

Volmer Betonwerk GmbH & Co. KG

Projekttitle:

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

Kurztitel:

„SCHLAGGO II - Industrielle Verfahrensentwicklung“

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Aktenzeichen 32417/02 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Band II

von

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

März 2019

Duisburg

Bezugsmöglichkeit des Abschlussberichtes:

Dieser Bericht kann über die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (www.dbu.de) bezogen werden.

Volmer Betonwerk GmbH & Co. KG

Projekttitle:

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

Kurztitel:

„SCHLAGGO II - Industrielle Verfahrensentwicklung“

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Aktenzeichen 32417/02 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Band II

von

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

März 2019

Duisburg

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	32417/02	Referat	21	Fördersumme	300.000 €
----	-----------------	---------	-----------	-------------	------------------

Antragstitel **Umwelzentlastung durch Entwicklung eines industriellen Verfahrens zur Verfestigung und Rückführung von Schlämmen aus Nassentstaubungsanlagen der Eisen- und Stahlindustrie**
Kurztitel SCHLAGGO II – industrielle Verfahrensentwicklung

Stichworte

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
30 Mon.(Verlängerung)	01.04.2016		

Zwischenberichte Januar 2017, April 2018

Bewilligungsempfänger Volmer Betonwerk GmbH & Co. KG
Sympher Straße 101
47138 Duisburg

Tel 0203/994670

Fax 0203/99467-14

Projektleitung
Dipl.-Ing. Abel

Bearbeiter
Dipl.-Ing. Abel

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

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Anlass des Vorhabens ist es, dass der überwiegende Anteil der Schlämme aus den Nassentstaubungsanlagen der Hüttenwerke derzeit deponiert wird. Diese 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 einerseits entsprechender Deponieraum und rein rechnerisch jährlich andererseits ca. 135.000 t Eisen und 40.000 t Kohlenstoff einsparen. Diese Einsparung von natürlichen Ressourcen erzeugt weiterhin eine große Menge an eingesparter Energie.

Gesamtziel des beantragten Vorhabens ist es daher, auf Basis der Ergebnisse des von der DBU geförderten und abgeschlossenen Vorhabens mit dem Kurztitel SCHLAGGO - Machbarkeitsstudie, ein industriell einsetzbares und umweltschonendes Verfahren zum Verpressen und zum Verfestigen von Schlämmen zu entwickeln. Damit sollen die Schlämme aus Nassentstaubungsanlagen verfestigt werden, so dass erstmalig ein betriebliches Recycling dieser Schlämme im metallurgischen Prozess möglich ist.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

AP1: Entwicklung eines optimalen Wasserhaushaltes für die Erzeugung der Agglomeratsteine (Volmer)
AP2: Entwicklung eines Trocknungsverfahrens für die Schlämme (Volmer)
AP3: Analyse einer Branntkalkzugabe als Korrektiv des Trocknungsverfahrens (FEhS und Volmer)
AP4: Entwicklung von Verfahren zur Reduktion des Zinkgehaltes in den Schlämmen (Volmer)
AP5: Entwicklung von Rezepturen für Agglomeratsteine (Volmer und FEhS)
AP6: Entwicklung Anlagentechnik und Prozessparameter des Verpressvorganges (Volmer)
AP7: Analyse Eigenschaften und Handhabung der Agglomeratsteine und Optimierung (FEhS)
AP8: Wiedereinsetzen der Agglomeratsteine im Hüttenwerk in Prozess (Konverter und Hochofen) und Analyse der Einflüsse auf den Prozess (Volmer, FEhS)
AP9: Statistische Analyse der Auswirkungen von Schwankungen der Eingangsstoffe auf die Prozesse und Optimierungen der Rezepturen (Volmer und FEhS)
Zusätzliche APs: Verfahrensbilanzierung-Ökobilanz. Einsatz Eirich Mischer zur Homogenisierung von Agglomeratstein-Mischungen

Ergebnisse und Diskussion

Herstellung von Agglomeratsteinen aus Konverterschlam

Mit einer Rezeptur bestehend aus Konverterschlam und Walzzunder unter Zusatz von Portlandzement wurden erstmalig industriell formstabile Agglomeratsteine erzeugt, die den Zielkriterien Kaltdruckfestigkeit und Sturzfestigkeit genügen. Die Agglomeratsteine werden im LD - Konverter vor und nach Blasen- de eingesetzt und substituieren den Einsatz von teurem Kühlschrott. Mit dieser Mischungszusammensetzung ist eine kostengünstige Erzeugung von Agglomeratsteinen aus Konverterschlam gegeben. Die Ökobilanz ist hinsichtlich Treibhausgaseinsparungen und auch bezüglich der Ressourceneinsparung gegenüber der Verwendung von Kühlschrott positiv. Rückmeldungen von dem Hüttenwerk über die metallurgische Bewertung der Substitution von Kühlschrott durch Agglomeratsteine aus Konverterschlam sind nicht verfügbar. Da das Hüttenwerk im Rahmen des Projektes jedoch periodisch größere Mengen dieser Agglomeratsteine aus Konverterschlam abgenommen und eingesetzt hat und auch keine Reklamationen erfolgten, ist davon auszugehen, dass der Wiedereinsatz weitgehend problemlos erfolgt und keine metallurgischen Probleme auftreten. Es ist daher festzustellen, dass die Erzeugung von Agglomeratsteinen aus Konverterschlam erstmals großtechnisch beherrschbar und der Wiedereinsatz im LD - Konverter als Kühlschrottersatz technisch und metallurgisch problemlos durchführbar war.

Herstellung von Agglomeratsteinen aus Gichtschlam

Mit einer Rezeptur bestehend aus einer Gichtschlam - Konverterstaub - Grundmischung, gebrochenem und abgiesbten Schmelzkammergranulates und Zusatz von Portlandzement wurden erstmals formstabile Agglomeratsteine erzeugt, die den Zielkriterien Kaltdruckfestigkeit, Heißdruckfestigkeit, Sturzfestigkeit und dem Druckerweichungsverhalten (RuL - Test) genügen. Mit der Mischungszusammensetzung ist eine kostengünstige Erzeugung von Agglomeratsteinen aus Gichtschlam gegeben. Die Ökobilanz ist hinsichtlich Treibhausgaseinsparungen und auch bezüglich der Ressourceneinsparung gegenüber der Verwendung Eisenerz positiv. Es wurden ca. 800 t dieser Agglomeratsteine im Schachtofen eines Hüttenwerkes eingesetzt. Es wurden keine metallurgischen Auffälligkeiten beobachtet, Ofengang, Reduktionsmittelbedarf, Roheisenqualität, und feuerfester Verschleiß wiesen gegenüber dem Normalbetrieb keine erwähnenswerten Veränderungen auf. Es ist daher festzustellen, dass die Erzeugung von Agglomeratsteinen aus Gichtschlam erstmals großtechnisch beherrschbar und der Wiedereinsatz im Schachtofen technisch und metallurgisch problemlos durchführbar ist. Das an dem 800 t Versuch beteiligte Hüttenwerk hat ausdrücklich einen weiteren Einsatz von Agglomeratsteinen aus Gichtschlam gewünscht und zugesagt. Eine Erhöhung des Gichtschlammanteils im Agglomeratstein ist aus Sicht des Hüttenwerkes hinsichtlich der Rückgewinnung der Wertinhalte und der Einsparung von Deponieraum wünschenswert.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die bei Antragstellung gestellten Ziele erreicht worden sind.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Das Projekt wurde im Arbeitskreis „Sekundärrohstoffe und Schlackenmetallurgie“ des FEhS-Instituts auf den Sitzungen im Frühjahr und Herbst der Jahre 2016 bis 2018 vorgestellt. An diesen Sitzungen nehmen Vertreter der in Deutschland, Österreich und den Niederlande ansässigen Stahlwerke teil. Eine unmittelbare Ansprache interessierter Kreis ist somit gegeben. Weiterhin wurde das Projekt in einem Seminar des VDEh - Stahlinstituts am 12. und 13. Juni 2017 Vertretern der deutschen Stahlindustrie vorgestellt. Seitens des FEhS-Instituts ist für 2019 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

Es ist festzustellen, dass die Erzeugung von Agglomeratsteinen aus Konverterschlam und Gichtschlam großtechnisch beherrschbar ist und der Wiedereinsatz im Konverter als Kühlschrottersatz und der Einsatz im Schachtofen als Erzsubstitut technisch und metallurgisch problemlos durchführbar ist. Die Ökobilanz ist bei den Agglomeratsteinen aus Konverterschlam bzw. aus Gichtschlam sowohl hinsichtlich der Treibhausgaseinsparungen als auch aus Sicht der Ressourceneinsparung positiv gegenüber dem Einsatz von Primärrohstoffen zu bewerten. Durch den Wiedereinsatz der Schlämme kann eine weitere Deponierung vermieden werden und damit der Zielsetzung eines Materialkreislaufes Rechnung getragen werden. Grundsätzlich besteht auch die Möglichkeit bereits bestehende Deponien abzubauen und die deponierten Materialien wieder dem Rohstoffkreislauf zuzuführen. Die würde zu einer deutlichen Steigerung der Umweltrelevanz des Verfahrens beitragen.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen	7
Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen	10
1. Zusammenfassung	11
2. Einleitung	12
3. Hauptteil.....	14
3.1 Darstellung der einzelnen Arbeitsschritte sowie der dabei angewandten Methoden und der tatsächlich erzielten Ergebnisse	14
3.2 Diskussion der Ergebnisse insbesondere in Hinblick auf die ursprüngliche Zielsetzung	47
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	48
3.4 Darlegung der Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse	49
Fazit.....	50
Literaturverzeichnis.....	51
Anhänge	54

Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen

Bilder:

- Bild 1: Prozessroute Hochofen - Konverter / Elektrolichtbogenofen - Sekundärmetallurgie – Gießanlage
- Bild 2: Deponierte Staub- und Schlamm-mengen aus den Hüttenwerken (BRD 2016)
- Bild 3: Probekörper in Langform nach dem Verpressen
- Bild 4: Probekörper in Langform nach dem Verpressen
- Bild 5: Schematische Darstellung des Ciroval – Verfahrens [18]
- Bild 6: Vergleich der Partikelgröße von Zement, Flugasche und Micro Silica [36]
- Bild 7: Bestimmung der Heißdruckfestigkeit an Agglomeratsteinen
- Bild 8: RuL - Test – Ergebnis an Agglomeratstein nach Rezeptur V BF 30
- Bild 9: Probekörper mit und ohne Keramikkugeln (nach RuL – Test)
- Bild 10: Schematische Darstellung der Pressform mit Stempel und Belegbrett
- Bild 11: Standardform mit einem Öffnungswinkel $\alpha \leq 0,5^\circ$
- Bild 12: Standardform mit einem Öffnungswinkel von $\alpha = 0,5^\circ$
- Bild 13: Standardform mit einem Öffnungswinkel $\alpha = 1,0^\circ$
- Bild 14: Schematische Darstellung von Rütteltisch und Rüttler
- Bild 15: Korngrößenverteilung diverser bei den Versuchen verwendeten Materialien
- Bild 16: Statistische Verteilung der Analysenwerte von Gichtschlamm nach Angaben von Werk A (41 Monatsmittelwerte)
- Bild 17: Statistische Verteilung der Analysenwerte von Konverterstaub nach Angaben von Werk A (10 Monatsmittelwerte)
- Bild 18: Eirich Versuchsmischer
- Bild 19: Mischwerkzeug des Eirich – Mixers
- Bild 20: Abhängigkeit der Kaltdruckfestigkeit (y-Achse) von der Rohdichte (y-Achse)

Bild 21: Abhängigkeit der Kaltdruckfestigkeiten von berechneter chemischer Zusammensetzung der Mischungen

Tabellen:

Tabelle 1: Feuchtegehalt von Gichtschlamm in Abhängigkeit von der Kornfraktion vor und nach Trocknung im Drehrohrofen

Tabelle 2: Versuche mit Zusatz von Branntkalk zu Gichtschlamm - Agglomeratsteine

Tabelle 3: Zinkgehalte von Stäuben und Schlämmen aus Hüttenwerken

Tabelle 4: Zinkgehalte der Mischung in Abhängigkeit der verwendeten Komponenten

Tabelle 5: Versuchsmatrix für Agglomeratsteine mit Konverterschlamme

Tabelle 6: Optimale Rezeptur für Agglomeratsteine aus Konverterschlamme

Tabelle 7: Verwendete Komponenten für Agglomeratsteine mit Gichtschlamme

Tabelle 8: Versuche mit Gichtschlamme - Konverterstaube - Grundmischung

Tabelle 9: Versuche mit Gichtschlamme - Konverterstaube - Grundmischung, Konverterstaube, Walzzunder, Ox-Steinbruch, Konverterstaube

Tabelle 10: Zusammensetzung RES

Tabelle 11: Versuche mit Gichtschlamme - Konverterstaube – Grundmischung, RES, Zusatzmittel und/oder Flugasche

Tabelle 12: Analyse der in den Versuchen verwendeten Flugasche

Tabelle 13: Analyse der in den Versuchen verwendeten Micro Silica

Tabelle 14: Versuche mit Gichtschlamme - Konverterstaube - Grundmischung, RES und Micro Silica

Tabelle 15: Versuche mit Gichtschlamme - Konverterstaube - Grundmischung, Flugasche /oder Micro Silica

Tabelle 16: Versuche mit Gichtschlamme - Konverterstaube - Grundmischung, Flugasche und Micro Silica

Tabelle 17: Analyse des verwendeten Schmelzkammergranulates

Tabelle 18: Versuche mit Gichtschlamme - Konverterstaube - Grundmischung und Schmelzkammergranulat

Tabelle 19: Durchschnittliche Analyse der nach Rezeptur V BF 30 bzw. V BF 31 erzeugten Agglomeratsteine

Tabelle 20: Chemische Analyse der verwendeten Rohstoffe nach FEhS (MW und SDV der analysierten Proben)

Tabelle 21: Mineralogische Analyse der verwendeten Rohstoffe nach FEhS

Tabelle 22: Vergleichende Versuche Eirich Mischer vs. Planeten – Gegenstrom – Mischer

Tabelle 23: Vergleich der kdf- und Rohdichtewerte zwischen Eirich- und P-G - Mischer

Tabelle 24: Vergleich der Wassermengen der Mischungen zwischen Eirich- und P-G – Mischer

Tabelle 25: Vergleich der kdf- und Rohdichtewerte zwischen Eirich- Mischer und Planeten – Gegenstrom - Mischer mit getrocknetem Gichtschlamm

