu entwickelndes Auspressverfahren vorgesehen. Vorversuche zeigten jedoch, dass mit dem Auspressverfahren das Porenwasser der Schlämmschlamm nicht extrahiert werden kann. Um dennoch verlässliche Aussagen zur Zusammensetzung der Porenlösungen zu erhalten, wurde von den zu untersuchenden Proben die Gesamtfeuchte bestimmt und anschließend destilliertes Wasser bis zu einem Wasser-Feststoff-Verhältnis von 10 zu 1 zugesetzt. Das Wasser-Feststoff-Gemisch wurde anschließend 24 Stunden über Kopf geschüttelt, die überstehende Lösung abfiltriert und das Eluat chemisch analysiert. Die chemische Analytik erfolgte wie im Abschnitt „Chemische Zusammensetzung“ beschrieben.

Aufgrund von Literaturangaben [6] war eine Beeinträchtigung der angestrebten Frühfestigkeit zementgebundener Agglomeratsteine durch Zinkphasen zu erwarten. Da das im Porenwasser gelöste und damit verfügbare Zink schneller auf das Abbinden Einfluss nimmt als das im Feststoff gebundene Zink, wurde das im Porenwasser enthaltene Zink wie oben beschrieben bestimmt. Literaturangaben zur Zinklöslichkeit metallurgischer Schlämmschlamm liegen nicht vor.

Die Ergebnisse der Eluatanalyse zeigt Tabelle 5.

Das röntgenographisch festgestellt Auftreten von Salzen in den Schlämmschlamm zeigt sich in Form höherer Alkali-, Chlorid- und Sulfatgehalt im Eluat. Die im Eluat bestimmten Schwermetallkonzentrationen an Eisen und sechswertigem Chrom sind sehr gering und ebenso wie die Alkali-, Chlorid- und Sulfatgehalte in Hinblick auf die Herstellung von Agglomeratsteinen nicht relevant.

Konverterschlämme weisen pH-Werte um 12, Gichtgasschlämme um 9 auf. Die pH-Werte korrelieren ebenso wie die elektrische Leitfähigkeit mit der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration im Eluat bzw. mit dem CaO-Gehalt im Feststoff, der prozessbedingt beim Konverterverfahren höher liegt. Die Zinkgehalte im Eluat der Konverterschlämme sind höher als die der Gichtgasschlämme, obwohl tendenziell die Gichtgasschlämme höhere Zinkgehalte im Feststoff aufweisen. Dies ist bedingt durch den höheren pH-Wert der Konverterschlämme im Vergleich zu den Gichtgasschlämmen und dem amphoteren Charakter des ZnO, der eine hohe Löslichkeit bei niedrigen und sehr hohen pH-Wert bewirkt.

| Herkunft<br>Stahlwerk |                         | A                     | B                     | B                     | C                   | A                | B                | C                | A               | B               |
|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| Herkunft              |                         | Konverter-<br>schlamm | Konverter-<br>schlamm | Konverter-<br>schlamm | Konverter-<br>staub | GiGa-<br>Schlamm | GiGa-<br>Schlamm | GiGa-<br>Schlamm | GiGa-<br>Staub  | GiGa-<br>Staub  |
| Probe                 |                         | P2015-<br>00080       | P2015-<br>01118       | P2015-<br>02003       | P2015-<br>00154     | P2015-<br>00081  | P2015-<br>01117  | P2015-<br>00815  | P2015-<br>00041 | P2015-<br>01119 |
| pH                    | $\mu\text{S}/\text{cm}$ | 12,3                  | 12,7                  | 11,9                  | 12,4                | 8,0              | 10               | 9,3              | 8,4             | 11,1            |
| Leitfähigkeit         | mg/l                    | n.b.                  | 8.920                 | 1.166                 | 8.530               | n.b.             | 393              | 330              | 3.210           | 1.257           |
| CaO                   | mg/l                    | 787,0                 | 815,0                 | 87,2                  | 298,0               | 105,0            | 30,7             | 9,6              | 245,0           | 124,0           |
| $\text{Cr}^{6+}$      | mg/l                    | < 0,01                | < 0,01                | < 0,01                | < 0,01              | < 0,01           | < 0,01           | < 0,001          | < 0,01          | < 0,01          |
| Fe                    | mg/l                    | < 0,01                | < 0,01                | < 0,01                | < 0,01              | 0,0              | 0,0              | 0,1              | 0,2             | 0,0             |
| Na                    | mg/l                    | 99,0                  | 9,5                   | 3,0                   | 327,0               | 153,0            | 18,8             | 5,7              | 62,0            | 15,7            |
| K                     | mg/l                    | 311,0                 | 6,2                   | 6,0                   | 472,0               | 185,0            | 35,8             | 97,1             | 286,0           | 50,9            |
| Zn                    | mg/l                    | 1,3                   | 1,2                   | 0,5                   | 0,9                 | 0,2              | 0,0              | 0,0              | < 0,005         | 0,0             |
| Cl                    | mg/l                    | 424,0                 | 2,9                   | 25,0                  | 346,0               | 563,0            | 49,0             | 17,0             | 970,0           | 309,0           |
| $\text{SO}_4$         | mg/l                    | 38,0                  | < 1,0                 | 38,0                  | 302,0               | 451,0            | 40,0             | 44,0             | 41,0            | 37,0            |

Tabelle 5: Analytik der Porenlösung  
(standardisiert, Feuchte W/F=10 eingestellt  $\approx$  S4-Eluat)

Durch das Auftreten von Zink im Porenwasser der Schlämme könnte die Frühfestigkeit der Agglomeratsteine herabgesetzt werden und zu einer unerwünschten verlängerten Vorlagerung der Agglomeratsteine im großtechnischen Prozess führen. Bei der Herstellung der Agglomeratsteine mit Zement ist allerdings zu beachten, dass durch den Zementzusatz, unabhängig vom zu verfestigenden Schlammart, deutlich heraufgesetzt wird. Da die Gichtgasschlämme mehr Zink im Feststoff enthalten als die Konverterschlämme und das Zink der Gichtgasschlämme als Zinkit ( $\text{ZnO}$ ) vorliegt, der bei diesen pH-Werten in Lösung gehen kann, muss ggf. durch den Einsatz höherwertiger Zemente bzw. durch eine Entzinkung bzw. Absenkung der Zinkgehalte der Gichtgasschlämme kompensiert werden.

- *Reduction under Load (RUL) Test*
  - Der RUL Test

simuliert das Erweichungsverhalten von eisenoxid- und kohlenstoffhaltigen Materialien im Hochofen unter hohen Temperaturen und Druck der Möllersäule. Dazu werden die Proben in einem geeigneten Ofen unter Last definierten Temperaturen ( $T = 1.050^\circ\text{C}$ ) und Reduktionsbedingungen (Reduktionsgas bestehend aus den Komponenten  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  – 80nl/min) ausgesetzt, bis ein Reduktionsgrad von 80% erreicht wird. Die Veränderung des Gasdrucks und die Veränderung der Probenhöhe werden ermittelt. Je formstabiler der Probekörper desto geeigneter ist das Material für den Einsatz im Hochofen.

Der RUL - Test wurde ursprünglich zur Prüfung des Reduktionsverhalten von Eisenoxide (Pellets, Stückerz, Sinter) entwickelt um sicher zu stellen, dass die Einsatzstoffe eine optimale Durchgasung der Möllersäule durch vorzeitige Erweichung nicht negativ beeinflussen [8 - 10].

Der RUL - Test ist auch für die Prüfung von Agglomeratsteinen aus Stäuben und/oder Schlämmen aus den metallurgischen Prozessen der Hüttenwerke geeignet, da die Agglomeratsteine beim Einsatz im Hochofen den gleichen Bedingungen wie die übrigen Möllerstoffe unterliegen. Bild 6 zeigt die Messeinrichtung für den RUL-Test.



Bild 6: Messeinrichtung für den RUL-Test

Für den RUL-Test wurden Agglomeratsteine aus 70 % Gichtgasschlamm (Werk C), 20 % Walzzunder (Werk C) sowie 10 % des Standard-Zements Typ 1 (siehe Tabelle 8) gefertigt. Nach drei Tagen Lagerung wurden Druckfestigkeiten von 3 bis 4 MPa ermittelt. Nach Lagerung für 2 weitere Tage wurden die Agglomeratsteine auf die vorgeschriebene Prüfkörnung 10/12,5 mm für den RUL-Test aufbereitet.

Die Ergebnisse des RUL-Tests zeigten hinsichtlich Gewichtsabnahme, Höhenabnahme, Erweichen und Reduktionsgrad der eingesetzten Probe ein ähnliches Verhalten wie Proben aus Agglomeratsteinen entsprechender Stäube. Die festgestellten Abweichungen im Vergleich zu Agglomeratsteinen aus Stäuben sind der geringen Druckfestigkeit bzw. der eingesetzten, nicht optimierten Zementqualität geschuldet. Grundsätzlich bestätigen die Ergebnisse des RUL-Tests jedoch die Einsatzfähigkeit der Agglomeratsteine aus Gichtgasschlamm im metallurgischen Prozess.

### 3.1.2 Arbeitsschritt 2: Modellierung und Entwicklung der Schritte (Verfahren, Hilfsstoffe) zur Verbesserung der Formungs- und Verfestigungseigenschaften gemäß den Erkenntnissen aus der Hemmnisanalyse

- *Analyse der Einflussgrößen*

Das im Antrag vorgesehene Programm Minitab ist vorzugsweise für eine statistische Versuchsplanung anhand bekannter Parameter vorgesehen.

Die Hemmnisanalyse unbekannter Einflussgrößen auf eine Kenngrößen, wie die hier relevante Frühfestigkeit von Agglomeratsteinen, erfolgte daher mittels

- *Regressionsrechnungen.*

Die Hemmnisanalyse zielt lediglich darauf ab, wesentliche Einflussgrößen auf die Frühfestigkeit von Agglomeratsteine zu identifizieren, nicht aber auf eine mathematische Korrelation von Materialeigenschaften und Prozessparametern auf die Frühfestigkeit der Agglomeratsteine. Zur Überprüfung von Abhängigkeiten der Frühfestigkeiten von Parametern aus den Bereichen Korngrößenverteilung, Kornformparameter, Mineralogie und Chemie ausgewählt (siehe Arbeitsschritt 1) und mit Festigkeitswerten aus ersten Versuchsserien zur Herstellung zementgebundener Agglomeratsteine (siehe Arbeitsschritt 4) korreliert. Für die Regressionsrechnung wurden ausschließlich Versuchsserien mit einem Standardzement (Typ 1 - Zement) herangezogen.

| Material                       | Stahlwerk | Festigkeit (3 Tage) | d <sub>50</sub> -Wert | Kornform Schlamm | Feuchte für Verfestig. | Zn Feststoff | Zn Eluat | Mineralogie Schlamm | Stützkorn WZ | Zementgehalt | Rohdichte Prüfkörper | C    |
|--------------------------------|-----------|---------------------|-----------------------|------------------|------------------------|--------------|----------|---------------------|--------------|--------------|----------------------|------|
|                                |           | MPa                 |                       |                  | soll - ist             | mg/kg        | mg/l     | Zinkit (0 = kein)   | M.-%         | M.-%         | kg/m <sup>3</sup>    | M.-% |
| GiGa-Schlamm                   | B         | 4,2                 | 10,7                  | 1                | 22                     | 3,70         | 0,023    | 1                   | 30           | 10           | 2,24                 | 24,8 |
| GiGa-Schlamm                   | B         | 4,4                 | 10,7                  | 1                | 44                     | 3,70         | 0,023    | 1                   | 20           | 10           | 2,32                 | 24,8 |
| 60% GiGa-Schl. 40% Gichtstaub  | B         | 3,3                 | 34,3                  | 0,6              | -42                    | 2,27         | 0,025    | 1                   | 0            | 10           | 1,9                  | 14,9 |
| Konverterschlamm               | B         | 21,6                | 28,9                  | 0                | -33                    | 0,38         | 1,21     | 0                   | 20           | 10           | 3,64                 | 0,1  |
| Konverterschlamm               | B         | 18,1                | 28,9                  | 0                | -33                    | 0,38         | 1,21     | 0                   | 20           | 10           | 3,533                | 0,1  |
| Konverterschlamm               | B         | 8,1                 | 28,9                  | 0                | -23                    | 0,38         | 1,21     | 0                   | 20           | 6,4          | 3,61                 | 0,1  |
| Konverterschlamm               | B         | 8,8                 | 28,9                  | 0                | -23                    | 0,38         | 1,21     | 0                   | 0            | 10           | 3,49                 | 0,1  |
| Konverterschlamm               | B         | 6,1                 | 28,9                  | 0                | -26                    | 0,38         | 1,21     | 0                   | 0            | 7            | 3,57                 | 0,1  |
| 40% GiGa-Schl. 60% K - Schlamm | B         | 1,5                 | 16,6                  | 0,4              | -2,2                   | 1,71         | 0,74     | 0,4                 | 20           | 10           | 2,81                 | 10,0 |
| 25% GiGa-Schl. 75% K - Schlamm | B         | 1,2                 | 21,5                  | 0,25             | -13,8                  | 0,26         | 0,91     | 0,75                | 20           | 10           | 3,08                 | 6,3  |

Tabelle 6: Parameterliste für Regressionsrechnungen (standardisiert Parameter: rund =1, Zinkit-Nachweis positiv=1)

Für die Regressionsrechnungen wurden verschiedenste Parameterkombinationen aus Tabelle 6 in Regressionsrechnungen einbezogen bzw. erprobt. Die Kornform wurde mangels eines genauer zu bestimmenden Parameters pauschal als Kornformfaktor 1 für Gichtgasschlamm und zu 0 für Konverterschlamm gesetzt. Der Parameter Zink im Feststoff wurde schließlich für weitere Regressionsrechnungen eliminiert, da der Zinkgehalt in der Porenlösung der Agglomeratsteine unter dem Einfluss der pH-Wert steigenden Wirkung des Zements noch angestiegen sein könnte, wie in Abschnitt „Analytik der Porenlösung“ diskutiert.

Alle durgeführten Regressionsrechnungen, bei denen die Parameterauswahl variiert wurde, zeigten tendenziell ähnliche Ergebnisse wie die exemplarisch nachfolgend in

Bild 7 dargestellte Abhängigkeit. Das Bild beschreibt die Wirkungsweise der wesentlichen Einflussgrößen, wie sie in den verschiedenen Ansätzen erkannt wurde. Trotz der rein rechnerischen guten Korrelation ( $R^2=98\%$ ) sind aufgrund der großen Parameterzahl und der vergleichsweise geringen Werteanzahl der Zielgröße Frühfestigkeit die absoluten Werte der numerischen Faktoren nur von begrenzter Aussagekraft. Dennoch geben die Vorzeichen dieser numerischen Faktoren wichtige Hinweise auf die Wirkung der einzelnen Materialparameter.