Tabelle 26: Vergleich der kdf- und Rohdichtewerte zwischen Eirich- und P-G – Mischer beim Einsatz von getrocknetem Gichtschlamm

Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen

ICP:	Atomemissionsspektroskopie
BOF	Basic Oxygen Furnace (LD – Konverter)
RES:	Roheisenentschwefelungsschlacke
RuL:	Reduction Under Load
kdf xd:	Kaltdruckfestigkeit, gemessen x Tage nach Fertigung
GKM:	Gichtschlamm - Konverterstaub – Grundmischung
SKG:	Schmelzkammergranulat
Ox - Steinbruch:	Gebrochener und abgeseibter Feinanteil < 10 mm aus der Herstellung von Konverterstaub – Agglomeratsteinen

1. Zusammenfassung

1.1 Durchgeführte Untersuchungen, Entwicklungen, Modellanwendungen mit Zielangabe
Für das Projekt wurden chemischen und physikalischen Kennzeichnungen der Ausgangsstoffe und Produkte vorgenommen. Untersuchungen zur Reduzierung der Zinkgehalte in den Schlämmen nach einem Verfahren der Fa. Paul Wurth wurden aufgrund der unverhältnismäßig hohen Kosten und sich abzeichnender Probleme bei der industriellen Umsetzung nicht durchgeführt. Zur Optimierung des Mischprozesses wurden zwei verschiedene Mischersysteme erprobt und bewertet. Zur Verbesserung des Verfahrensweges vom Rohstoffe zum Produkt wurden verschiedene anlagentechnische Optimierungen vorgenommen. Für die Entwicklung geeigneter Rezepturen für die großtechnische Herstellung von Agglomeratsteinen aus Schlämmen wurden Versuchsserien mit unterschiedlichen Zusammensetzungen der zu verpressenden Mischungen durchgeführt. Für die Beurteilung der erzeugten Agglomeratsteine wurde die Kaltdruckfestigkeit, für Serien mit guten Kaltdruckfestigkeiten auch die Sturzfestigkeit, die Heißdruckfestigkeit, die Druckerweichung unter Last (RuL-Test) sowie die chemische Zusammensetzung der Steine geprüft. Agglomeratsteine mit optimalen Eigenschaften wurden in Hüttenwerken im Schachtofen als Eisenerzsubstitut und im LD-Konverter als Kühlschrottersatz eingesetzt. Für die in den Hüttenwerken eingesetzten Agglomeratsteine wurde eine Ökobilanz durchgeführt.

1.2 Erzielte Ergebnisse

Mit einer Rezeptur bestehend aus Konverterschlamm und Walzzunder unter Zusatz von Portlandzement wurden erstmalig industriell formstabile Agglomeratsteine erzeugt, die den gesetzten Zielkriterien genügen. Mit dieser Zusammensetzung ist eine kostengünstige Erzeugung von Agglomeratsteinen aus Konverterschlam gegeben. Die Agglomeratsteine werden im LD-Konverter vor und nach Blasende eingesetzt und substituieren den Einsatz von teurem Kühlschrott. Das beteiligte Hüttenwerk hat im Rahmen des Projektes periodisch größere Mengen dieser Agglomeratsteine aus Konverterschlam eingesetzt. Da keine Reklamationen erfolgten, ist davon auszugehen, dass der metallurgische Wiedereinsatz weitgehend problemlos erfolgte. Mit einer Rezeptur aus einer Gichtschlamm-Konverterstaub-Grundmischung, abgeseibten Schmelzkammergranulat und Portlandzement wurden erstmals formstabile Agglomeratsteine erzeugt, die den Zielkriterien Kaltdruckfestigkeit, Heißdruckfestigkeit, Sturzfestigkeit und dem Druckerweichungsverhalten genügen. Mit dieser Zusammensetzung ist eine kostengünstige Erzeugung von Agglomeratsteinen aus Gichtschlam gegeben. 800 t dieser Agglomeratsteine wurden im Schachtofen eines Hüttenwerks eingesetzt. Metallurgische Auffälligkeiten gegenüber dem Normalbetrieb wurden nicht beobachtet. Die Ökobilanz ist hinsichtlich Treibhausgaseinsparungen und Ressourceneinsparung bei der Verwendung von Gichtschlam gegenüber der Verwendung von Eisenerz positiv, bei der Verwendung von Konverterschlam gegenüber Kühlschrott gleichwertig. Die bei Antragstellung gestellten Ziele wurden erreicht.

1.3 Empfehlungen für das weitere Vorgehen

Eine Erhöhung des Gichtschlammanteils im Agglomeratstein ist aus Sicht des beteiligte Hüttenwerkes hinsichtlich der Rückgewinnung der Wertinhalte und der Einsparung von Deponieraum wünschenswert.

1.4 Kooperationspartner

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

Das Vorhaben wurde gefördert unter dem Aktenzeichen 32417/02 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt.

2. Einleitung

In den Hüttenwerken der Eisen- und Stahlindustrie wird in mehrstufigen Prozessschritten zunächst im Hochofenprozess aus Eisenerz, Koks und Zuschlägen Roheisen erzeugt und dieses dann in einem weiteren Schritt in einem Konverter oder Elektrolichtbogenofen 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 Kaltwalzwerken (Bild 1).

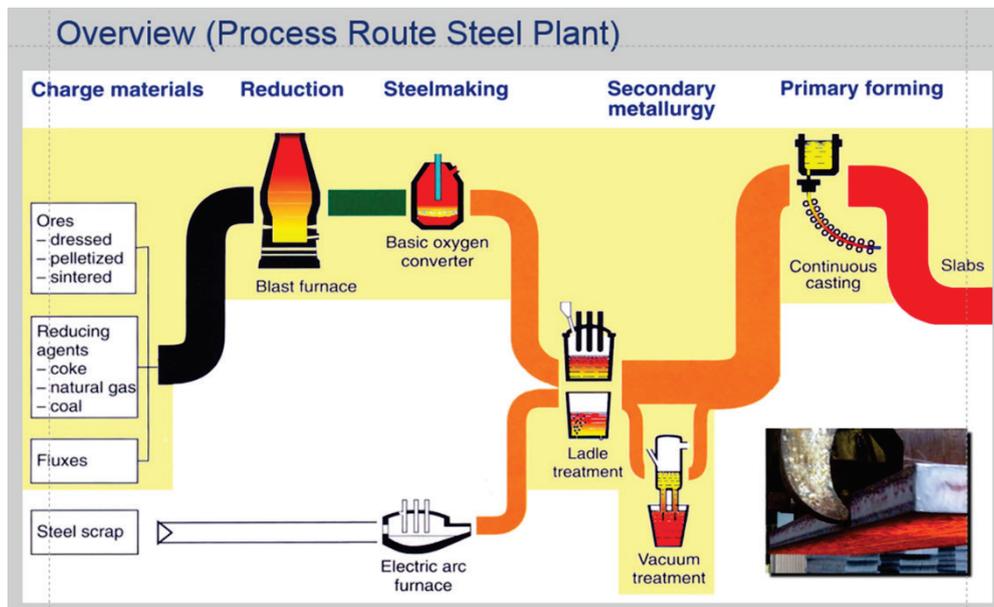


Bild 1: Prozessroute Hochofen - Konverter / Elektrolichtbogenofen - Sekundärmetallurgie - Gießanlage

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

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.

Der Wiedereinsatz von in Nassentstaubungsanlagen entstehenden Schlämmen in die entsprechenden Prozessstufen ist hingegen stark eingeschränkt. Ein direktes Wiedereinbringen ist zunächst wegen prozesstechnischen Zusammenhängen und auch aus energetischen Aspekten (Verdampfen des Wasseranteils) sowie Sicherheitsgründen nicht sinnvoll. Es ist bisher auch technisch nicht gelungen, die Schlämme zu verfestigen, so dass sie handhabbar werden und wieder in den Produktionsprozess eingebracht werden können. Im Labormaßstab konnten jedoch erstmalig geeignete Maßnahmen entwickelt werden, mit deren Hilfe Agglomeratsteine hergestellt werden können, die eine für das industrielle Handling und das Recycling in metallurgische Aggregat ausreichende Frühfestigkeit aufweisen.

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 ande-

ren Nomenklatur als auch aufgrund weniger restriktiver Auflagen bei der Nutzung im nicht europäischen Raum nicht direkt vergleichbar sind [4].

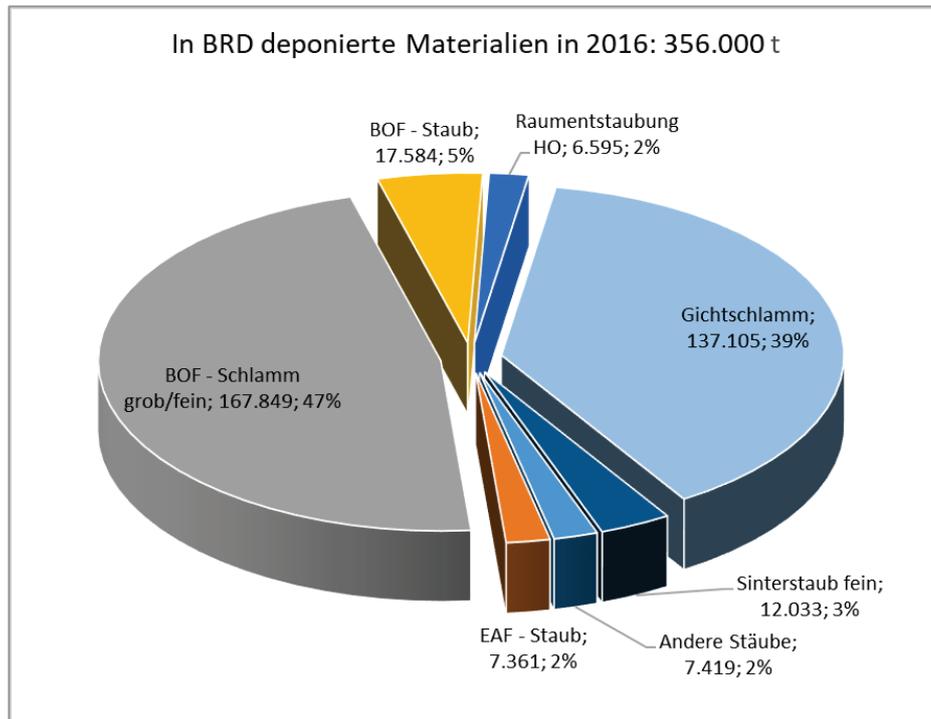


Bild 2: Deponierte Staub- und Schlammengen aus den Hüttenwerken (BRD 2016)

In der durch die Bundesstiftung Umwelt geförderten Machbarkeitsstudie (Kurztitel: SCHLAGGO) [5, 6] wurden im Jahr 2015 umfangreiche Laboruntersuchungen durchgeführt und die wesentlichen Hemmnisse erkannt, die einer Agglomerierung der Schlämme entgegen stehen. Darüber hinaus wurden und technische Möglichkeiten entwickelt, wie erstmalige eine Agglomerierung gelingen kann. Auf Basis dieses erworbenen Wissens soll nun ein industrieller Prozess entwickelt werden, mit dem Agglomeratsteine aus Schlämmen bei der Firma Volmer hergestellt werden. Über Lizenzvergaben kann die Steinherstellung auch bei anderen Unternehmen in Deutschland und langfristig auch weltweit, vorzugsweise auf dem Gelände der Hüttenwerke erfolgen.

Das Gesamtziel des vorliegenden Projekts mit dem Kurztitel: SCHLAGGO – industrielle Verfahrensentwicklung ist es deshalb, ein industrielles und umweltschonendes Verfahren zum Verpressen und zum Verfestigen von Schlämmen aus diesen Nassentstaubungsanlagen zu entwickeln, mit dem ein betriebliches Recycling dieser Schlämme möglich wird. Verpresste und formstabile Schlämme aus Nassentstaubungsanlagen sollen dann wieder in die Prozessstufen der Eisen- und Stahlindustrie, aus denen sie stammen, eingesetzt werden.

3. Hauptteil

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

Aufgrund der im abgeschlossenen Forschungsvorhaben „*Umweltentlastung durch Entwicklung eines Verfahrens zur Verfestigung und Rückführung von Schlämmen aus Nassentstaubungsanlagen der Eisen- und Stahlindustrie, Kurztitel: SCHLAGGO*“ [5, 6] erarbeiteten Ergebnisse wurden im vorliegenden Forschungsvorhaben diverse Arbeitspunkte formuliert, mit dem Ziel ein industriell einsetzbares und umweltschonendes Verfahren zum Verpressen und zum Verfestigen von Schlämmen zu entwickeln. Mit diesem Verfahren sollen Agglomeratsteine aus Schlämmen erstmalig im Rahmen eines betrieblichen Recyclings wieder in den metallurgischen Prozess eingesetzt werden. Zur Erreichung dieser Zielsetzung wurden 9 Arbeitspunkte, ergänzt um zwei weitere Arbeitspunkte, formuliert, bearbeitet und nachfolgend dargestellt.

Durch die systematische Bearbeitung der einzelnen Arbeitspunkte wurde letztendlich ein belastbarer industrieller Verfahrensweg erarbeitet, der die übergeordnete Zielsetzung des Wiedereinsatzes von Agglomeratsteinen aus Schlämmen in die metallurgischen Prozesse der Hüttenwerke erfüllt. Die diversen Untersuchungen und Untersuchungsergebnisse sind im Folgenden unter den einzeln aufgeführten Arbeitspunkten subsumiert.

AP1: Entwicklung eines optimalen Wasserhaushaltes für die Erzeugung der Agglomeratsteine

AP1-1: Aufgabenstellung

Bei der Herstellung von Agglomeratsteinen durch Mischen und Verpressen von unterschiedlichen Komponenten wie Schlämmen, Stäuben und Additiven muss die Feuchtigkeit der Einzelkomponenten so eingestellt werden, dass der gesamte Wasserhaushalt eine Zugabe von Wasser im Mischer Wasser erfordert. Damit ist gewährleistet, dass die Gesamtfeuchte der fertigen Mischung sowohl für die Konsistenz als auch für die Zementbindung optimiert werden kann. Ist die Wassermenge bzw. der Feuchtegehalt zu hoch eingestellt, treten folgende Probleme bei der maschinellen Verarbeitung der Mischung zu Agglomeratsteinen auf:

- Die Form wird nur unzureichend befüllt und es wird kein formgerechter Agglomeratstein erzeugt
- Beim Ausdrücken der Formkörper (Entschalen) bleiben die grünen Agglomeratsteine an den Stempeln kleben. Es treten Risse im Inneren und an den Oberflächen auf. Die geforderte Festigkeit der Steine wird nicht erreicht. Der Produktionsprozess muss teilweise unterbrochen werden, Formen und Stempel gereinigt werden.
- Durch die stärkeren Adhäsionskräfte zwischen der Form und dem Presskörper werden die Ausdrückkräfte erhöht, so dass die Hydraulik und der Stahlbau übermäßig belastet werden. Dies führt zu einem höheren Verschleiß und damit zu zusätzlichen Stillständen und zu erhöhten Reparaturkosten.

Ist andererseits der Wassergehalt zu niedrig eingestellt, tritt das folgende gravierende Problem auf:

- Es erfolgt keine vollständige Abbindung des der Mischung zugesetzten Zementes, die erforderliche Zementbindung der Mischung wird nicht erreicht. Eine unzureichende Zementbindung führt naturgemäß dazu, dass sowohl die Grünfestigkeit als auch die geforderte Endfestigkeit der Agglomeratsteine nicht erreicht wird. Eine unzureichende Grünfestigkeit führt zusätzlich zu Produktionsproblemen durch „Zerbröseln“ der Steine nach dem Pressvorgang.

Für einen optimalen Produktionsprozess, eine optimale Produktivität sowie für formbeständige- und druckfeste Agglomeratsteine ist also vor der Verpressung im Mischer der richtige Wasserhaushalt einzustellen.

AP1-2: Lösungsweg

Die Einstellung eines optimalen Wasserhaushaltes der Mischungen wird auf zwei Wegen, teilweise auch parallel gesteuert:

- Ein erfahrener Maschinist prüft die Feuchtigkeit mit Hand und steuert die Wasserzugabe bis eine erdfeuchte, erfahrungsgemäß gut zu verarbeitende Mischung vorliegt, die der geforderten Maschinengängigkeit entspricht. Durch Prüfung der erzeugten Agglomeratsteine kann dann der Maschinist gemäß seiner Einschätzung eventuell bei der nächsten Mischung die entsprechende Wassermenge korrigieren
- Ein geeigneter Messfühler überprüft die Feuchtigkeit der Mischung. Bei dieser automatischen und kontinuierlichen Messung errechnet das System die notwendige Wassermenge für ein bestimmtes voreingestelltes Zement zu Wasser - Verhältnis. Nachteilig ist hier eine Zeitverzögerung von ca. 30 Sekunden, die sich damit nachteilig auf die Produktivität auswirkt. Bei Formteilen für den Gartenlandschaftsbau (z.B. L-Steine oder Böschungssteine) ist diese Messung zwingend erforderlich, um den geforderten Wasser/Zement-Faktor einstellen zu können. Hierbei reicht eine einfache Messtechnik.

Schlämme aus den Nassentstaubungsanlagen der Hüttenwerke haben einen sehr hohen Wassergehalt von ca. 30 - 50 %. Für die Herstellung von Agglomeratsteinen ist dieser viel zu hoch. Im Mischer kann jedoch nur noch eine Korrektur durch Wasserzugabe erfolgen. Es ist daher entscheidend, dass die Schlämme mit einer so geringen Feuchte in den Mischer gelangen, die noch eine Korrektur durch Wasserzugabe erlaubt. Im AP 2 wird daher Trocknungsverfahren für Schlämme diskutiert.

AP1-3: Fazit

Grundsätzlich werden vor einer Verpressung die Feuchtegehalte der einzelnen Rohstoffe bestimmt. Die Zugabemenge der im Mischer zuzugebenden Wassermenge ist naturgemäß auch vom Zementgehalt abhängig. Aus den zahlreichen Versuchsreihen ist ein maximaler Wassergehalt für Schlämme von ca. 8% abgeleitet worden. Dieser Wassergehalt garantiert immer eine Wasserzugabe im Mische.

Um die die Handprobe der Mischung durch den Maschinisten für die Beurteilung eines optimalen Wasserhaushaltes zu objektivieren, wurde zusätzlich eine automatisch arbeitende Messeinrichtung zur Feuchtebestimmung im Mischer investiert und installiert, die auf Grundlage einer Mikrowellenmesstechnik arbeitet. Mit diesen sich ergänzenden Prüfungen bzw. Messungen wird die Grundvoraussetzung zur optimalen Einstellung der notwendigen Wassermenge im Mischer und damit zur Verpressung von Schlämmen realisiert.

AP2: Entwicklung eines Trocknungsverfahrens für die Schlämme (Volmer)

AP2-1: Problembeschreibung

Aus den Untersuchungen des von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Vorgängerprojekt [5, 6] ist bekannt, dass die Partikel im Gicht- und Konverterschlamms zur Bildung von Agglomerat - Klumpen neigen, die besonders viel Wasser (Clusterwasser) einlagern. Das Clusterwasser wird erfahrungsgemäß während des Einfüllens der zu verpressenden Mischung aus Schlämmen in die Formen der Steinpresse durch den verfahrensbedingten Vibrationsvorgang freigesetzt und führt zu dem bekannten Problem des „Klebens“ der Mischung an den Steinformen. Um das Clusterwasser und auch die Gesamtfuchte der Schlämme zu reduzieren sollte daher eine teilweise Trocknung der Schlämme vorgenommen werden.

AP2-2: Lösungsweg

Nach eingehender Analyse und Diskussion mit Experten von potentiellen Trocknungsverfahren für Schlämme aus den Nassentstaubungsanlagen der Hüttenwerke ist nur die Trocknung mittels Drehrohrofen [7] geeignet, um einen Zielwert für eine Feuchtigkeit < 8% sicher zu stellen. Mit Filterkammerpressen wird erfahrungsmäßig eine Restfeuchte von 25 bis 30 % erzielt; sie sind nicht geeignet, den Zielwert zu erreichen.

Bei der Trocknung von Schlämmen im Drehrohrofen wird erwartet, dass sowohl das freie Wasser als auch das Clusterwasser ausgetrieben werden. Es wurde daher Gichtschlamm, dessen Feuchte durch Auslagerung auf ca. 21% vermindert wurde bei ca. 120°C in nahezu neutraler Atmosphäre und leichtem Unterdruck in einem Drehrohrofen behandelt. Es wurde nach dem Trocknungsvorgang eine Feuchte von 2,4% bestimmt, die chemische Zusammensetzung des Schlamms war weitgehend unverändert.

Es wurde daher der Anteil der Gesamtfuchte eines Gichtschlamms vor und nach Trocknung im Drehrohrofen in Abhängigkeit von der Kornfraktion ermittelt (Anhang A1, Tabelle 1).

Es ist abzulesen, dass in dem nicht getrockneten Schlamm die Feuchte umso größer ist, je größer die Kornfraktion ist. Es ist auch deutlich zu erkennen, dass die Feuchte der Kornfraktion > 5 mm ca. 2/3 der Gesamtfuchte ausmacht. Beim getrocknetem Schlamm ist die Feuchte in den einzelnen Kornfraktionen mit einem Wert von ca. 2,4 % nahezu gleich, in der Kornfraktion > 5 mm sind aber ebenfalls ca. 60% der Gesamtfuchte gebunden. Die geringen Feuchtigkeitsgehalte besonders in den Grobfraktionen, die zur Bildung von Agglomerat - Klumpen neigen, zeigen, dass die Zielsetzung, das eingelagerte Clusterwasser auszutreiben, erreicht wurde.

Der getrocknete Gichtschlamm wurde zur Herstellung von Agglomeratsteinen verwendet, die Ergebnisse sind in dem zusätzlich aufgenommenen AP „Einsatz eines Eirich Mischers zur Homogenisierung von Agglomeratstein – Mischungen“ dargestellt.

AP2-3: Fazit

Die Trocknung von Schlämmen im Drehrohrofen stellt in Hinblick auf die Herstellung von Agglomeratsteinen den optimalen Weg dar, da die Unwägbarkeit des Clusterwasserhaltens des Schlammes eliminiert wird und somit nahezu trockene Komponenten in der Mischung verarbeitet werden und damit die zielsichere Einstellung der geforderten Zielspezifikation „optimaler Feuchtegehalt für den industriellen Fertigungsprozess“ der Agglomeratsteine erreicht wird und somit die für das Recycling geforderten Spezifikationen (Rohdichte, Druckfestigkeit, Formstabilität) zielsicher eingestellt werden können.

Es muss jedoch deutlich hervorgehoben werden, dass der „Zwischenschritt Drehrohrofen“ mit hohen Energiekosten und zusätzlichem Arbeits- und Logistikaufwand verbunden ist. Aus heutiger Sicht ist nicht abzusehen, ob die Hüttenindustrie bereit ist, die anfallenden Kosten für eine Trocknung der Schlämme zu tragen. Deshalb wurde dieser Weg aus wirtschaftlichen Gründen nicht weiter verfolgt.

Es wurde daher der Weg beschritten, durch die Zumischung von trockenen metallurgischen Stäuben zu den feuchten Gichtschlämmen vor dem Mischaggregat sowohl eine Reduzierung der Gesamtfeuchte als auch einen gewissen Aufschluss des Clusterwassers in den Gichtschlämmen zu erreichen (siehe AP5-2b: Lösungsweg bei Entwicklung Rezeptur für Agglomeratsteine aus Gichtschlamm).

AP3: Analyse einer Branntkalkzugabe als zusätzliche Verfahrensoption als Korrektiv des Trocknungsverfahrens (FEhS und Volmer)

AP3-Problembeschreibung

Zur partiellen Trocknung der Schlämme nach Auslagerung und Schwerkraftentwässerung wurde als zusätzliche Verfahrensoption die Zugabe von Branntkalk (CaO) untersucht. Dieser Verfahrensweg dient dazu den Trocknungsprozess teilweise zu substituieren und den Feuchtigkeitsgehalt auf ca. 8% zu reduzieren (siehe AP3-Fazit). Um die Realisierbarkeit einer Branntkalkzugabe vor dem Einsatz im industriellen Prozess zu verifizieren, wurden Versuche im Labormaßstab durchgeführt.

AP3-Lösungsweg

Es wurden 5 Versuche mit jeweils gleicher Zusammensetzung der Mischung aus den Komponenten Gichtschlamm, Konverterstaub (Ox - Staub) und Walzzunder durchgeführt. Tabelle 2 zeigt die Vorgehensweise und Berechnungsgrundlagen auf.

Komponente	Proben - Nr	Rezeptur feucht (%)	Feuchte der Rezeptur (g)	Zusatz Branntkalk (%)	Rezeptur nach Zusatz Branntkalk	Zusatz Zement (%)	Rezeptur nach Zusatz Branntkalk und Zement
Gichtschlamm	2018-11-01738	50,0	18,43		36,50		33,18
Walzzunder	2018-11-01740	10,0	0,24		7,30		6,64
Ox-Staub	2018-11-01739	40,0	1,22		29,20		26,54
Branntkalk			0	37,00	27,01		24,55
Zement Typ 1			0			10,0	9,09
Summe		100,0	19,89		100,0		100,0

Tabelle 2: Versuche mit Zusatz von Branntkalk zu Gichtschlamm - Agglomeratsteine

Nach Messung der Feuchtigkeitsgehalte der einzelnen Komponenten wurde die notwendige Branntkalkmenge zur Reduzierung der Gesamtheuchte auf 8% nach dem stöchiometrischen Umsatz



bestimmt. Für die Gesamtheuchte der Mischung von 19,9 g errechnet sich ein Branntkalkzusatz von 37% bezogen auf die Ausgangsmischung. Als Bindemittel wurde 10 Zement Typ 1 „on top“ (siehe Tabelle 7) zugesetzt. Diese Gesamtmischung (Rezeptur nach Zusatz Branntkalk und Zement) wurde intensiv in einem Labormischer homogenisiert, die Mischzeit betrug 2 min (DIN EN 196 Stufe 1), danach in zwei Lagen in die Form gefüllt und durch manuellen Hammerschlag (Gummihammer 600g) auf einen Stempel (Formsteg einer Prismenform) verdichtet. (Anhang A2, Bild 3). Anschließend wurden die Probenkörper 24 Stunden in der Laboratmosphäre ausgelagert.

Um die Versuchsergebnisse der Probenkörper mit Branntkalk zu relativieren, wurden zusätzlich Probekörper aus identischer Mischung ohne Branntkalkzusatz erzeugt.

AP3-Fazit:

Die Problematik einer Branntkalkzugabe bei der großtechnischen Erzeugung von Agglomeratsteine besteht darin, dass absolut sichergestellt werden muss, dass nach dem Misch- und Pressvorgang kein „freier“ Branntkalk mehr vorliegt, dass also ein vollständiger Umsatz des Branntkalks mit Wasser beim Mischvorgang erfolgt. Nicht abgebundener Branntkalk führt dazu, dass mit der Luftfeuchtigkeit eine weitere Hydroxidbildung im Agglomeratstein erfolgt und durch deren Volumenzunahme ein Festigkeitsverlust bzw. auch eine Zerstörung der Agglomeratsteine auftritt. Das Ergebnis der Laborversuche ist in Anhang A2, Bild 4 dargestellt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass bereits nach 24 Stunden Auslagerungszeit die unter Branntkalkzusatz hergestellten Probekörper deutliche „Ausblühungen“ zeigen, es hat eine Volumenzunahme durch Hydroxidbildung stattgefunden. Da die Branntkalkzugabe auf einen Endfeuchtegehalt von 8 % abzielt und damit in Bezug auf die gesamte Feuchte der Mischung deutlich unterstöchiometrisch bemessen ist (1 : 1,6) wird deutlich, dass selbst die relativ hoch

bemessene Labormischzeit nicht ausreicht, um einen vollständigen Umsatz des Branntkalks vor dem Verpressen zu erreichen.

Da die Mischzeiten im industriellen Prozess mit ca. 45 Sekunden noch geringer liegen als im Laborversuch ist festzustellen, dass eine Branntkalkzugabe als Verfahrensoption zur partiellen Trocknung von Schlämmen ungeeignet ist. Es wurden daher keine großtechnischen Versuche durchgeführt.

AP4: Entwicklung von Verfahren zur Reduktion des Zinkgehaltes in den Schlämmen (Volmer)

AP4-1: Problembeschreibung

Die Agglomeratsteine sollen als Fe-, C- und CaO-Träger im Hochofen und im Schachtofen bzw. als Kühlschrottersatz im Konverter eingesetzt werden.