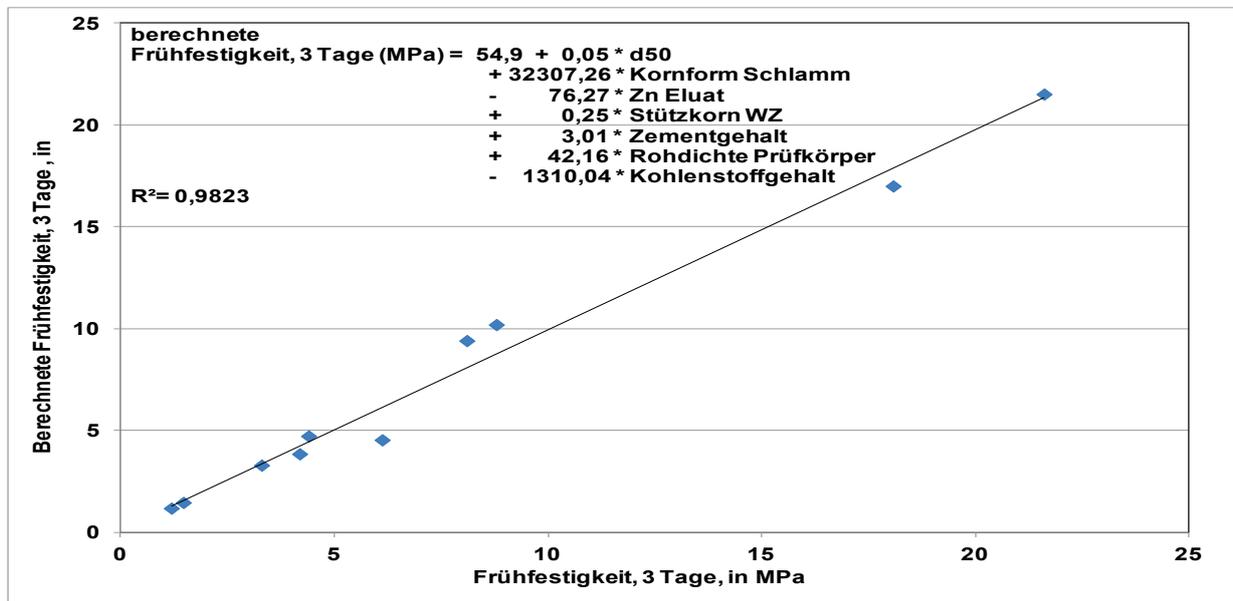


Bild 7: Einfluss wesentlicher Materialparameter auf die Frühfestigkeit von Agglomeratsteinen

Eine gerundete Kornform wird in der obigen Korrelation bezüglich der Frühfestigkeit positiv bewertet. Aufgrund der oben genannten pauschalen Festsetzung der Kornformfaktoren sollte der numerische Faktor für die Kornform der Regressionsanalyse nicht überbewertet werden. Die Ergebnisse der Hemmnisanalyse sind nachfolgend zusammengefasst.

Tendenziell positiv in Hinblick auf eine angestrebte hohe Frühfestigkeit der Agglomeratsteine sind demnach:

- ein gröberes Kornband, entsprechend einem höheren  $d_{50}$ -Wert der Schlämme,
- die Zugabe von Stütz- bzw. Haftkorn aus Walzzunder (WZ),
- eine höhere Dichte der Steine, die hier durch die Zugabe von Walzzunder erzielt wird, der gleichzeitig als Stütz- bzw. Haftkorn fungiert,
- erwartungsgemäß ein höherer Zementgehalt.

Tendenziell negativ in Hinblick auf eine angestrebte hohe Frühfestigkeit der Agglomeratsteine sind demnach:

- höhere Zink-Gehalte in der Porenlösung der Schlämme,
- höhere Kohlstoffgehalte, wie sie insbesondere bei den Gichtgasschlämmen auftreten.

Die Bewertung der verschiedenen Materialparameter der Schlämme und der Maßnahmen bei der Verfestigung mit einem Standardzement (Typ 1 - Zement) liefern trotz der begrenzten Datenlage somit Hinweise, wie eine Verbesserung der Verfestigungseigenschaften erzielt werden kann.

- *Beeinflussung des Porenwassers*

Ziel wäre die Anreicherung des Porenwassers mit geeigneten Additiven, um den kritischen Einfluss des Zinks in der Porenlösung der Schlämme herabzusetzen. Eine Möglichkeit wäre es, dass in der Porenlösung befindliche Zink durch Zugabe anderer Stoffe als stabile Verbindung zu fällen, bevor eine Zementzugabe erfolgt. Allerdings würde dies in praktischer Hinsicht einen weiteren Arbeitsschritt bei der Verfestigung implizieren, der zu Lasten der Wirtschaftlichkeit gehen würde. Darüber hinaus würde jede Zugabe eine Absenkung der Wertbestandteile Eisen und Kohlenstoff bedeuten.

In Hinblick auf eine hohe Frühfestigkeit, die für eine industrielle Umsetzung der Projektidee erforderlich ist, ist somit der Einsatz anderer Zementqualitäten, die nicht so sensibel auf Zink reagieren, zu erproben.

- *Beeinflussung der Mineralogie*

Die mineralische Zusammensetzung der Schlämme ist letztendlich im metallurgischen Prozess angelegt und somit nur in nachgeschalteten Prozessen zu korrigieren.

Als eine negative Einflussgröße wurde der Zink-Gehalt in der Porenlösung der Schlämme erkannt. Dieser kann sich durch die pH-Wert ändernde Zementzugabe bei der Herstellung der Agglomeratsteine weiter verändern. Insofern wäre eine Abreicherung des Zinkgehalts im Feststoff wünschenswert. Auch dies ist nur durch zusätzliche Verfahrensschritte mit entsprechenden negativen Auswirkung auf die Wirtschaft möglich.

Als weitere negative Einflussgröße wurde hier der Kohlenstoffgehalt identifiziert. Eine Absenkung des Kohlenstoffgehalts speziell der Gichtgasschlämme wäre aber negativ, da damit ein wesentlicher Wertstoffträger der Gichtgasschlämme entfernt und damit der Anreiz für ein Recycling als auch das Ziel der Einsparung des Rohstoffs Kohle entfallen würden.

- *Beeinflussung der physikalischen Struktur*

Die physikalische Struktur kann gemäß der Hemmnisanalyse durch einige einfache Maßnahmen, auch unter Berücksichtigung der Wertinhalte, positiv beeinflusst werden.

Eine Vergrößerung des Kornbands durch Zugabe der vergleichsweise groben Gichtgasstäube zu Gichtgasschlämmen würde zu einer wenn auch geringen Abhebung des  $d_{50}$ -Wertes betragen. Diese Maßnahme wäre aber aufgrund der teils stark schwankenden Sieblinien der Schlämme und Staube bei jeder Materiallieferung vorab zu prüfen.

Eine Vergrößerung des Kornbands wäre auch durch die Zugabe grobkörnigen Materials, wie Walzzunder, möglich. Walzzunder entsteht beim Walzen von Stahl und ist in den Hüttenwerken in größeren Mengen verfügbar. Walzzunder besteht nahezu zu 100 % aus Eisenoxiden und wird daher in den Hüttenwerken bereits als internes Recyclingmaterial genutzt. Damit steht ein geeignetes Material für die Kornvergrößerung zur Verfügung, dessen Zugabe sich nicht negativ auf den Wertinhalt der Agglomeratsteine auswirkt.

Durch die Zugabe von Walzzunder wird aufgrund des hohen Eisengehalts gleichzeitig die Dichte der Agglomeratsteine erhöht, was sich gemäß der Hemmnisanalyse ebenfalls positiv auf die zu erzielende Frühfestigkeit auswirkt.

### 3.1.3 Arbeitsschritt 3: Verifizierung der Maßnahmen im Kleinversuch

- *Theoretische Analyse und Entwicklung von Rezepturen und Verfahren gemäß den Ergebnissen der Hemmnisanalyse (aus AP 1 und 2)*

Aus der Hemmnisanalyse konnten somit Maßnahmen abgeleitet werden, die ein Optimierungspotential für die Herstellung von Agglomeratsteinen mit einer hohen Frühfestigkeit erlauben sollten.

Dies betrifft einerseits Maßnahmen, die nur durch zusätzliche, die Wirtschaftlichkeit der Agglomeratsteinherstellung bzw. den Wertinhalt der Agglomeratsteine herabsetzen würden und im Rahmen der geplanten Projektarbeiten nicht geleistet werden können.

Andererseits eröffnet die Hemmnisanalyse einige Optionen, die allein oder in Kombination zu einer Optimierung der Qualität der Agglomeratsteine beitragen können. Hierzu zählen insbesondere

- die Kombination verschiedener Schlämme und Stäube in Abhängigkeit von der jeweiligen Sieblinie,
  - die Zugabe von Walzzunder als Stütz- bzw. Haftkorn,
  - der Einsatz von speziellen Zementqualitäten, die weniger sensibel auf den Zinkgehalt reagieren.
- *Vergleichende Laborversuche zum Verfestigen von originalen und aufbereiteten Schlämmen aus Nassentstaubungsanlagen (FEhS)*

Aufgrund der Erkenntnisse der bereits beschriebenen Arbeitsschritte wurden Probekörper aus Gichtgasschlämmen und Konverterschlämmen im Labor hergestellt. Die Verfahrensschritte zur Herstellung und Prüfung (Kaltdruckfestigkeit) sind in Bild 8 dargestellt.



Mischen getrockneter Materialien  
erdfeucht - empirisch

Verpressen  
mit 24 N/mm<sup>2</sup>

Verfestigter  
Probekörper

Probekörper  
nach Kaltdrucktest

Bild 8: Herstellung und Prüfung von Probekörpern

Gichtgasschlämme und Konverterschlämme wurden separat untersucht. Dazu wurden die Schlämme auf einen Wassergehalt nahe Null getrocknet und mit und ohne Stützkorn vermischt. Die optimale Wassermenge zum Abbinden der Mischung wurde empirisch ermittelt. Erfahrungsgemäß ist die Wassermenge korrekt eingestellt, wenn die Konsistenz der Mischung als „erdfeucht“ erkannt wird.

Diese Mischungen wurden mit einer Druckkraft von 24 N/mm<sup>2</sup> zu Probekörpern verpresst. Nach Öffnen der Pressform wurden die Agglomeratsteine von der Unterlage

abgenommen und auf ein Trocknungsbrett überführt. Ist die Wassermenge korrekt gewählt, erhält man einen formstabilen, handhabbaren Probekörper. Die erzeugten Probekörper waren formstabil, die Oberflächen glatt und die Kanten scharf konturiert.

Nach einer Auslagerungszeit von 3 Tagen wurde jeweils die Druckfestigkeit der Probekörper bestimmt. Zielgröße für eine großtechnische Erzeugung von Agglomeratsteinen, die Transport und Materialumschlag weitestgehend unbeschadet überstehen, ist eine Frühfestigkeit von ca. 6 N/mm<sup>2</sup> nach 3 Tagen Lagerung [11].

Die Probekörper, an denen eine Festigkeitsprüfung in Form der Sturzfestigkeit aus 5 m Fallhöhe durchgeführt wurde, waren nach dem Test kompakt, einzelne Absplitterungen an den Kanten wurden beobachtet, da ihr Anteil deutlich unter 5 % lag.

### 3.1.4 Arbeitsschritt 4: Analyse und Bewertung der in den Kleinversuchen entstandenen Produkte

- *Analyse der verbesserten Verfestigung hinsichtlich Formgebung, Formstabilität, Festigkeit etc. und Ableitung geeigneter Parameterfenster*

Neben bereits dargelegten Unterschieden zwischen Konverter- und Gichtgasschlämmen ist auch die unterschiedliche Dichte beider Materialien zu nennen (Tabelle 7).

| Anteil Walzenzunder | Gichtgasschlamm            | Konverterschlamm |
|---------------------|----------------------------|------------------|
| %                   | Dichte (t/m <sup>3</sup> ) |                  |
| 0                   | 2,0                        | 3,5              |
| 20                  | 2,2                        | 3,6              |
| 30                  | 2,4                        |                  |

Tabelle 7: Dichte von Agglomeratsteinen aus Gichtgas- und Konverterschlamm mit unterschiedlichen Anteilen Walzenzunder

Die höhere Dichte des Konverterschlamms im Vergleich zum Gichtgasschlamm ist primär durch den höheren Anteil an Eisen (gesamt) bzw. durch den höheren Kohlenstoffgehalt des Gichtgasschlammes zu erklären (siehe Tabelle 2). Da Walzenzunder je nach Provenienz einen Eisenanteil > 68 % und damit eine höhere Dichte (Größenordnung 4,6 g/cm<sup>3</sup>) als die Schlämme aufweist, steigt bei Zumischung von Walzenzunder die Dichte der Agglomeratsteine. Da die Dichte der Agglomeratsteine aber auch von der Wasserzugabe, der Verdichtbarkeit etc. abhängig ist, ergibt sich hier kein linearer Zusammenhang.

Bei der Erzeugung von Probekörpern in Laborversuchen kamen neben dem bereits erwähnten Typ 1 - Zement drei weitere Zemente zum Einsatz (Tabelle 8):

| Bezeichnung | Zementart                           | Blaine             | Preisindex |
|-------------|-------------------------------------|--------------------|------------|
|             |                                     | cm <sup>2</sup> /g |            |
| Typ 1       | Portlandzement                      | 5.800              | 1,0        |
| Typ 2       | Portlandzement (Sulfat - arm)       | 3.200              | 1,1        |
| Typ 3       | Portlandzement                      | 7.400              | 2,0        |
| Typ 4       | Calzium - Sulfo - Aluminat - Zement | 4.500              | 5,0        |

Tabelle 8: Charakterisierung der Zemente

Der Blaine-Wert ist ein standardisiertes Maß für den Grad der Feinvermahlung von Zementen. Der Blaine-Wert entspricht der spezifischen Oberfläche, gemessen in cm<sup>2</sup>/g. Der Blaine-Wert hat auch Einfluss auf die Frühfestigkeit, die mit dem Zement erreicht werden kann. Je feiner der Zement ist, desto reaktiver ist er und trägt damit zu einer höheren Frühfestigkeit bei. Eine höhere Feinheit wirkt sich allerdings auch auf den Wasseranspruch aus [12].

- *Konverterschlämme*

Wie aus Tabelle 9 zur ersehen ist, wird bei Probekörpern aus getrocknetem Konverterschläm (Stahlwerk B, Probennummer P2015-01118) ohne Zusatz von Walzenzunder (Ifd. Nr. 3 und 4) mit Typ 1 - Zement Festigkeiten von 8,8 MPa bei einem Zementanteil von 10% und 6,1 MPa bei einem geringeren Zementzusatz von 7 % erreicht. Mit zunehmender Lagerzeit wurden nach 28 Tagen Lagerzeit Frühfestigkeiten von 11,6 bzw. 8,7 MPa gemessen. Die Werte der Frühfestigkeit liegen oberhalb des für eine großtechnische Erzeugung geforderten Wertes von 6 MPa.

| Lfd. Nr. | Material   | Stahlwerk | Proben Nummer | Zusatz   |    | Zement |     | Rohdichte<br>t/m <sup>3</sup> | Festigkeit<br>(3 Tage)<br>MPa | Festigkeit<br>(28 Tage)<br>MPa | Serie |
|----------|--|-----------|---------------|----------|----|--------|-----|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------|
|          |  |           |               | Material | %  | Typ    | %   |                               |                               |                                |       |
| 1        | Konverterschläm                                    | B         | P2015-01118   | WZ       | 20 | 1      | 10  | 3,6                           | 21,6                          |                                | 1     |
| 2        | Konverterschläm                                    | B         | P2015-01118   | WZ       | 20 | 1      | 6,4 | 3,6                           | 8,1                           |                                | 2     |
| 3        | Konverterschläm                                    | B         | P2015-01118   | -        | -  | 1      | 10  | 3,5                           | 8,8                           | 11,6                           | 3     |
| 4        | Konverterschläm                                    | B         | P2015-01118   | -        | -  | 1      | 7   | 3,6                           | 6,1                           | 8,7                            | 3     |
| 5        | Konverterschläm                                    | B         | P2015-01118   | WZ       | 20 | 4      | 10  | 3,5                           | 18,1                          |                                | 4     |
| 6        | Konverterschläm<br>Bestimmung<br>Schwankungsbreite | B         | P2015-02003   | WZ       | 0  | 1      | 10  | 3,5                           | 4,8                           |                                | 6     |
|          |  |           |               |          |    |        |     | 3,5                           | 4,7                           |                                |       |
|          |  |           |               |          |    |        |     | 3,5                           | 4,5                           |                                |       |
|          |  |           |               |          |    |        |     | 3,5                           | 4,1                           |                                |       |
|          |  |           |               |          |    |        |     | 3,5                           | 4,7                           |                                |       |

Tabelle 9: Festigkeitsuntersuchung von Probekörpern mit Konverterschläm

Kontrollmessungen an 5 Probekörpern einer weiteren Probe aus dem gleichen Hüttenwerk (SW B, Probennummer P2015-02003) mit etwas höherem Zinkgehalt im Feststoff (siehe Tabelle 2) liefert unter gleichen Herstellungsbedingungen mit 10 % Typ 1 - Zement (Ifd. Nr. 6) etwas geringere Frühfestigkeitswerte. Die bei diesem Versuch ermittelte Streubreite ist mit einer Standardabweichung von 0,2 MPa gering. Grundsätzlich bestätigt dies aber, dass die angestrebte Frühfestigkeit von 6 MPa für Konverterschlämme eingestellt werden kann.