Dabei ist zu beachten, dass der Hochofenprozess sensibel auf zinkhaltige Einsatzstoffe reagiert, da „die in den Ofen eingebrachten zinkhaltigen Verbindungen (über Möller, Koks, Reststoffe) im Unterofen zu metallischem Zink reduziert und verdampft werden. Das metallische Zink steigt gasförmig mit dem Schachtgas nach oben, wird in den kälteren Zonen partiell oxidiert und kondensiert und behindert damit den Ofengang. Der Zinkaustrag erfolgt dabei aufgrund der schlechten Löslichkeit des Zinks in dem flüssigen Roheisen nahezu vollständig über die Gichtstäube und Schlämme. Durch die Reduktion und die Verdampfung des Zinks wird dem Unterofen Wärme entzogen, die in den kälteren Schichten bei der Oxidation und Kondensation wieder frei wird [8]. Dies führt zu einer Erhöhung der Gichtgastemperatur und dadurch zu einem Verlust von thermischer Energie. Zum anderen kommt es in der thermischen Reservezone durch die höheren Temperaturen zu einer Verschiebung des Boudouard Gleichgewichts in Richtung des Kohlenmonoxids und damit zu einer schlechteren Gasausnutzung. [9]“

Für den Zinkeintrag in den Hochofen wird von den Hochofenwerken ein Grenzwert von etwa 80 - 100 ppm je Tonne Möller angestrebt, da dies erfahrungsgemäß eine unkritische Fahrweise erlaubt [10]. Abhängig von den Einsatzstoffen, Bauart und Fahrweise aber auch einer potentiellen Notwendigkeit den Anteil interner Recyclingmaterialien zu erhöhen werden auch höhere Zinkeinträge akzeptiert.

Beim Einsatz von Agglomeratsteine im Schachtofen [11, 12] ist der Zinkeintrag jedoch nicht so kritisch wie beim Einsatz der Agglomeratsteine im Hochofen, da durch die spezielle Bauhöhe des Schachtofens in Vergleich zum Hochofen an der Gicht eine höhere Gichtgastemperatur vorliegt, die dazu führt, dass das Zink nicht kondensiert und mit dem Gichtgas weitgehend ausgetrieben wird. Durch den weitgehenden Zinkaustrag wird kein Zinkkreislauf im Ofen aufgebaut und eine Ansatzbildung mit den bekannten Nachteilen für den Ofengang vermieden.

Da die Agglomeratsteine beim Einsatz im Konverterprozess zur Kühlung des Rohstahls kurz vor oder nach Blasende dienen und damit (teuren) Kühlschrott substituieren, ist der Zinkgehalt im Vergleich zur Wirkungsweise im Hochofen unproblematisch. Zinkoxid und andere bei den im Konverter herrschenden Temperaturen leicht flüchtige Komponenten werden mit dem Abgas ausgetragen, während sich die weniger flüchtigen Komponenten in der Schlacke lösen.

Die Zinkgehalte der Stube und Schlämme sind je nach Aggregat, in dem sie entstehen unterschiedlich (Tabelle 3). Der Gichtschlamm enthält die höchsten Zinkgehalte, die Zinkgehalte der im Konverter (BOF) entstehenden Stube und Schlämme sind geringer.

Reststoff	Zn (%)
Gichtschlamm	2,5 - 3,0
Gichtstaub	0,1 - 0,2
BOF - Feinschlamm	0,3
BOF - Grobschlamm	0,4 - 1,3
BOF - Staub	1,0 - 1,7

Tabelle 3: Zinkgehalte von Stuben und Schlämmen aus Hüttenwerken

AP4-2: Lösungswege

In einige Hochofenwerken ist die Hydrozyklon-Technologie zur Trennung des Gichtschlammes in eine Zn - arme und Zn - reiche Fraktion im Einsatz. Die Hydrozyklon - Technologie ermöglicht eine gezielte Korngroenfraktionierung [13, 14]. Die Zn - Konzentration der Gichtschlamme ist in der Feinfraktion deutlich höher als in der Grobfraktion. Im Hydrozyklon werden durch die Zentrifugalkräfte die größeren, schweren Partikel an den Rand gepresst, die leichtere Fraktion strömt in Richtung der Achsenmitte. Die Grobfraktion mit einem geringeren Zn - Gehalt strömt in den Unterlauf des Zyklons, die Feinfraktion mit einem hohen Zn - Gehalt reichert sich im Unterlauf an (> 75% Zn - Anreicherung) [15]. Ein mehrstufiger Hydrozyklon - Prozess kann die fraktionierte Trennung weiter verbessern. Der Anteil der für dieses Projekt interessanten Zn-armen Fraktion nimmt jedoch mit jeder Trennstufe weiter ab.

Ein Hydrozyklon steht nicht in allen integrierten Hütten zur Verfügung. Dem Vorteil einer Verringerung des Zinkgehaltes stehen der Platzbedarf, hohe Investitions- und Betriebskosten und der hohe Wassergehalt der Trennfraktionen entgegen (siehe auch AP1: Entwicklung eines optimalen Wasserhaushaltes für die Erzeugung der Agglomeratsteine).

Um den Zinkgehalt in Agglomeratsteinen aus Schlämmen zu reduzieren und damit auch größere Einsatzmengen im Hochofen zu ermöglichen, wurden zwei Verfahrenswege, das Ciroval - Verfahren und die Zumischung von trockenen metallurgischen Stuben in Betracht gezogen:

- Ciroval - Verfahren

Das Ciroval - Prozess [16 -18] ist ein zweistufiges hydrometallurgisches Verfahren zur Entfernung von Zink und Blei bei niedrigen Temperaturen. Im ersten Schritt wird eine selektive Auslaugung von Zink und Blei bei oxidierenden Bedingungen unter Zusatz von Salzsäure vorgenommen. Im zweiten Schritt wird die gefilterte Lösung aus Schritt 1 neutralisiert und Zink, Blei und teilweise Eisen in Form von Hydroxiden ausgefällt. Nach Literaturangaben

werden mit dem Verfahren Endgehalte an Zink < 0,3% und an Blei < 0,1% erreicht (Anhang A3, Bild 5).

Um die Voraussetzungen und Randbedingungen für die Reduzierung des Zinkgehaltes in Schlämmen nach dem Ciroval - Verfahren zu erarbeiten, wurden Gespräche mit der Firma Paul Wurth (PW) in Luxemburg geführt und um Angebote für unterschiedliche zu behandelnde Schlammengen gebeten. Die von PW vorgelegten Angebote enthielten je nach zu erzeugender Menge Preisvorstellungen, die angesichts der erforderlichen und geplanten Versuchsmengen von Fa. Volmer, auch unter dem Aspekt eines verantwortungsvollen Umgangs mit den Fördergeldern, nicht zu rechtfertigen war.

Das Ciroval - Verfahren ist zwar noch in der Entwicklung, aber derart hohe Behandlungskosten deuten bereits darauf hin, dass auch die industrielle Umsetzung sehr hohe Kosten erwarten lässt. Auch unter Berücksichtigung, dass eine Pilotanlage mehr Aufwand erfordert als eine ausgereifte großtechnische Anlage, bestehen große Unwägbarkeiten, ob das Ciroval-Verfahren derzeit oder in naher Zukunft im industriellen Maßstab wirtschaftlich für die angezielte Aufgabe einsetzbar sein wird.

Es wurde daher in Absprache mit der DBU darauf verzichtet, Entzinkungsversuche nach dem Ciroval-Verfahren durchzuführen (Schreiben an DBU vom 30.08.2017).

- Zumischung von trockenen metallurgischen Stäuben und Additiven

Eine Reduzierung des Zinkgehaltes in Agglomeratsteinen aus Schlämmen wird durch die Zumischung metallurgischer Stäube, geeignete, die Festigkeit der Agglomeratsteine unterstützende Additive und Zement als Bindemittel per se erreicht, wobei der Endzinkgehalt von der Zusammensetzung der Mischung abhängt (Tabelle 4).

Gichtschlamm		Metallurgischer Staub		Additive	Zement	Mischung
Mischungsanteil (%)	Zn - Gehalt (%)	Mischungsanteil (%)	Zn - Gehalt (%)	Mischungsanteil (%)	Mischungsanteil (%)	Zn - Gehalt (ppm)
45	3,0	45	1,7	0	10	212
45		35		10	10	195
35		35		15	15	165

Tabelle 4: Zinkgehalte der Mischung in Abhängigkeit der verwendeten Komponenten

Bei Diskussionen mit dem Hüttenwerk, das dem Wiedereinsatz der Agglomeratsteine in der Roheisenstufe zustimmte (siehe AP 8) wurde seitens des Hüttenwerkes festgelegt, dass die Agglomeratsteine nicht im Hochofen, sondern im Schachtofen eingesetzt werden sollen, um die Belastung der Hochöfen mit höheren Zinkfrachten und damit eine eventuelle Leistungseinbuße der Öfen zu vermeiden. Der Schachtofen wurde als das geeignetere Aggregat angesehen, da, wie bereits oben beschrieben, der Schachtofen deutlich „unempfindlicher“ gegenüber Zinkfrachten ist. Diese Entscheidung erlaubte es, bei der Herstellung der Agglomeratsteine den Zielwert eines Zn - Gehaltes < 80 ppm wie beim Einsatz im Hochofen gefordert, zugunsten eines möglich niedrigen Zinkgehalt aufzuweiten. Tabelle 4 zeigt, dass mit

potentiellen Mischungszusammensetzungen Zinkgehalte von 150 – 200 ppm zu erreichen sind.

Das Zumischen der vergleichsweise trockenen Konverterstäube (Ox-Staub) bringt darüber hinaus weitere Vorteile bezüglich der Optimierung des Wassergehalts für die Herstellung der Agglomeratsteine (siehe AP1).

AP4-3: Fazit

Angesichts der Kosten bzw. fehlender Möglichkeiten einer Zn - Abreicherung mittels Hydrozyklon oder mit dem Ciroval-Verfahren ist das Zumischung metallurgischer Stäube, Stützkornmaterialien wie Walzenzunder oder anderen Additiven eine deutlich kostengünstige Alternative, die relativ leicht in der betrieblichen Routine der Fa. Volmer integriert werden kann. Zwar wird hierdurch der Anteil Gichtschlamm je Tonne Agglomeratstein verringert, bewirkt aber, dass ein bislang nahezu vollständig deponiertes Material überhaupt recycling-fähig wird.

Ein weiterer Nachteil der Zinkgehalte in den Stäuben und Schlämmen besteht darin, dass bei der Verwendung von handelsüblichen Zementen die Festigkeitsentwicklung der Agglomeratsteine herabgesetzt wird [19, 20]. Dies bedeutet einer längeren Lagerzeit der Agglomeratsteine und ggf. den Einsatz von Sonderzementen.

AP5: Entwicklung von Rezepturen für Agglomeratsteine (Volmer und FEHS)

AP5-1: Problembeschreibung

Bei der Entwicklung von Rezepturen von Agglomeratsteinen aus Gichtschlämmen und Konverterschlämmen stehen die Zielkriterien

- Formstabilität Einhaltung Formmaß nach Pressvorgang
- Kaltdruckfestigkeit > 5 MPa [21]
- Heißdruckfestigkeit > 4 MPa [12]
- Sturzfestigkeit aus 3m Höhe, Bruchanteil <10 mm max.10 %, <1 mm max.1 %
- Reduktionsverhalten RuL – Test [22, 11]

im Vordergrund. Diese Ziele ergeben sich daraus, dass die Agglomeratsteine fest und handhabbar sein müssen, um wieder in den Prozess eingebracht werden zu können.

Bereits die im Vorgängerprojekt [5, 6] erzielten Ergebnissen haben gezeigt, dass für Agglomeratsteine aus Gichtschlamm bzw. Konverterschlamm unterschiedliche Rezepturen entwickelt werden müssen, da die Schlämme sich grundlegend voneinander unterscheiden. Der Zinkgehalt von Konverterschlamm, besonders der des sogenannten Feinschlamm (siehe Tabelle 3) ist deutlich geringer als der von Gichtschlamm. Aber auch die Kornformen, die Korngrößenverteilung, die Graphitbildung (Gichtschlamm), die Agglomeratbildung der Schlammteilchen und die Anlagerung von Clusterwasser sind unterschiedlich ausgeprägt [5, 6]. Entscheidend sind auch die unterschiedlichen Feuchtigkeitsgehalt nach Schwerkraftentwässerung (Lagerung in überdachten Boxen). Während der Feuchtigkeitsgehalt des Gichtschlamm nach Auslagerung ca. 40 bis 50 % beträgt, liegt der Feuchtigkeitsgehalt beim Konverterschlamm bei ca. 10 – 15%.

AP5-2a: Lösungsweg bei Entwicklung Rezeptur für Agglomeratsteine aus Konverterschlämme

Aufgrund der im Abschlussbericht des Forschungsvorhaben „Kurztitle: SCHLAGGO“ [5, 6] im Arbeitsschritt 4 „Analyse und Bewertung der in Kleinversuchen entstandenen Produkte“ beschriebenen Ergebnisse wurde eine großtechnische Fertigung nach der folgenden Versuchsmatrix aufgenommen. Da das Hüttenwerk B, aus dem der Konverterschlämme stammt und in dem die Agglomeratsteine im Konverter wiedereingesetzt werden sollen, einen schwefelarmen Zement als Bindemittel vorschreibt, wurde bei allen Versuchen ein Portlandzement Typ 5 verwendet.