Mischungen mit einem Zusatz von 20% Walzenzunder (Ifd. Nr. 1 und 2) und Zement des Typs Typ 1 - Zement zeigen Frühfestigkeiten, die bei 21,6 MPa (10% Zement und 8,1 MPa (6,4% Zement) deutlich über dem geforderten Grenzwert liegen. Dies bestätigt insbesondere die in der Hemmnisanalyse gewonnene Erkenntnis bezüglich der positiven Wirkung von Haft- bzw. Stützkorn.

Bei der Verwendung von hochwertigem Typ 4 -Zement in der Mischung aus Konverterschlämme und 20% Walzenzunder (Ifd. Nr. 5) wurde eine Frühfestigkeit von 18,1 MPa erzielt, die vergleichbar ist mit dem Wert von 21,6 MPa beim Einsatz des Standardzements Typ 1 - Zement. Für die Verfestigung von Konverterschlämmen ist der Einsatz kostenintensiver Spezialzemente folglich nicht erforderlich.

Zusammenfassend ist für Konverterschlämme festzustellen, dass

- ein zunehmender Anteil an Stützkorn die Festigkeit der Probekörper positiv beeinflusst (technischer Aspekt)
- bei der Verwendung von Typ 1 - Zement ausreichende Frühfestigkeiten der Probekörper erzielt werden (wirtschaftlicher Aspekt)

- *Gichtgasschlämme*

Tabelle 10 zeigt die Ergebnisse der Festigkeitsuntersuchungen an Probekörpern aus Gichtgasschlamm auf. Es wurde Gichtgasschlamm ohne und mit unterschiedlichen Mengen an Walzenzunder als Stützkorn untersucht. Es kamen unterschiedliche Zemente zum Einsatz. Es wurden auch Probekörper aus Gichtgas- und Konverterschlämme -Mischungen untersucht.

Als Ergebnis mit der Zielsetzung „Frühfestigkeit > 6 MPa“ ist festzustellen:

- Probekörper aus Gichtgasschlamm, die als Bindemittel Typ 1 - Zement enthalten, erreichen unabhängig vom Stützkornanteil (Walzenzunder) keine ausreichende Frühfestigkeit (Ifd. Nr. 1 - 3)
- Mischungen aus Gichtgas- und Konverterschlämme erreichen auch mit Stützkornanteilen bei Verwendung von Typ 1 - Zement keine ausreichende Frühfestigkeit (Ifd. Nr. 4,5,6)
- Gichtgasschlämme ohne Stützkornzusatz erreichen auch beim Einsatz von hochwertigem Typ 4 -Zement keine ausreichende Frühfestigkeit (Ifd. Nr. 10)

| Lfd. Nr. | Material (trocken)                              | Stahlwerk | Proben Nummer              | Zusatz   |    | Zement |        | Rohdichte<br>t/m <sup>3</sup> | Festigkeit<br>(3 Tage)<br>MPa   | Festigkeit<br>(28 Tage)<br>MPa | Versuchs-Serie |
|----------|---|-----------|----------------------------|----------|----|--------|--------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------|
|          |   |           |                            | Material | %  | Typ    | %      |                               |                                 |                                |                |
| 1        | GiGa-Schlamm                                    | B         | P2015-01117                | WZ       | 20 | 1      | 10     | 2,3                           | 4,4                             |                                | 1              |
| 2        | GiGa-Schlamm                                    | C         | P2015-00815                | WZ       | 20 | 1      | 10     | 1,9                           | 0,8                             |                                | 2              |
| 3        | Gicht-Schlamm                                   | B         | P2015-01117                | WZ       | 30 | 1      | 10     | 2,2                           | 4,2                             | 3,9                            | 3              |
| 4        | 60% GiGa-Schlamm<br>40% Gichtstaub              | B         | P2015-01117<br>P2015-01119 | -        | -  | 1      | 10     | 1,9                           | 3,3                             | 3,0                            | 3              |
| 5        | 32% GiGa-Schlamm<br>40% K. - Schlamm            | B         | P2015-01117<br>P2015-01118 | WZ       | 20 | 1      | 10     | 2,8                           | 1,5                             |                                | 4              |
| 6        | 20% GiGa-Schlamm<br>60% K. - Schlamm            | B         | P2015-01117<br>P2015-01118 | WZ       | 20 | 1      | 10     | 3,1                           | 1,2                             |                                | 4              |
| 7        | GiGa-Schlamm                                    | B         | P2015-01117                | WZ       | 20 | 4      | 10     | 2,1                           | 10,7                            |                                | 4              |
| 8        | Gicht-Schlamm                                   | B         | P2015-01117                | WZ       | 20 | 4      | 5      | 2,3                           | 5,4                             |                                | 5              |
| 9        | Gicht-Schlamm                                   | B         | P2015-01117                | WZ       | 20 | 1<br>4 | 7<br>3 | Zylinder zerfallen            |                                 |                                | 5              |
| 10       | GiGa-Schlamm<br>Bestimmung<br>Schwankungsbreite | B         | P2015-01117                | WZ       | 0  | 4      | 10     | 2,0<br>2,0<br>2,0<br>2,0      | 4,8<br>4,0<br>3,0<br>3,9<br>3,4 |                                | 6              |
| 11       | Gicht-Schlamm                                   | B         | P2015-01117                | WZ       | 20 | 1<br>4 | 5<br>5 | 2,2                           | 8,2                             |                                | 7              |
| 12       | Gicht-Schlamm                                   | B         | P2015-01117                | WZ       | 30 | 1<br>4 | 5<br>5 | 2,4                           | 9,8                             |                                | 8              |
| 13       | GiGa-Schlamm                                    | B         | P2015-01117                | WZ       | 20 | 4      | 10     | 2,2                           | 8,8                             |                                | 7              |
| 14       | GiGa-Schlamm                                    | B         | P2015-01117                | WZ       | 30 | 4      | 10     | 2,4                           | 9,9                             |                                | 8              |
| 15       | GiGa-Schlamm                                    | B         | P2015-01117                | WZ       | 20 | 4      | 5      | 2,3                           | 5,7                             |                                | 7              |
| 16       | GiGa-Schlamm                                    | B         | P2015-01117                | WZ       | 30 | 4      | 5      | 2,4                           | 6,8                             |                                | 8              |
| 17       | GiGa-Schlamm                                    | B         | P2015-01117                | WZ       | 20 | 3      | 10     | 2,2                           | 4,1                             |                                | 7              |
| 18       | GiGa-Schlamm                                    | B         | P2015-01117                | WZ       | 30 | 3      | 10     | 2,4                           | 6,1                             |                                | 8              |
| 19       | GiGa-Schlamm                                    | B         | P2015-01117                | WZ       | 20 | 3<br>4 | 7<br>3 | 2,2                           | 6,6                             |                                | 7              |
| 20       | GiGa-Schlamm                                    | B         | P2015-01117                | WZ       | 30 | 3<br>4 | 7<br>3 | 2,4                           | 7,8                             |                                | 8              |

Tabelle 10: Festigkeitsuntersuchung von Probekörpern mit Gichtgasschlamm

- Gichtgasschlämme mit 20% Stützkorn und mit
  - 10% Typ 4 -Zement erreichen ausreichende Frühfestigkeit zwischen 8,8 und 10,7 MPa (lfd. Nr. 7 und lfd. Nr. 13)
  - 5% Typ 4 -Zement betrug die erreichte Frühfestigkeit grenzwertige 5,4 MPa bzw. 5,7 MPa (lfd. Nr. 8 bzw. lfd. Nr. 15)

- Gichtgasschlämme mit 30% Stützkornzusatz erreichen sowohl mit 5% bzw. 10% Typ 4 -Zement Frühfestigkeit von 6,8 MPa bzw. 9,9 MPa (Ifd. Nr. 14 u. 16)

Um den Anteil des hochwertigen und teuren Typ 4 -Zement teilweise zu substituieren, wurden Versuche mit Mischungen aus Typ 1 - Zement und Typ 4 -Zement durchgeführt.

- Bei einem Verhältnis von
  - 3% Typ 4 - Zement und 7% Typ 1 - Zement wurden keine formstabilen Probekörper erzeugt (Ifd. Nr. 9)
  - 5% Typ 4 - Zement und 5% Typ 1 - Zement wurden bereits bei einem Stützkornanteil von 20% eine ausreichende Frühfestigkeit von 8,2 MPa erreicht (Ifd. Nr. 11). Der Festigkeitswert bei 30% Stützkorn beträgt 9,8 MPa (Ifd. Nr. 12)

Alternativ zu Mischungen aus Typ 1 - Zement und Typ 4 -Zement wurde der im Vergleich zum Typ 4 -Zement deutlich preisgünstigere Typ 3 - Zement erprobt.

- Der Einsatz von Typ 3 - Zement war hinsichtlich der erreichten Frühfestigkeit bei 20% Walzenzunderzusatz nicht erfolgreich (Ifd. Nr. 17). Erst bei Zusatz von 30% Walzenzunder wurde die erforderliche Frühfestigkeit von > 6 MPa erreicht (Ifd. Nr. 18).
- Bei Einsatz einer Zementmischung aus 7% Typ 3 - Zement und 3% Typ 4 - Zement wurden bereits bei 20% Stützkornanteil mit 6,6 MPa eine ausreichende Frühfestigkeit erreicht (Ifd. Nr. 19). Bei einer Erhöhung auf 30% Stützkorn erfolgte ein Zuwachs auf 7,8 MPa Frühfestigkeit (Ifd. Nr. 20).

Zusammenfassend ist für Gichtgasschlämme festzustellen, dass

- bei Einsatz eines handelsüblichen Standardzements (Typ 1 - Zement) auch bei Einsatz eines Stützkorns keine ausreichende Festigkeit erreicht wird
- aus wirtschaftlicher Sicht die Verwendung einer Zementmischung aus Typ 1 - Zement und Typ 4 - Zement zur Herstellung fester Agglomeratsteine zielführend ist
- ein Mindestanteil an Stützkorn (Walzzunder) von 20 % zur Einstellung einer als ausreichend angesehenen Frühfestigkeit von 6 MPa erforderlich ist
- ein höherer Stützkornanteil von 30 % die Frühfestigkeit der Probekörper aus Gichtgasschlamm positiv beeinflusst und damit zusätzliche Sicherheit bei der Verfestigung kritischer Gichtgasschlämme schafft
- die Gesamtheit der Laborversuche Ergebnisse gezeigt hat, die die Entwicklung einer industriellen Umsetzung erfolgreich durchführbar ist

Der Vergleich der zusammenfassenden Ergebnisse (Tabelle 9 und 10) bestätigt die in der Hemmnisanalyse gewonnene Erkenntnis, dass höhere Gehalte an Kohlenstoff, wie sie in den Gichtgasschlämmen in Vergleich zu den Konverterschlämmen auftreten sich nachteilig auf die Festigkeitsentwicklung auswirken. Dies kann offensichtlich auch nicht in ausreichendem Umfang durch Maßnahmen zur Verbesserung der Sieblinie der Schlämme/Schlamm-Staub-Gemische bzw. der Dichte der Prüfkörper, durch Zugabe von Konverterschlämme oder Walzzunder als Stützkorn, kompensiert werden.

- *Analyse der erforderlichen industriellen Umsetzung (Materialbedarf, Energie- und Arbeitsaufwand, Lagerbedarf etc.)*

Bei der im nächsten Abschnitt beschriebene Herstellung von ca. 1,6 t Agglomeratsteine aus Konverterschlämme bei der Firma Volmer Betonwerk wurden die gleichen Produktionsbedingungen wie bei der Herstellung von Agglomeratsteine aus Konverterstaub eingestellt.

Eine Analyse der erforderlichen industriellen großtechnischen Umsetzung kann jedoch aus dem Pilotversuch nicht abgeleitet werden. Im beantragten Folgeantrag mit dem Kurztitel: „SCHLAGGO - industrielle Verfahrensentwicklung“ wird dieser Arbeitspunkt bearbeitet werden.

- *Untersuchung und Auswertung des Wiedereinbringens der agglomerierten Steine in die Prozesse eines Hüttenwerkes*

Nach den im Projekt erarbeiteten Ergebnissen ist die Herstellung von Agglomeratsteinen aus Konverterschlämmen unkritisch, sofern ein ausreichender Anteil an Walzzunder als Stützkorn eingebracht wird (siehe Arbeitsschritt 4, Konverterschlämme).

Zur ersten Verifizierung der Laborversuche wurde in Absprache mit dem Stahlwerk B ein Versuch zum Einsatz von Agglomeratsteinen aus Konverterschlämme vorbereitet und durchgeführt.

Folgende Rezeptur (Tabelle 11) kam zum Einsatz:

| Projekt Schlaggo - Rezeptur Agglomeratsteine aus Konverterschlämme |                        |    |
|--|------------------------|----|
| Herkunft Schlamm:  | Stahlwerk B            |    |
| Herkunft Walzzunder:   | Stahlwerk C            |    |
| Herkunft Zement:   | HeidelbergCement - LSC |    |
| Steinart :   | Mini - 6 Kant          |    |
| Steinhöhe:   | 6,5                    | cm |
| Einwaage Schlamm:  | 840                    | kg |
| Einwaage Walzzunder:   | 264                    | kg |
| Einwaage LSC - Zement:   | 96                     | kg |
| Summe:   | 1.200                  | kg |
| Produktionsdatum:  | 11.01.2016             |    |

Tabelle 11: Rezeptur Volmer Betonwerk für Agglomeratstein aus Konverterschlämme

Da das Stahlwerk B einen schwefelarmen Zement als Bindemittel der Agglomeratsteine fordert, wurde anstelle des erprobten Typ 1 - Zement ein Typ 2 - Zement (s. Tabelle 11) eingesetzt werden. Der Zementanteil betrug 7 %.

Bei der Pilot - Herstellung wurden die Komponenten mittels der bestehenden Wiegetechnik in den Mischer eingebracht und unter Zugabe von Zement intensiv vermischt. Nach dem Mischvorgang wurden die 6 - Kant Formen mittels Verteilerwagen gleichmäßig gefüllt. Durch Absenken der oberen Form und der gleichzeitigen Vibration wur-

den die einzelnen Steine verdichtet (Bild 9) und dann mit dem oberen Teil der Form mittels Stempel ausgedrückt.



Bild 9: Steinpresse



Bild 10: Hochregallager

Die Steine wurden auf speziellen Holzbrettern abgelegt und dann zum Hochregallager (Bild 10) abtransportiert. Dort härten die Steine 2-4 Tage unter definierten Temperatur- und Feuchtigkeitbedingungen zur optimalen Abbindung des Zementes aus, bevor sie dem Hochregallager entnommen werden können. Die Frühfestigkeit der Steine war mit  $> 6$  MPa ausreichend hoch (Bild 11).



Bild 11: Agglomeratsteine hergestellt aus Konverterschlämme für das Stahlwerk B

Die Steine wurden zum Stahlwerk B transportiert und dort im Stahlwerk über Bandanlagen in einen Hochbunker eingebracht ohne dass eine Zerstörung der Steine aufgrund der Fallhöhe auftrat. Wie bereits erwähnt, werden die Agglomeratsteine im metallurgischen Prozess als Kühlschrottschubstituent kurz vor oder nach Blasende zur Temperaturfeineinstellung der Schmelze (wenn erforderlich) in den Konverter angezogen. Die erwartete Kühlwirkung der Steine wurde vom Stahlwerk bestätigt. Weitere Anmerkungen über negative Auswirkungen auf die Prozessführung oder die angestrebte Stahlqualität wurden nicht gemacht.