Versuchsreihe	Konverterschlämme %	Walzzunder %	Zement %
V BOF 01 - 06	70	20	10
V BOF 07 - 10	75	15	10
V BOF 11 - 14	80	10	10
V BOF 15 - 18	85	10	5
V BOF 19 - 22	82	11	7

Tabelle 5: Versuchsmatrix für Agglomeratsteine mit Konverterschlämme

Da die Laborversuche mit einem Anteil von 20% Walzzunder auseichend hohe Kaltdruckfestigkeiten erbrachten, wurden die großtechnischen Versuche (Tabelle 5) mit den Mischungen BOF 01 - 06 gestartet. Eine Trocknung der Konverterschlämme war aufgrund des Feuchtigkeitsgehaltes von 10,5% nicht notwendig. Diese Mischung konnte problemlos zu Agglomeratsteinen verarbeitet werden, es wurden insgesamt 6 einzelne Mischungen von je ca. 800 kg/Mischung verpresst. Die Kaltdruckfestigkeiten wiesen bereits nach 3 Tagen (kdf 3d) Werte > 8 MPa auf, sodass auf Messungen der kdf nach 7d und 28d verzichtet wurde. Um die Zielsetzung eines möglichst hohen Schlämmanteils im Agglomeratstein zu realisieren, wurde zunächst der Walzzunderanteil zu Gunsten des Schlämmanteils auf letztendlich 10% reduziert (Mischungen V BOF 11-14). Die dazu durchgeführten großtechnischen Versuche (4 einzelne Mischungen von je 800 kg/Mischung) waren hinsichtlich Formstabilität und Festigkeit der Agglomeratsteine ebenfalls erfolgreich. Um den Schlämmanteil weiter zu steigern und sinnvollerweise den Zementanteil wegen ökologischer und ökonomischer Vorteile zu reduzieren, wurden zuerst Agglomeratsteine entsprechend der Zusammensetzung V BOF 15 - 18 erzeugt. Die Steine wiesen eine geringe Formstabilität und teilweise Risse auf. Der sehr niedrige Zementgehalt von 5 % ist offenbar nicht ausreichend, um eine vollständige Umhüllung der sehr feinen Schlämmteilchen und eine entsprechende Verfestigung zu gewährleisten. Die Agglomeratsteine der Serie V BOF 15 - 18 wurden daher für den Wiedereinsatz im Hüttenwerk als nicht geeignet eingestuft. Auf eine Prüfung der Kaltdruckfestigkeit wurde verzichtet.

AP5-3a: Fazit bei Entwicklung Rezeptur für Agglomeratsteine aus Konverterschlämme

Mit einer Steigerung des Zementgehaltes in den Mischungen V BOF 19 - 22 auf 7% konnten wieder durchgängig formstabile Agglomeratsteine erzeugt werden. Mit dieser Mischungszusammensetzung ist eine kostenoptimale, weitgehend ökologische Erzeugung (siehe AP: Verfahrensbilanzierung – Ökobilanz) von Agglomeratsteinen aus Konverterschlämme gelungen, die die Zielkriterien für den Wiedereinsatz im Hüttenwerk erfüllt. Tabelle 6 zeigt die Zusammen-

setzung dieser Rezeptur. Der im Stein enthaltene Eisengehalt und Zinkgehalt ist ebenfalls aufgeführt. Die Festigkeiten der so hergestellten Agglomeratsteine erfüllen die Zielkriterien, die Ergebnisse der Sturzfestigkeit bestätigen eine ausreichender Transport- und Bunkerfähigkeit.

Komponenten	%	Fe _{ges} (%)	Zn (%)	kfd 3d	kfd 7d	kfd 28d	Sturzfestigkeit
Konverterschläm	82	65,6	1,9				
Walzzunder	11	74,8					
Zement (Typ 5)	7	0,9		Mpa			< 10 mm: max. 10 %
							< 1 mm: max. 1 %
Mischung	100	62,1	1,5	> 6	> 8	> 10	erfüllt

Tabelle 6: Optimale Rezeptur für Agglomeratsteine aus Konverterschläm

Da die Konverterschläm - Agglomeratsteine im Konverter als Kühltropfersatz auf die Prozessschlacke oder in der Stahlpfanne auf die Stahloberfläche bzw. auf die synthetische metallurgische Schlacke aufgegeben werden, unterliegen sie dort keiner oder allenfalls einer minimalen Druckbelastung. Eine Prüfung der Heißdruckfestigkeit und des Reduktionsverhaltens (RuL-Test), wie bei Agglomeratsteinen, die im Schachtofen oder Hochofen eingesetzt werden, ist daher nicht notwendig.

AP5-2b: Lösungsweg bei Entwicklung Rezeptur für Agglomeratsteine aus Gichtschläm

Die Entwicklung einer optimalen Rezeptur für die betriebliche Herstellung von Agglomeratsteinen aus Gichtschläm war deutlich problematischer als die für die Agglomeratsteine aus Konverterschläm. Die Gründe dafür liegen in dem hohen Feuchtigkeitsgehalt des Gichtschlammes, in dem Clusterwasser, das in den agglomerierten Schlammteilchen gebunden ist und dem hohen Zinkgehalt, der sich negativ auf die Festigkeitsentwicklung der Agglomeratsteine auswirkt (siehe AP 4).

Da die Trocknung von Gichtschlämmen in einem Drehrohrofen aus wirtschaftlichen und auch aus ökologischen Gründen für die großtechnische Erzeugung von Agglomeratsteinen nicht weiter in Betracht kam (siehe AP2-3: Fazit), wurde zur notwendigen Vortrocknung der Gichtschlämme eine Vermischung mit trockenen eisenhaltigen Filterstäuben (ca. 3 - 9 % Feuchte, ca. 60 % Fe_{ges}) der Oxygenstahlherstellung erprobt.

Die dazu durchgeführten Versuche, ausgelagerten Gichtschläm und Konverterstaub mit einem Radlader intensiv zu vermischen, ergaben gut handhabbare Mischungen hinsichtlich der Konsistenz. Neben der sich rein rechnerisch ergebenden Mischfeuchte wird eine weitere Trocknung der Mischung durch die Oxidationswärme des metallurgischen Staubes erreicht. Temperaturmessungen im Haufwerk zeigten Temperaturanstiege in den Mischungen bis zu 90°C, was zu einer deutlichen Verringerung des Wassergehalts führte. Die Mischungen wiesen augenscheinlich eine gute Homogenität auf. Diese Verfahrenstechnik wurde daher als Grundmischung für die Entwicklung einer optimalen Rezeptur für Agglomeratsteine aus Gicht-

schlamm standardmäßig angewandt. (Gichtschlamm - Konverterstaub - Grundmischung = GKM)

Insgesamt wurden 31 unterschiedliche Rezepturen erprobt und die daraus erzeugten Agglomeratsteine (jeweils 25 t) in Bezug auf die Zielspezifikationen geprüft. Ergab die erste Zielspezifikation, die Kaltdruckfestigkeit nach 3 Tagen (kdf 3d) keine ausreichenden Werte, wurden keine weiteren Untersuchungen bezüglich der übrigen Zielspezifikationen durchgeführt. Retrospektiv betrachtet sind in den 31 unterschiedlichen Rezepturen die in Tabelle 7 aufgeführten Komponenten einzeln oder kombiniert verarbeitet worden.

Fe- haltige Additive	Zusatzmittel	Additive	Zement	Blaine
				cm ² /g
Konverterstaub	Antipor 57	Flugasche	Typ 1 - Portland	5.800
Walzzunder	Sika HC-320	Micro - Silica	Typ 2 - Portland	7.300
RES		Aluminium - Silicat	Typ 3 - Portland	3.500
			Typ 4 - Portland	5.700
			Typ 5 - Portland (S-arm)	5.200
			Typ 6 - Calcium-Sulfo-Aluminat	4.500

Tabelle 7: Verwendete Komponenten für Agglomeratsteine mit Gichtschlamm

Versuche mit Gichtschlamm - Konverterstaub - Grundmischung (GKM)

Die erste Versuchsreihe (Tabelle 8) startete ausschließlich mit der Gichtschlamm - Konverterstaub - Grundmischung (GKM) und unterschiedlichen Zementmengen und unterschiedlichen Zementarten (V BF 01 - 07). Die Mischzeiten der Komponenten im Mischer wurden ebenfalls variiert.

Hier und auch in den folgenden Abschnitten beziehen sich die Mengenangaben der Gichtschlamm - Konverterstaub - Grundmischung auf die Trockensubstanzen. Vor Versuchsbeginn wurde stets der Feuchtegehalt der Mischungskomponenten bestimmt.

Die so erzeugten Agglomeratsteine waren zwar weitgehend formstabil, die Kaltdruckfestigkeit kdf 3d lagen jedoch im Bereich der Ansprechschwelle der Presse. Dies ist hier und in den nachfolgenden Tabellen als n. b. (nicht bestimmbar) gekennzeichnet. Einzelne Versuche zeigten nach längerer Lagerung jedoch etwas höhere Werte.

Komponenten (%)	V BF 01	V BF 02	V BF 03	V BF 04	V BF 05	V BF 06	V BF 07
Gichtschlamm	33,7	31,8	31,8	31,8	31,8	38,2	29,9
Konverterstaub	56,3	53,2	53,2	53,2	53,2	41,8	50,1
Zement Typ 1	10,0	15,0	15,0				
Zement Typ 2				15,0		10,0	10,0
Zement Typ 3						10,0	10,0
Zement Typ 4					15,0		
Zement Typ 5							
Zement Typ 5 + 3							
Mischzeit (+ sec)			15,0	15,0	15,0	15,0	
kdf 3d - Mpa	<3	<3	n.b.	n.b.	n.b.	1,2	n.b.
kdf 7d - Mpa				4,7	4	n.b.	1,3
kdf 28d - Mpa							

Tabelle 8: Versuche mit Gichtschlamm - Konverterstaub - Grundmischung

Versuche mit GKM, Walzzunder, Ox - Steinbruch, Konverterstaub

Es wurde daher in der nächsten Versuchsreihe (Tabelle 9) analog zu den Versuchen mit Konverterschläm (siehe AP5-2a) Mischungen unter Zusatz von Walzzunder (68% Fe_{ges}) mit variierenden Zementsorten und Mengen hergestellt (V BF 08 - 06). Die Ergebnisse der Festigkeitsprüfungen zeigten nicht die erwartete positive Wirkung des Walzzunders als festigkeitssteigerndes Stützkorn, wie sie aus den Laborversuchen [5, 6] bekannt sind. Es wurde daher anstelle von Walzzunder ein Zusatz von feinkörnigem Bruch (0 – 10 mm) zementgebundener Agglomeratsteine aus Konverterstaub (V BF 12) der Mischung zugegeben. Es wurde erwartet, dass mit diesem trockenen feinkörnigen Bruch aufgrund der Vorverfestigung des Materials im Vergleich zum Walzzunder eine bessere Festigkeit erreicht wird. Der Versuch war jedoch ebenfalls nicht erfolgreich, da die erzeugten Agglomeratsteine nicht homogen waren und damit nur eine geringe Festigkeit zeigten. Da der Zusatz von feinkörnigem Bruch nicht zielführend war, wurde in den Versuchen V BF 13 und 14 (V BF 14 mit längerer Mischzeit) eine Zugabe von Konverterstaub (0 - 70 µm, 50% < 3 µm) zusätzlich zur der Grundmischung aus Gichtschlamm und Konverterstaub untersucht. Der Konverterstaub ist identisch mit dem in der Gichtschlamm - Konverterstaub - Grundmischung verwendeten Konverterstaub. Diesen Versuchen lag die Überlegung zugrunde, die zu verpressende Mischung über den zusätzlichen, relativ trockenen Konverterstaub weiter abzutrocknen.

Die mit dieser Mischung erzeugten Agglomeratsteine waren zwar nach dem Pressvorgang formstabil, die Festigkeiten waren aber auch nicht ausreichend. Der erwartete Effekte durch Zusatz von Konverterstaub konnte somit nicht erreicht werden. In den weiteren Versuchen wurde daher auf einen Zusatz von Walzzunder, Ox - Steinbruch und zusätzlichem Konverterstaub zu den Mischungen verzichtet.

Komponenten (%)	V BF 08	V BF 09	V BF 10	V BF 11	V BF 12	V BF 13	V BF 14
Gichtschlamm	26,2	33,4	33,4	33,4	28,1	46,5	46,5
Konverterstaub	43,8	36,6	36,6	36,6	46,9	28,5	28,5
Walzzunder	15,0	22,0	18,0	18,0			
Ox - Steinbruch					10,0		
Konverterstaub						10,0	10,0
Zement Typ 1	15,0		4,0			15,0	15,0
Zement Typ 2							
Zement Typ 3				4,0	15,0		
Zement Typ 4							
Zement Typ 5		8,0	8,0	8,0			
Zement Typ 5 + 3							
Mischzeit (+ sec)							15,0
kdf 3d - Mpa	< 3,5	< 2	< 2	< 2	n.b.	n.b.	n.b.
kdf 7d - Mpa					1,1		
kdf 28d - Mpa							

Tabelle 9: Versuche mit Gichtschlamm - Konverterstaub - Grundmischung, Konverterstaub, Walzzunder, Ox-Steinbruch, Konverterstaub

Versuche mit GKM, RES, Zusatzmittel und/oder Flugasche

In einer weiteren Versuchsreihe (V BF 15 - 18) wurde Entschwefelungsschlacke (RES) der Gichtschlamm – Konverterstaub - Grundmischung (GKM) zugesetzt. RES ist eine Schlacke, die bei der Entschwefelung von Roheisen mittels der schwefelaffinen Komponenten Ca und Mg im Stahlwerk entsteht. Die Schlacke ist feinkörnig (0 - 10 mm, 60% < 3,15 mm), trocken und besteht aus Eisen (Fe - Granalien, FeO, Fe₂O₃), Schlackenkomponenten und an Ca und Mg gebundenen Schwefel (Tabelle 10).

Komp.	Fe _{ges}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	C
%	46	7	6	20	7	2	2

Tabelle 10: Zusammensetzung RES

Dem Einsatz von RES liegt die Aussage des Hüttenwerks A zugrunde [23], dass diese Schlacke aufgrund der Korngröße und der Zusammensetzung als potentiell Stützkorn geeignet sei, da einzelne Laborversuche des Hüttenwerkes dies andeuten. Die Verwendung von RES ist jedoch nicht unproblematisch, da auch bei weitgehend trockener Lagerung die Luftfeuchtigkeit das im RES enthaltene S²⁻ zu SO₄²⁻ aufoxidiert. Das entstehende Sulfat steht einer geforderten Frühfestigkeit entgegen. Um diesen Hinweis trotzdem zu verifizieren, wurden Versuche mit 8 % RES - Zusatz (V BF 15) und 30 % RES - Zusatz (V BF 17) durchgeführt (Tabelle 11). Die Prüfung der Festigkeiten an den erzeugten Agglomeratsteinen ergaben jedoch unzureichende Werte.

Auf Anraten eines Betonfachmanns wurde geprüft, ob ggf. durch Zusatzmittel eine Verbesserung der Festigkeiten zu erreichen ist. Es wurden daher bei den Versuchen V BF 16

und V BF 18 geringe Mengen (ca. 0,5 % bezogen auf die Gesamtmischung) dieser Stoffe verarbeitet. Diese Zusatzmittel ermöglichen bei handelsüblichen Betonwaren eine besseres Füllverhalten, eine verbesserte Verdichtungswilligkeit beim Rütteln durch geringere Reibungskräfte bei geringerem Wasser - Zement Verhältnis. Dadurch wird die benötigte Verdichtungsenergie reduziert und eine höhere Grünfestigkeit erreicht [24, 25].

Es wurde bei den Versuchen mit den Zusatzmitteln jedoch nur eine minimale Verbesserung der Festigkeit erreicht. Da dies auch den Erfahrungen aus dem Vorgängerprojekt mit dem Kurztitel SCHLAGGO [5, 6] entspricht, wurden keine weiteren Versuche mit diesen Zusatzmitteln durchgeführt.

Komponenten (%)	V BF 15	V BF 16	V BF 17	V BF 18	V BF 19	V BF 20	V BF 21	V BF 22
Gichtschlamm	36,8	36,8	28,6	28,6	35,0	35,0	35,0	35,0
Konverterstaub	40,2	40,2	31,4	31,4	35,0	35,0	35,0	35,0
RES	8,0	8,0	30,0	30,0	15,0	15,0	10,0	5,0
Flugasche					5,0	5,0	5,0	10,0
Zement Typ 1								
Zement Typ 2								
Zement Typ 3								
Zement Typ 4	15,0	15,0	10,0	10,0				
Zement Typ 5						10,0		
Zement Typ 5 + 3					10,0		15,0	15,0
Mischzeit (+ sec)	15,0	15,0	15,0	15,0				
Zementzusatzmittel		Antipor 57		Sika HC-320				
kdf 3d - Mpa	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
kdf 7d - Mpa								
kdf 28d - Mpa								4,7

Tabelle 11: Versuche mit Gichtschlamm - Konverterstaub – Grundmischung, RES, Zusatzmittel und/oder Flugasche

Um die Einsatzfähigkeit der Roheisen - Entschwefelungsschlacke jedoch weiter zu erproben, wurde bei den Versuchen V BF 19 - 22 Flugasche in Mengen von 5 und 10 % bezogen auf die Gesamtmischung zugesetzt. Zusätzlich wurde die Zementmenge und der Zementtyp variiert. Flugasche [26 - 30] wird in Kraftwerken und anderen Verbrennungsanlagen in Elektrofiltern aus den Rauchgasen abgeschieden und findet u.a. als Zusatzstoff in Zement und Beton Anwendung. Da Flugasche eine Partikelgröße zwischen 1 µm und 1 mm aufweist, die Partikelform unterschiedlich, jedoch größtenteils rund ist, wurde erwartet, dass die Flugasche mit der Gichtschlamm - Konverterschlamm - Grundmischung eine gut zu verdichtende Mischung ergibt [29]. Da die puzzolanische Reaktivität [26, 31, 32] der Flugasche (Aktivierung der hydraulischen Reaktion mit den Kalkträger Zement, Reaktion von Ca(OH)₂ und SiO₂ zu Calciumsilikathydraten) sich eher langfristig auf die Festigkeit auswirkt, stand der Aspekt einer verbesserten Frühfestigkeit nicht im Vordergrund der Zugabe von Flugasche.

Die Zusammensetzung der verwendeten Flugasche ist aus Tabelle 12 ersichtlich.

Komp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe _{ges}	CaO	MgO	Alkalien
%	51	28	7	5	3	2

Tabelle 12: Analyse der in den Versuchen verwendeten Flugasche

Die mit RES und Flugasche erzeugten Agglomeratsteine zeigten jedoch auch bei Verwendung unterschiedlicher Zemente und Zementmengen nicht die erwartete Festigkeitssteigerung gegenüber den Versuchen ohne Flugasche. Es wurden überwiegend kdf 3d - Werte unterhalb der Ansprechschwelle festgestellt, die Agglomeratsteine sind damit für ein Recycling nicht geeignet.

Versuche mit GKM, RES und Micro Silica

Da die Versuche mit dem Zusatz einer Flugasche zu der Grundmischung nicht erfolgreich waren, wurde in der folgenden Versuchsreihe der Einsatz von Micro Silica (Silicastaub) anstelle von Flugasche erprobt. Micro Silica ist ein extrem feinkörniger Filterstaub, der bei der Herstellung von elementarem Silizium oder Siliziumlegierungen entsteht. Micro Silica ist ein amorphes SiO₂, kann aber auch kristalline Spuren enthalten. Der SiO₂ - Gehalt liegt zwischen 85 und 97%. Die Kornform ist überwiegend rund, die Partikelgröße beträgt < 1 µm, 50 % der Partikel sind kleiner 0,3 µm [33, 35]. Anhang A4, Bild 6 zeigt den Größenvergleich zwischen Zement, Flugasche und Micro Silica. Die Materialfeinheit des Silicastaubes beträgt ca. 200.000 Blaine (cm²/g) im Vergleich zu ca. 4.000 - 7.000 bei der Flugasche und 3.500 - 7.000 beim Zement [33, 35].

Micro Silica gehört ebenso wie die Flugaschen zu den Materialien mit puzzolanischer Wirkung. Bedingt durch die höhere Feinheit ist Micro Silica wesentlich reaktiver als Flugasche. Micro Silica bewirkt eine wesentliche Verringerung des Porenvolumens (Füllereffekt) sowie eine Verbesserung der Mikrostruktur in der Kontaktzone von Zement und Zuschlag und ergibt somit einen deutlich verbesserten Zementverbund [35 - 38].

Die Zusammensetzung der verwendeten Micro Silica ist aus Tabelle 13 ersichtlich.

Komp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe _{ges}	CaO	MgO	Alkalien
%	91	2		0,5	1	2

Tabelle 13: Analyse der in den Versuchen verwendeten Micro Silica

Es wurden 2 Versuche (V BF 23 und 24) mit einem Zusatz von 10% Micro Silica erzeugt, 2 unterschiedliche Zementtypen kamen zum Einsatz (Tabelle 14). Die erzeugten Agglomeratsteine waren formstabil, wiesen aber nur geringfügig bessere Festigkeiten im Vergleich zu den Versuchen mit Flugasche auf. Die Agglomeratsteine waren für einen Wiedereinsatz nicht geeignet.

Komponenten (%)	V BF 23	V BF 24
Gichtschlamm	35,0	35,0
Konverterstaub	35,0	35,0
RES	10,0	10,0
Micro Silica	10,0	10,0
Zement Typ 1		
Zement Typ 2		
Zement Typ 3		
Zement Typ 4	10,0	
Zement Typ 5		10,0
Zement Typ 5 + 3		
kdf 3d - Mpa	< 3,5	n.b.
kdf 7d - Mpa		3,1
kdf 28d - Mpa		

Tabelle 14: Versuche mit Gichtschlamm - Konverterstaub - Grundmischung, RES und Micro Silica

Versuche mit GKM, Flugasche oder Micro Silica

Um sicherzustellen, dass die unzureichende Festigkeit der Versuchssteine mit Flugasche- und Silicastaubzusatz nicht durch die zugesetzte RES verursacht wird, wurde in der nächsten Versuchsreihe ausschließlich Flugasche (V BF 25 - 27) bzw. Micro Silica (V BF 25a - V BF 27a) mit Gichtschlamm - Konverterstaub – Grundmischung (GKM) verarbeitet. Es wurden sowohl die Mengen an Flugasche respektive Micro Silica variiert und auch unterschiedliche Zemente eingesetzt (Tabelle 15).

Komponenten (%)	V BF 25	V BF 26	V BF 27	V BF 25a	V BF 26a	V BF 27a
Gichtschlamm	40,0	35,0	35,0	40,0	35,0	35,0
Konverterstaub	40,0	35,0	35,0	40,0	35,0	35,0
Flugasche	10,0	15,0	15,0			
Micro Silica				10,0	15,0	15,0
Zement Typ 1						
Zement Typ 2						
Zement Typ 3						
Zement Typ 4	10,0		15,0	10,0		15,0
Zement Typ 5						
Zement Typ 5 + 3		15,0			15,0	
kdf 3d - Mpa	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	3,9
kdf 7d - Mpa	2,8	4,1			4,4	4,0
kdf 28d - Mpa		3,8			4,2	

Tabelle 15: Versuche mit Gichtschlamm - Konverterstaub - Grundmischung, Flugasche /oder Micro Silica

Die Ergebnisse der Kaltdruckfestigkeiten der Versuche lagen mit ca. 4 MPa nach 7 Tagen zwar unterhalb der Zielspezifikation von 5 MPa, die Steine dieser Versuche waren optisch einwand-

frei, es waren nur wenige Mikrorisse und eine einheitliche Materialstruktur auf den Oberflächen zu sehen. Es wurden einzelne Steine hinsichtlich der Sturzfestigkeit durch den Maschinisten geprüft, das Ergebnis war positiv, die Steine wurden jedoch nicht systematisch geprüft. Die augenscheinliche Begutachtung der Sturzfestigkeit war vielversprechend, sodass sie bei den nächsten Versuchen mit in den Prüfplan aufgenommen wurde.

Versuche mit GKM, Flugasche und Micro Silica

Um zu untersuchen, ob eine Kombination von Flugasche und Micro - Silica bessere Ergebnisse hinsichtlich Festigkeit und Sturzfestigkeit ergibt, wurden 2 Versuche (V BF 28 und 29) mit unterschiedlichen Gehalten an Flugasche und Micro - Silica durchgeführt. Wie aus Tabelle 16 zu ersehen ist, wurde keine Verbesserung der kdf 3d gegenüber der vorherigen Versuchsreihe erzielt, die Ergebnisse der Sturzfestigkeiten waren ebenfalls vergleichbar. Bei der Prüfung kdf 7d bzw. 28d wurden Werte bis zu 4 MPa ermittelt..

Grundsätzlich wäre eine Erprobung dieser so erzeugten Agglomeratsteine im Hüttenwerk ebenfalls zielführend.

Komponenten (%)	V BF 28	V BF 29
Gichtschlamm	35,0	32,5
Konverterstaub	35,0	32,5
Flugasche	10,0	5,0
Micro Silica	10,0	15,0
Zement Typ 1		
Zement Typ 2		
Zement Typ 3		
Zement Typ 4		15,0
Zement Typ 5	10,0	
Zement Typ 5 + 3		
kdf 3d - Mpa	n.b.	n.b.
kdf 7d - Mpa	3,7	4,0
kdf 28d - Mpa	2,7	

Tabelle 16: Versuche mit Gichtschlamm - Konverterstaub - Grundmischung, Flugasche und Micro Silica

Versuche mit GKM und Schmelzkammergranulat (SKG)

Da die Versuche mit puzzolanisch wirkenden Bestandteilen wie Flugasche und Micro Silica für das Zielkriterium Kaltdruckfestigkeit zwar Verbesserungen erbrachten, die aber noch nicht voll zufriedenstellend waren, wurde nach einer weiteren Möglichkeit der Optimierung der Agglomeratsteine gesucht. Es wurde daher ein feinkörniges Schmelzkammergranulat bei einem weiteren Versuchen der Gichtschlamm - Konverterstaub - Grundmischung zugesetzt.

„Schmelzkammergranulat wird bei der Verbrennung von Steinkohle in Schmelzkammerfeuerungen gewonnen, indem die schmelzflüssigen, unbrennbaren Bestandteile bei Temperaturen um 1.500 °C abgezogen und schockartig abgekühlt werden. Dadurch erstarrt das Material gla-

sig (amorph) [39]“. Schmelzkammergranulat findet primär Anwendung als Stahlmittel, wird aber auch als Baustoff im Hausbau, als Gesteinskörnung für Beton sowie im Erd- und Straßenbau, als Zuschlagstoff für Kaminsteine, Verbund- und Pflastersteinen und im Deponiebau verwendet [40 - 42].

Bevor SKG bei der großtechnischen Erzeugung von Agglomeratsteinen eingesetzt wurde, sind Laborversuche zum Einfluss des SKG auf Festigkeitsentwicklung und Verdichtung der Steine durchgeführt worden.

Das verwendete SKG ist ein feines Material (0 – 0,1 mm, 50% < 0,03 mm), das als Unterkorn bei der Herstellung von Strahlmittel im Anschluss an die Erstarrung durch Brechung und Siebung gewonnen wurde. Die chemische Zusammensetzung des verwendeten Schmelzkammergranulates ist aus Tabelle 17 ersichtlich. Die Zusammensetzung entspricht in etwa der Zusammensetzung der in den Versuchen verwendeten Flugasche (Tabelle 12).

Komp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe _{ges}	CaO	MgO	Alkalien
%	53	23	6	5	2	4

Tabelle 17: Analyse des verwendeten Schmelzkammergranulates

Es zeigte sich, dass Mörtelprismen mit Normsand, Zement und SKG eine höhere Rohdichte aufweisen als Mörtelprismen ohne SKG-Zugabe. Dies spricht dafür, dass SKG zu einer besseren Verdichtbarkeit mörteliger Mischungen führt, ähnlich wie bei Flugasche diskutiert. Allerdings findet sich in der Literatur Hinweise, dass SKG sich im Gegensatz zur Flugasche und zu Micro Silica praktisch inert [40, 43] verhält, da durch die glasige Erstarrung die Oxide CaO, SiO₂ und Al₂O₃ nicht reaktiv sind.

Aufgrund der gezeigten Verdichtung bei den Mörtelprismen wurden betriebliche Versuche mit Schmelzkammergranulat durchgeführten. Zuerst wurde der Versuch V BF 30 mit 20% SKG durchgeführt. Die mit dieser Rezeptur produzierten Agglomeratsteine zeigten hinsichtlich der Zielkriterien gute Ergebnisse. Die Kaltdruckfestigkeit lag mit 4,7 MPa nach 7 Tagen im Bereich der Zielfestigkeit. Die Prüfung der Sturzfestigkeit war äußerst positiv, es wurden nur geringe Steinteilchen abgesplittert. Dieses Ergebnis ist für den Umschlag der Agglomeratsteine und das Chargieren in den Schachtofen äußerst positiv zu bewerten.

Komponenten (%)	V BF 30	V BF 31
Gichtschlamm	32,5	32,5
Konverterstaub	32,5	42,5
Schmelzkammergranulat	20,0	10,0
Zement Typ 1		
Zement Typ 2		
Zement Typ 3		
Zement Typ 4	15,0	15,0
Zement Typ 5		
Zement Typ 5 + 3		
kdf 3d - Mpa		
kdf 7d - Mpa	4,7	
kdf 15d - Mpa		4,0
hdf (850°C) -Mpa	1,0	n.b.