### **3.2 Diskussion der Ergebnisse insbesondere in Hinblick auf die ursprüngliche Zielsetzung:**

Die Zielsetzung des Forschungsvorhabens war es, die Grundlagen für ein umweltschonendes Verfahren zur industriellen Verfestigung und Formung von Schlämmen aus Nassentstaubungsanlagen der Eisen- und Stahlindustrie zu entwickeln.

Im Rahmen der Projektarbeiten ist es gelungen, im Labor aus Konverterschlämme und Gichtgasschlamm formstabile und damit für ein Recycling handhabbare Agglomeratsteine herzustellen. Die umfassenden Untersuchungsergebnisse der chemischen und mineralischen Zusammensetzung, der Korngrößenverteilung und Kornform sowie zum Einfluss von Stützkorn flossen in eine Hemmnisanalyse ein und waren richtungweisend für die Entwicklung von Rezepturen zur Verfestigung der Schlämme. Durch den Einsatz unterschiedlicher Zementarten wurden die angestrebten Kennwerte der Agglomeratsteine weiter optimiert.

Die Ergebnisse sollen eine Grundlage dafür sein, erstmals auch Schlämme zu Steinen zu formen und diese dann in die metallurgischen Prozesse zu rezirkulieren, wie es mit Stäuben aus Trockenentstaubungsanlagen bereits betriebliche Praxis ist. Der Wiedereinsatz von Schlämmen in fester Steinform wird die zu deponierenden Mengen dieser Schlämme vermindern und damit der Zielsetzung einer Kreislaufwirtschaft und Ressourceneffizienz Rechnung getragen werden.

Mit den in den Laborversuchen entwickelten Rezepturen wurden aus Konverterschlämme Agglomeratsteine erzeugt. Der Einsatz dieser Steine als Recyclingmaterial (Kühlschrottersatz) im Konverter war erfolgreich und bestätigt den Ansatz einer Wiederverwendung solcher Agglomeratsteine.

Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens stehen somit in Übereinstimmung mit der ursprünglichen Zielsetzung.

### **3.3 Ausführliche ökologische, technologische und ökonomische Bewertung der Vorhabensergebnisse im Abgleich mit dem Stand des Wissens, der Technik, des Handelns und der gesetzlichen Mindestanforderungen:**

Nach aktuellen Daten werden in Deutschland jährliche Schlammengen von rund 157.000 t TS (TS = Trockensubstanz) aus dem Bereich Hochofen und von rund 145.000 t TS aus dem Bereich Konverterstahlerzeugung auf Deponien abgelagert. Für Europa kann überschlägig von einem Wert von 1,0 Mio. t dieser zu deponierenden Schlämme ausgegangen werden. Dies entspricht überschlägig einer Transportmenge von jährlich 50.000 Lastwagen, die aneinandergereiht eine Strecke von 500 km erreichen würden.

- *Ressourcenschonung:*

Schlämme aus Nassentstaubungsanlagen der Eisen- und Stahlindustrie enthalten hohe Anteile an Eisenoxiden und Kohlenstoff, die bei einer Deponierung der Prozesskette verloren gehen. Da im Gichtschlamm ca. 30% Eisen (gesamt) und im Konverterschlämme ca. 60 % Eisen (gesamt) enthalten sind, kann von jährlichen deponierten Eisenmengen von ca. 135.000 t in Deutschland sowie ca. 450.000 t in Europa ausgegangen werden, die am Weltmarkt zugekaufte Erzmengen substituieren könnten.

Es kommen bei einem Anteil von 25% Kohlenstoff im Gichtschlamm etwa 40.000 t Kohlenstoff hinzu, die bei einem Wirkungsgrad von ca. 20% ca. 8.000 t an Reduktionsmitteln, speziell Einblaskohle, in Deutschland bzw. in Europa 24.000 t Reduktionsmittel substituieren könnten.

Der Kühlschrotteinsatz gegen Prozessende im Konverterprozess beträgt ca. 8 kg/t Rohstahl. Bei einer Rohstahlerzeugung in 2014 von 29,2 Mio. t im Konverterbetrieb [13] werden ca. 230.000 t Kühlschrott eingesetzt. Da die Kühlwirkung von Agglomeratsteinen ca. 3-mal so hoch ist wie die Kühlwirkung von Kühlschrott können die genannten Kühlschrottmengen durch ca. 78.000 t Agglomeratsteine, entsprechend etwa einem Sechstel der jährlich in Deutschland erzeugten Schlammmenge, ersetzt werden.

Weiteres Potential für die verbleibende Menge an Gichtgas- und Konverterschlamm eröffnet sich durch das Recycling entsprechender Agglomeratsteine als Eisen- und Kohlenstoffträger im Hochofen.

Zusätzlich könnten aufzubereitende Schlämme aus bestehenden Monodeponien zurück gewonnen und recycelt werden, deren Menge Europa weit mehrere Mio. t beträgt. Diese könnte ein weiteres Potential der Ressourcenschonung durch das neue Verfahren darstellen.

- *Einsparung von Deponieraum:*

Die Vermeidung einer Deponierung von rund 300.000 t Schlämmen in Deutschland bzw. 1,0 Mio. t in Europa stellt an sich bereits eine erstrebenswerte Entlastung der Umwelt und des insbesondere in Deutschland knappen Deponieraums dar. Die Gesamtmenge von 300.000 t/a beschreibt das Problem jedoch nur unvollständig. In Abhängigkeit von der aktuellen Zusammensetzung sind aufgrund gesetzlicher Bestimmungen teilweise höhere Deponieklassen mit entsprechend hohen Sicherheitsstandards vorgeschrieben. Höhere Deponieklassen sollen das Gefährdungspotential für die Umwelt verringern, führen aber auch zu einer erhöhten Kostenbelastung. Darüber hinaus ist zur Stabilisierung dieser „schlammigen“ Materialien eine Verbesserung der Standfestigkeit durch Zugabe von grobstückigen Materialien erforderlich, was wiederum die Deponiemenge und das erforderliche Deponievolumen weiter erhöht.

Grundsätzlich besteht mit dem geplanten Verfahren die Möglichkeit bereits bestehende Deponien abzubauen und ebenfalls wieder dem Rohstoffkreislauf zuzuführen. Dies würde zu einer deutlichen Steigerung der Umweltrelevanz des Verfahrens beitragen.

- *Energieeinsparung:*

Die oben genannte Einsparung von Primärrohstoffen erzeugt weiterhin eine hohe Energieeinsparung. Durch wegfallende Abbau- und Transportaufwendungen, z.B. der Verschiffung von Erzen aus Australien und Nord- und Südamerika, würden große Mengen an verbrauchter Energie wegfallen.

Durch den Einsatz von 1 t verpresster metallurgischer Schlämme (gewichtetes Mittel: 45% Fe) werden ca. 0,7 t Eisenerz eingespart, wobei für die Erzeugung von 1 t Roheisen etwa 1,54 t Eisenerz erforderlich sind. Der Energieverbrauch während des Erzabbaus und der Aufbereitung der Erze wird mit ca. 145 MJ/t abgeschätzt [14].

Der Energieverbrauch beim Gütertransport Schiene wird mit 0,38 MJ/tkm angesetzt [15], der von Frachtschiffen mit 0,20MJ/tkm (Panamax) und 0,14 MJ/tkm (Capesize) angegeben [16]. Bei einer Entfernung Carajas Minen der Vale in Brasilien zum Hafen Porto Itaquí von 690 Bahnkilometern und einer Distanz Porto Itaquí zum Hafen Rotterdam von 5.538 nm = 9.800 Schiffskilometern ergibt sich ein Energieverbrauch für den Transport von ca. 1.370 – 1.960MJ/t Erz.

Der pro-Kopf Verbrauch an Energie in Deutschland (Prognose 2014) beträgt ca. 162 GJ [17]. Bei einer angenommenen Vermeidung von 300.000 t TS deponierter Schlämme, entsprechend 210.000 t zu importierender Erzmenge, würden Energieeinsparungen von min. 287 TJ (max. 410 TJ) erzielt, was dem pro Kopf Verbrauch in Deutschland von 1.800 bis 2.500 Personen entspricht. Der pro Kopf Verbrauch beinhaltet die entsprechende gesamte private und industrielle Energieverbrauchsmenge eines Landes.