Sturz - Festigkeit	V BF 30		V BF 31	
	MW	STABW	MW	STABW
10 % < 10 mm	0,15	0,12	2,9	1,2
1 % < 1 mm	0,15	0,08	1,3	0,7

Tabelle 18: Versuche mit Gichtschlamm - Konverterstaub - Grundmischung und Schmelzkammergranulat

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde nach Rücksprache mit dem Hüttenwerk A diskutiert, Agglomeratsteine der Rezeptur V BF 30 im Schachtofen in einem Großversuch einzusetzen. Da beim Einsatz von Möllerstoffen im Schachtofen oder Hochofen neben der Kaltdruckfestigkeit und der Sturzfestigkeit auch die Heißdruckfestigkeit und die Druckerweichung unter hohen Temperaturen wesentliche Kriterien für deren Verwendung sind, wurden Agglomeratsteinen der Rezeptur V BF 30 einer Prüfung der Heißdruckfestigkeit und dem RuL – Test unterzogen.

Da eine weitere Zielsetzung und Forderung der Hüttenwerke darin besteht, im Agglomeratstein möglichst hohe Anteile an metallurgischen Schlämmen und Stäuben einzubringen und den Anteil von Additiven zu verringern, wurde analog zum erfolgreichen Versuch V BF 30 nach Durchsatz dieser Agglomeratsteine im Schachtofen (siehe AP 8) der Versuch V BF 31 mit nur 10 % SKG durchgeführt. Aus Tabelle 18 ist zu entnehmen, dass im Vergleich zum Versuch V BF 30 die Werte für die Kaltdruckfestigkeit etwas geringer ausfallen, die Sturzfestigkeit jedoch auch nahe bzw. unterhalb der Zielkriterien liegen.

Die in Tabelle 18 aufgeführten Ergebnisse beider Versuche wurden mit dem Hüttenwerk A diskutiert und als zielführend akzeptiert. Es wurde übereinstimmend festgehalten, dass die Sturzfestigkeit für den Einsatz der Steine im Betrieb die entscheidende Größe ist.

Weiterführende Untersuchungen nach Beendigung des Forschungsvorhabens werden deshalb auf der Rezeptur V BF 31 aufbauen. Die durchschnittliche chemische Zusammensetzung der Agglomeratsteine nach den Rezepturen V BF 30 und 31 ist aus Tabelle 19 zu entnehmen.

Komponente (M. - %)	Agglomeratstein V BF 30	Agglomeratstein V BF 31
	Analyse FEhS	Analyse FEhS
Fe _{ges.}	17,5	29,2
SiO ₂	12,3	10,6
Al ₂ O ₃	10,3	3,7
C _{ges.}	11,0	11,0
TIC als CO ₂	23,7	18,6
C aus CO ₂	6,5	5,1
C _{elementar}	< 0,1	< 0,1
C _{organisch}	4,5	6,0
CaO	12,2	13,8
MgO	0,6	1,0
TiO ₂	0,2	0,2
K ₂ O	0,53	0,70
Na ₂ O	0,21	0,30
P	0,06	0,10
S _{ges.}	0,9	0,8
F	n.b.	n.b.
Cl	n.b.	n.b.
Zn	2,0	2,0
H ₂ O-geb.	9,0	3,5

Tabelle 19: Durchschnittliche Analyse der nach Rezeptur V BF 30 bzw. V BF 31 erzeugten Agglomeratsteine

Für die Erstellung der Ökobilanz (AP Verfahrensbilanzierung – Ökobilanz) wurde die Rezeptur gemäß V BF 31 verwendet.

Heißdruckfestigkeit bei 850°C (Agglomeratstein nach Rezeptur V BF 30)

Die Heißdruckfestigkeit wurde bei der DIFK - Deutsches Institut für Feuerfest und Keramik GmbH an 3 Agglomeratsteinen durchgeführt. Als Versuchsbedingungen wurden eine Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min, eine Belastungsgeschwindigkeit von 1 MPa/s und eine Prüftemperatur von 1.073 K festgelegt. Die Belastung erfolgte unter Schutzgas (Argon).

In Vorbereitung der Heißdruckfestigkeitsprüfung mussten messtechnisch bedingt aus den Agglomeratsteinen zylindrische Probekörper mit einem Durchmesser von 30 mm herausgearbeitet. Dies geschieht durch Ausbohren. Bei diesem Bearbeitungsvorgang wurde das Gefüge der Agglomeratsteine teilweise deutlich beschädigt (Anhang A5, Bild 7, mittlere Bildreihe). Besonders bei den Agglomeratsteinen 1 und 2 ist die oberen Steinfläche stark ausgebrochen, aber auch die Zylinderflächen weisen leichte Ausbrüche und Risse auf. Dieser Zustand ist auf den Bearbeitungsvorgang zurückzuführen, der eigentlich für Feuerfeststeine mit deutlich höheren Festigkeiten ausgelegt ist. Durch diese Ausbrüche und Risse wird naturgemäß die Stabilität der Probekörper deutlich beeinträchtigt.

Die Werte der Heißdruckfestigkeit lag bei allen 3 Probekörpern bei ca. 1 MPa, wie dies bei der massiven Störung in der Probenvorbereitung zu erwarten war. Diese Werte liegen unterhalb der selbstgesetzten Zielspezifikation von 4 MPa, die der Literaturstelle [12] entnommen wurde. Der Literaturstelle ist nicht zu entnehmen, welche genaue Zusammensetzung der untersuchte „self-reducing agglomerate brick“ hatte und welche Prüfverfahren zur Anwendung kamen. Da diese Literaturstelle aber die einzig verfügbare Referenz ist, wurde der angegebene Wert der Heißdruckfestigkeit für die selbstgesetzte Zielspezifikation im Forschungsantrag übernommen.

Die Agglomeratsteine nach dem Heißdruckversuch zeigt Anhang A5, Bild 7, rechte Bildseite. Es ist deutlich zu erkennen, dass besonders die Agglomeratsteine 1 und 3 nicht mehl- oder gru- artig zerfallen sind, sondern noch ein hinreichend formstabiler „Reststein“ vorliegt, dessen Größe durchaus der anderer Einsatzstoffe entspricht. Bei einer Festigkeit von 1 MPa wäre eigentlich zu erwarten, dass nur krümelige Reststeinfragmente vorliegen.

Das der „Reststein“ eine gewisse Formstabilität aufweist steht in deutlicher Übereinstimmung mit dem positiven Versuchsergebnis beim Einsatz der Agglomeratsteine im Schachtofen, bei dem u.a. keine negative Auswirkung auf den Ofengang (siehe AP 8) und damit kein Durchgasungsproblem aufgrund zerfallender Agglomeratsteine (unter Druck der Möllersäule und Temperatur) auftrat.

Im Nachhinein wäre es zweckmäßiger gewesen, einen kompletten Agglomeratstein einer Druckfestigkeitsprüfung zu unterziehen. Damit wären die negativen Auswirkungen in der Probenvorbereitung ausgeblieben und höhere Heißdruckfestigkeiten erzielt worden. Eine Prüf- einrichtung für die Heißdruckfestigkeit, mit der ein kompletter Agglomeratstein geprüft werden konnte, stand jedoch nicht zur Verfügung.

RuL -Test (Agglomeratstein nach Rezeptur V BF 30)

Der RuL - Test (Reduction under Load) simuliert das Erweichungsverhalten von eisenoxid- und kohlenstoffhaltigen Materialien im Hoch- bzw. Schachtofen unter hohen Temperaturen und Druck der Möllersäule. Für den RuL Test werden die Proben in einem geeigneten Ofen unter Last definierten Temperaturen ($T = 1.050^{\circ}\text{C}$) und definierten Reduktionsbedingungen (Reduk- tionsgas bestehend aus den Komponenten CO , H_2 , und N_2) ausgesetzt. Die Veränderung der Gewichtsabnahme 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 (Pel- lets, Stückerz, Sinter) entwickelt um sicher zu stellen, dass die Einsatzstoffe eine optimale Durchgasung der Möllersäule durch vorzeitige Erweichung nicht negativ beeinflussen [11, 12, 22].

Der RuL - Test ist auch für die Prüfung von Agglomeratsteinen, die aus Schlämmen der metal- lurgischen Prozessen der Hüttenwerke stammen geeignet, da die Agglomeratsteine beim Ein- satz im Hochofen bzw. Schachtofen den gleichen Bedingungen wie die übrigen Möllerstoffe unterliegen.

Anhang A6, Bild 8 zeigt das Ergebnis eines modifizierten RuL Testes an einem nach der Rezep- tur V BF 30 erzeugten Agglomeratstein. Agglomeratsteine nach dieser Rezeptur wurden in

einer Größenordnung von ca. 800 t im Schachtofen des Hüttenwerkes A erfolgreich durchgesetzt (AP 8).

Der RuL Test wurde in den Laboratorien des Hüttenwerkes A durchgeführt. Zur Versuchsdurchführung wurde der Stein auf der Oberseite mit Keramikugeln belegt, die als Auflage für die Gewichtsplatte dienen. Diese Keramikugeln haben die Funktion, eine Entgasung des Steins zu ermöglichen, die bei einer direkten Auflage der Gewichtsplatte auf dem Stein nicht gewährleistet wäre.

Die Ofentemperatur wurde in einem Zeitraum von 5 Stunden auf einen Endwert von 1.050 °C gesteigert und dabei die Gewichtsabnahme und die Höhenabnahme des Agglomeratsteins kontinuierlich aufgezeichnet. Die Gewichtsabnahme ist mit dem Entweichen der flüchtigen Bestandteile (CO, CO₂ u.a.) und der indirekten Reduktion zu erklären. Während der Aufheizphase bis 1.050°C bildet sich Eisenschwamm. Der zeitliche Verlauf der Höhenabnahme zeigt in welchem Umfang die Eisenschwammstruktur aufgebaut wird und wie formstabil diese ist. Liegen nach Ablauf des Tests die Höhe und das Endgewicht des Agglomeratsteins bei > 50 % der Anfangswerte gilt der RuL - Test als „bestanden“ [23].

Der RuL-Test zeigt bei Versuchsende eine relative Gewichtsabnahme von 40 % und eine Höhenabnahme von 30 %. Die erfahrungsgemäß festgelegten Grenzwerte sind somit eingehalten worden. Damit weist der Gichtschlamm - Agglomeratstein nach der Rezeptur V BF 30 ein ausreichend positives Erweichungsverhalten (unter hohen Temperaturen und Druck der Möllersäule) auf und ist daher für einen Einsatz im Schachtofen geeignet. Anhang A7, Bild 9 zeigt den Agglomeratstein nach abgeschlossenem RuL - Test (mit und ohne Keramikugeln). Es ist zu erkennen, dass die Steinstruktur voll erhalten ist, Risse und Inhomogenitäten treten nur vereinzelt auf. Auch plötzliche, diskontinuierliche Höhenänderungen treten in der Aufheizphase nicht auf. Dies weist zusätzlich auf eine hohe Stabilität des Agglomeratsteins hin.

Da sowohl die Heißdruckfestigkeit als auch der RuL- Test an den Agglomeratsteinen V BF 30 positive Ergebnisse zeigten, wurde in Absprache mit dem Hüttenwerk A beschlossen, ca. 800 t Agglomeratsteine dieser Rezeptur zu erzeugen. Die Steine wurden nach Fertigung im Schachtofen des Hüttenwerkes A eingesetzt (siehe AP 8).

AP5-3b: Fazit bei Entwicklung Rezeptur für Agglomeratsteine aus Gichtschlamm

Anders als bei den Agglomeratsteinen aus Konverterschlamme gestaltet sich die betriebliche Herstellung von Agglomeratsteinen aus Gichtschlamm deutlich schwieriger. Die hohen und schwankenden Wassergehalte als auch die schlechte Schwerkraftentwässerung der verschiedenen Gichtschlammlieferungen bzw. -qualitäten führen zu einer schlechten maschinellen Verarbeitung auf den Steinpressen und konnten ökonomisch nur durch die Trocknung mittels Vermischen mit Konverterstaub überwunden werden. Die Nutzung von Stützkorn (Walzzunder, Roheisenentschwefelungsschlacke) führte zu keiner Verbesserung der Druckfestigkeiten. Zur Steigerung der Druck- und Sturzfestigkeiten wurden verschiedene bekannte Hilfsmittel und Additive zugesetzt, die sich jedoch als nicht zielführend erwiesen.

Der versuchsweise Einsatz von Unterkorn aus der Aufbereitung von Schmelzkammergranulat für Strahlmittel führte hingegen zu einer guten Maschinengängigkeit bei der Erzeugung von

Agglomeratsteinen. Die Werte für Druck- und Sturzfestigkeit entsprachen bzw. sogar übertrafen die Zielkriterien.

Nach derzeitigem Stand der umfangreichen Labor- und Praxisversuchen ist eine maschinelle Steinherstellung aus Gichtschlamm nur auf zwei Wegen zu erzielen:

- Einsatz hochwertiger und teurer Spezialzemente wie Sulfo - Aluminat - Zemente (Forschungsvorhaben mit dem Kurztitel: SCHLAGGO [5, 6])
- Herstellung einer Gichtschlamm - Konverterstaub - Grundmischung und Verbesserung der Verdichtbarkeit durch Zusatz von Schmelzkammergranulat bei Verwendung von Portlandzement

Während der erste Weg allein aus wirtschaftlichen Gründen nicht gangbar ist, stellt der zweite Weg eine relativ arbeitsintensive (Mischen, Lagerung) aber gangbare und wirtschaftlich und auch ökologisch tragbare Alternative dar.

AP6: Entwicklung Anlagentechnik und Prozessparameter des Verpressvorganges

AP6-1a: Entwicklung einer optimalen Formgeometrie – Problembeschreibung

Bei der Erzeugung von Agglomeratsteinen über Steinpressen wird das zu verpressende Material aus einem Vorratsbehälter in Formen gefüllt, hydraulisch verdichtet und dann von oben mit Stempeln auf das Belegbrett ausgedrückt. Dabei entstehen Reibungskräfte und Adhäsionskräfte, die das Hydrauliksystem und die Mechanik der Presse belasten. Auf Dauer kann dies zu voreilenden Verschleißerscheinungen und damit zu einem erhöhten Instandhaltungsaufwand führen, wenn die Reibungskräfte und die Adhäsionskräfte zu hoch sind.