Für eine europaweite Betrachtung ergeben sich entsprechende, höhere Daten.

### **3.4 Darlegung der Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse:**

Das vorliegende Projekt betrifft insbesondere die integrierten Hüttenwerke als Erzeuger der Schlämme sowie entsprechend spezialisierte Aufbereitungsunternehmen, wie den Antragsteller. In der Projektlaufzeit wurde daher gezielt dieser Interessentenkreis angesprochen, indem das Projekt und die zum jeweiligen Zeitpunkt verfügbaren Ergebnisse diesem Interessentenkreis in Arbeitskreisen und Seminaren vorgestellt wurden. Dies waren

- 50. Sitzung des Arbeitskreises „Sekundärrohstoffe und Schlackenmetallurgie“ am 4. Mai 2015 im FEhS - Institut, Duisburg – Rheinhausen
- Fachkundelehrgang nach DepV § 4 Nr. 2 „Deponien der Stahlindustrie“ am 15./16. Juni 2015 in Dortmund, veranstaltet durch das VDEh Stahlinstitut
- 51. Sitzung des Arbeitskreises „Sekundärrohstoffe und Schlackenmetallurgie“ am 9. November 2015 im FEhS - Institut, Duisburg – Rheinhausen

Auf den genannten Veranstaltungen waren Vertreter nahezu aller in Deutschland, Österreich und den Niederlande tätigen Stahlunternehmen anwesend.

Weiterhin ist vorgesehen, in 2016 einen entsprechenden Beitrag im Report des FEhS-Instituts zu veröffentlichen. Die Reporte des FEhS-Instituts sind kostenlos als Download auf der Homepage des FEhS-Instituts verfügbar ([www.fehs.de](http://www.fehs.de)).

Dieser Bericht kann über die Deutsche Bundesstiftung Umwelt ([www.dbu.de](http://www.dbu.de)) bezogen werden.

## Fazit

Die Aufgabenstellung des Forschungsvorhabens, Lösungswege zur Verfestigung von Schlämmen aus den Nassentstaubungsanlagen der Hüttenwerke zu erarbeiten, wurde erfüllt. Eine erste Umsetzung der Ergebnisse aus den Laborversuchen zur Erzeugung von Agglomeratsteinen aus Konverterschlam in einer Steinfabrik wurde erfolgreich durchgeführt. Der Einsatz dieser Agglomeratsteine in den Konverterprozess war ebenfalls erfolgreich. Die metallurgische Zielsetzung der Kühlung von Stahlschmelzen durch den Einsatz der Agglomeratsteine wurde bestätigt.

Für die Weiterentwicklung der erarbeiteten Ergebnisse zu einer stabilen großtechnischen Verarbeitung von Schlämmen zu Agglomeratsteinen und deren Wiedereinsatz in die metallurgischen Prozesse soll später der nachstehend dargestellte Materialkreislauf realisiert werden (Bild 12). Zur Umsetzung dieser Entwicklungsarbeiten wird ein Projekt bei der Bundesstiftung Umwelt mit dem Titel

„Umweltentlastung durch Entwicklung eines industriellen Verfahrens zur Verfestigung und Rückführung von Schlämmen aus Nassentstaubungsanlagen der Eisen- und Stahlindustrie“

Kurztitel: „SCHLAGGO - industrielle Verfahrensentwicklung“

beantragt.

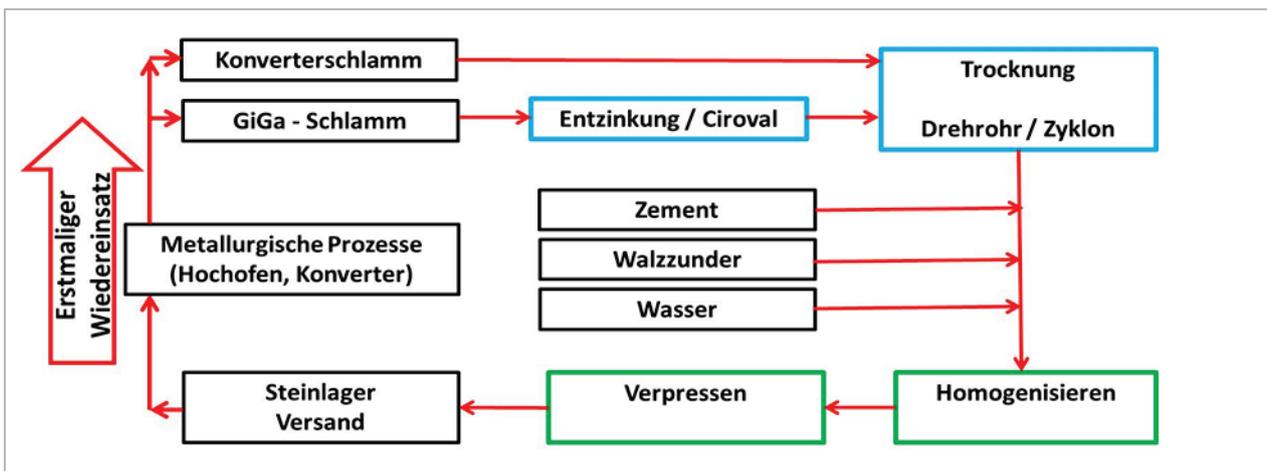


Bild 12: Prozesskette der Verarbeitung und Wiederverwendung von Agglomeratsteinen aus Schlämmen

## Literaturverzeichnis

- [1] Drissen, P.: Aufkommen und Nutzung von Stäuben, Schlämmen und Walzzunder; Report des FEhS – Institut für Baustoff-Forschung 18 (2011) Heft 1, S. 1/3
- [2] Drissen, P. ; Mudersbach, D.: By-products in iron- and steelmaking – troublesome materials or secondary raw materials?; Proceedings of the 6th European Oxygen Steelmaking Conference, 07.09. - 09.09.2011 (nur elektronisch verfügbar)
- [3] Bender, W. ; Endemann, G. ; Lüngen, H. B. ; Wuppermann, C.-D.: Resource efficiency in the steel industry in Germany – status 2008; stahl und eisen, 128 [2008], Nr. 11, S. 132/140
- [4] World Steel Association: Steel Industry By-Products; 2010, Rue Colonel Bourg 120, B-1140 Brussels, Belgium
- [5] Persönliche Mitteilung aus den Hochofenwerken ThyssenKrupp und ArcelorMittal Europe
- [6] Lieber, W.: Einfluss von Zinkoxid auf das Erstarrungsverhalten von Portlandzement; Zement-Kalk-Gips, Nr3 (1967), S. 91/95
- [7] KMU-innovativ/Verbundprojekt Innovatives Aufbereitungs- und Agglomerationsverfahren für Hüttenreststoffe“ FKZ 033R050A-D
- [8] [www.rb-autom.com/rul-test-system](http://www.rb-autom.com/rul-test-system)
- [9] The Cupola Furnace, Committee on Metallurgical Fundamentals Jan. 18<sup>th</sup>, 2008 Küttner
- [10] M. Peters et Al: OxiCup Furnace Technology, 2<sup>nd</sup> International Cupola Conference, Trier
- [11] Erfahrungswerte Volmer Betonwerk
- [12] [wikipedia.org/wiki/Blaine\\_\(Zement\)](http://wikipedia.org/wiki/Blaine_(Zement))
- [13] Stahl: Fakten zur Stahlindustrie in Deutschland
- [14] La Sostenibilidad en los recursos naturales: La explotación del hierro: Dr (c), Ing. de Minas, Universidad Politécnica de Madrid, ETSI Minas
- [15] [www.dena.de](http://www.dena.de)
- [16] [www.lipasto.vtt.fi](http://www.lipasto.vtt.fi)
- [17] Statistiken zum pro Kopf Verbrauch – Statista [de.statista.com](http://de.statista.com)

## **Anhänge**

Keine.