Besonders bei der Erzeugung von Agglomeratsteinen aus Mischungen mit Gicht- und Konverterschlämmen, die eine überwiegend feine Kornstruktur, Wasserschwankungen durch Clusterwasser und Inhomogenitäten trotz Intensivmischung aufweisen, kommt es zu außergewöhnlich hohen Adhäsionskräften zwischen Befüllmaterial und Seitenwand der Einzelformen. Dies erzeugt eine kurze Druckspitze im Hydrauliksystem und durch das plötzliche Lösen der Formkörper aus den Formteilen eine Schlagbelastung in der Rahmen- bzw. Trägerstruktur der Pressen. Dies sind Belastungsspitzen, die vermieden werden müssen.

AP6-1b: Lösungsweg

Es ist daher der Weg beschritten worden, für die Erzeugung von Agglomeratsteinen aus Schlämmen den Öffnungswinkel der Einzelformen nach unten hin zu vergrößern. Damit sollen die Adhäsionskräfte minimiert werden und die Belastung der Anlagenteile reduziert werden. Naturgemäß sind der Vergrößerung des Öffnungswinkels Grenzen gesetzt, da es erfahrungsgemäß ab einem zu großen Winkel zu einer Gratbildung kommt, die zu Materialverlusten durch Abrieb führen (Anhang A8, Bild 10).

Ein zu großer Winkel führt jedoch nicht nur zu der Gratbildung, sondern auch zu Bereichen geringerer Verdichtung im Außenbereich des Formkörpers. In diesen Bereichen geringerer Verdichtung kann es zu Abplatzungen und damit zu Stoffverlusten führen.

Die üblicherweise verwendeten Formen zur Erzeugung von „normalen“ zementgebundenen Steinen haben einen Öffnungswinkel $\alpha < 0,5^\circ$. Um für die Verarbeitung von Gicht- bzw. Konverterschlämme - Mischungen einen optimalen Winkel $\geq 0,5^\circ$ zu ermitteln, wurden Formen mit Öffnungswinkeln von $\alpha = 0,5^\circ$ und $\alpha = 1^\circ$ angefertigt. Wie die Bilder 11 - 13 in Anhang A9 zeigen, haben sich mit den unterschiedlichen Öffnungswinkeln unterschiedliche Gratgrößen ausgebildet. Gleichzeitig konnte bei Überprüfung des Hydraulikdrucks festgestellt werden, dass im Vergleich zu der herkömmlichen Form die Druckspitzen im System um bis zu 40% niedriger lagen. Die Auswirkungen einer weiteren Vergrößerung des Öffnungswinkels sind nicht mehr überprüft worden, da eine noch stärker ausgeprägte Gratbildung zu nicht mehr tragbaren Stoffverlusten durch Abrieb geführt hätten. Beladung und Entladungen von Fahrzeugen mit solchen Agglomeratsteinen führen zu Staubbildungen, die aus Umweltschutzgründen zu vermeiden sind.

AP6-1c: Fazit

Die Betrachtung der Versuchsergebnisse hat gezeigt, dass eine Erhöhung des Öffnungswinkels auf $\alpha = 1^\circ$ die Maschinenbelastung deutlich reduziert, eine weitere Vergrößerung des Öffnungswinkels in Hinblick auf Stoffverluste und Staubbildung jedoch nicht zielführend ist. Mit dem Öffnungswinkel $\alpha = 1^\circ$ zeigen die Steine eine homogene Verdichtung, auch im Randbereich. Auch der Hydraulikdruck wurde minimiert, das schlagartige Lösen der Agglomeratsteine bei dem Ausdrückvorgang tritt mit diesem Öffnungswinkel nicht mehr auf.

Für die Erzeugung von Agglomeratsteinen aus Schlämmen der Nassentstaubungsanlagen der Hüttenwerke werden zukünftig Formen mit diesem Öffnungswinkel bei möglichen Großproduktionen (Neuanschaffungen von Formen) verwendet.

AP6-2a: Verdichtung der Mischung im Vorratsbehälter - Problembeschreibung

In einem frühen Stadium des Projekts wurde festgestellt, dass beim Mischvorgang nicht freigesetztes und weiterhin in der Schlammmatrix gebundenes Clusterwasser im Vorratsbehälter der Presse zu Problemen geführt hat. Die Übertragung der Vibrationen während des Verdichtungs Vorgangs auf den Vorratsbehälter führt zu einem Energieeintrag auf den Schlamm und damit zur teilweisen Freisetzung des Clusterwassers. Dies hat zur Folge, dass der Schlamm sich im Behälter verdichtet und das frei gewordene Wasser sich auf der Oberfläche absetzt. Als Folge wird das Material nicht mehr gleichmäßig in die Form eingebracht und verdichtet.

AP6-2b: Lösungsweg

Eine Änderung der Geometrie des Vorratsbehälters, verbunden mit einer Verringerung der Konizität zur Reduzierung des auf dem Material lastenden Drucks wurde angedacht aber nicht realisiert. Die baulichen Veränderungen hätten zu einer Bauhöhe der Behälter geführt, die in der vorhandenen Halle nicht realisierbar ist. Theoretisch wäre nur noch eine Entkopplung des Vorratsbehälters von der Maschineneinheit zur Vermeidung der Schwingungsübertragung möglich gewesen. Dazu hätte ein parallel mitfahrender Wagen mit einer synchron arbeitenden eigenen Steuerung geplant, errichtet und Platz finden müssen. Auch dieser Ansatz ist aufgrund der baulichen Schwierigkeiten und hauptsächlich nach Überprüfung der Kosten verworfen worden.

AP6-2c: Fazit

Die im Lösungsweg beschriebenen technischen Maßnahmen zur Vermeidung einer Verdichtung der Mischung im Vorratsbehälter sind aufgrund baulicher Restriktionen und besonders aufgrund des hohen Investitionsaufwandes im Rahmen dieses Projektes nicht durchführbar. Wie im AP 2 und AP 5 aufgeführt, sind geeignete Rezepturen für Mischungen mit Gichtschlamm und Konverterschlamm erarbeitet und erfolgreich erprobt worden, die die Unzulänglichkeiten der Mischungsverdichtung in Vorratsbehälter in Vorfeld deutlich vermindern.

AP6-3a: Übertragung von Vibrationen auf die Formen – Problembeschreibung

Materialien wie trockene Feinstlegierungen (Siliziumcarbid, Ferrosilizium, Ferromangan) und trockener Filterstaub aus Hüttenwerken (Konverterstaub, Gichtstaub) sind weitgehend unkritisch bezüglich ihres Mischverhaltens und auch bezüglich des Einbringens in die Form mittels Befüllwagen. Bei dem Befüllvorgang wird der Füllwagen über die Formen gefahren, wobei dieser Vorgang 1-2-mal je nach Rieselfähigkeit des Materials wiederholt wird. Beim Befüllen wird die Form gleichzeitig durch Rüttler in Schwingung gebracht, um das Material besser vorzuverdichten. Der Verfahrensablauf wird im Leitstand voreingestellt.

Ziel dieser Einstellungen ist es, annähernd gleiche physikalische Eigenschaften der Agglomeratsteine über alle Einzelformen zu erzielen. Ohne Steuerung dieses Maschinenablaufs käme es zu einem unterschiedlichen Befüllgrad der einzelnen Formen. Besonders die Befüllung des vorderen Formteils ist problematisch und bedarf optimal festgelegter Maschinenparameter, um keine Agglomeratsteine mit niedrigerer Dichte und damit schlechterer Festigkeit zu erzeugen.

Wie schon hinreichend beschrieben, sind der Wasserhaushalt, das Mischverhalten hinsichtlich der erzielbaren Homogenität und die Maschinengängigkeit einer Mischung mit hohen Mischungsanteilen an Gichtschlamm bzw. Konverterschlamm kritisch. Die intensive Vormischung von Schlamm mit heißem eisenhaltigem Konverterstaub (siehe AP 5) verbessert zwar Mischverhalten und Maschinengängigkeit, eine Restproblematik bleibt aber bestehen. So kommt es durch immer noch vorhandenen Inhomogenitäten (makroskopische Schlammklumpen) in der Mischung bei dem Vorfahren des Füllwagens zu einer zusätzlichen Pelletierung des Mischgutes. Daraus resultiert eine nicht vollständigen Befüllung besonders der vorderen Einzelformen mit den bereits geschilderten Problemen unterschiedlicher Dichten und Festigkeiten der verpressten Agglomeratsteine.

Neben dem Problem des unterschiedlichen Füllgrades, der auch zu unterschiedlichen Steinhöhen führt, sind auch die unterschiedlich hohe Belegbretter (Holzbretter), auf denen die Agglomeratsteine ausgedrückt werden, problematisch. Die Belegbretter unterliegen einem natürlichen Verschleiß. Durch witterungsbedingte Dehn- und Schrumpfprozesse kommt es im Holz zusätzlich zu Höhendifferenzen von bis zu 1 cm von Brett zu Brett, die die einzelnen Höhenunterschiede bei den Agglomeratsteinen noch einmal verstärken.

Es war daher ein weiteres Ziel, den Befüllvorgang mit der anschließenden Verpressung unter Einbeziehung der unterschiedlichen Belegbretthöhe zu optimieren.

Fast sämtliche Maschineneinstellungen werden vor Produktionsbeginn eingestellt. Diese Einstellungen konnten bisher nicht von dem Maschinisten vorgenommen werden sondern nur von der Betriebsleitung oder dem zuständigen Elektriker.

AP6-3b: Lösungsweg

Zur Realisierung dieser Ziele wurde eine neue Steuerung beschafft und in Betrieb genommen. Mit dieser neuen Steuerung können die folgenden Parameter

- Anzahl der Vorvibrationen
- Startpunkt der Vorvibration
- Dauer der Vorvibration
- Ansteuerung der Rüttelplatten
- Berücksichtigung der Belegbrett - Höhe

erfasst bzw. durch den Maschinisten während der Produktion frei wählbar gestaltet werden. Damit kann direkt auf Veränderungen der Rohstoffmischung und variierende Wassergehalte der Rohstoffe, hervorgerufen durch unterschiedliche Witterungseinflüsse, reagiert werden. Die Einstellung optimaler Verfahrensparameter erhöht nicht nur die Produktivität, sondern führt zu einer Vergleichmäßigung der physikalischen Eigenschaften der Agglomeratsteine.

Steuerung der Rütteltische mit neuer Steuerung

In der folgenden Darstellung wird der grundsätzliche Aufbau der Rütteltische und die Position der Rüttler beschrieben (Bild 14).

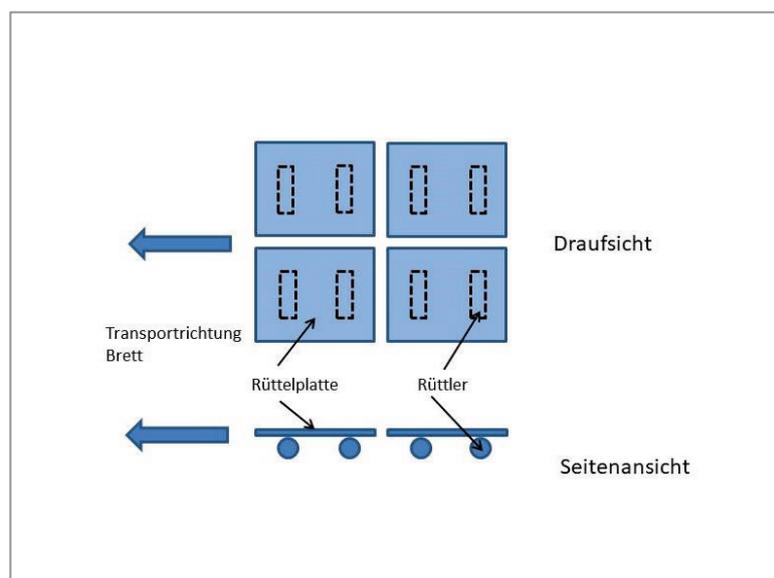


Bild 14: Schematische Darstellung von Rütteltisch und Rüttler

Die vier dargestellten Rütteltische bilden die Auflage für das Belegbrett. Die Auflagefläche ist deshalb aufgeteilt in einzelne Rüttelplatten, um Schwingungsrichtungen des Bretts in alle Richtungen zu erzeugen. Die Drehrichtung der beiden Rüttler an einer Rüttelplatte ist gegenläufig eingestellt, um eine höhere Schwingungsenergie zu erreichen.

Einbindung der Belegbrett - Höhe in den Produktionsprozess mit neuer Steuerung

Nach dem Befüllen der Formen und der Vorvibration wird mit dem Absenken der oberen Formhälfte die endgültige Verdichtung der Mischung in der Form vorgenommen. Die obere Formhälfte hat einen festen Abschaltpunkt und somit über den Brettern immer einen fixen Höhenpunkt. Damit konnten bisher die unterschiedlichen Brettstärken nicht berücksichtigt werden. Um dies zu ändern, wurde ein Höhenmesser (Wegmesser) vor der Steinpresse installiert, um die Dickenunterschiede der Bretter zu erfassen. Der Höhenunterschied bzw. die Wegdifferenz wird dabei in ein Messsignal umgewandelt und auf die Wegmessung des Verfahrensweges des oberen Formteils übertragen. Damit hat nun der obere Formteil einen variablen Abschaltpunkt.

AP6-3c: Fazit

Die Funktionen der neuen Steuerung haben dazu beigetragen, den Produktionsprozess zu optimieren und damit die Qualität der erzeugten Agglomeratsteine aus Gichtschlamm und Konverterschlamms hinsichtlich einer Vergleichmäßigung der physikalischen Eigenschaften zu verbessern. Besonders die variable Taktung der Vorvibrationen vergleichmäßig den Befüllgrad aller Einzelformen. Die gezielte Steuerung des Rüttelvorganges optimiert die Verdichtung während des Pressvorganges. Durch die Einbindung der Höhenmessung des Belegbrettes werden Unterschiede der Steinhöhe weitgehend vermieden.

Die Fachleute im Leitstand sind aufgrund der neuen Steuerung in der Lage, auf unterschiedliche Mischungskonsistenz konsequent zu reagieren und die Produktionsparameter bestmöglich einzustellen.

AP7: Analyse Eigenschaften und Handhabung der Agglomeratsteine und Optimierung (FEHS)

Für die Durchführung der Versuche zur Herstellung von Agglomeratsteinen aus Gichtschlamm und Konverterschlamms war es notwendig, die Zusammensetzung der Ausgangsstoffe und Zusatzstoffe sowie die Eigenschaften der erzeugten Steine zu untersuchen und zu bewerten.

Dazu sind verschiedene Testverfahren und Analyseverfahren durchgeführt worden, um die Zielkriterien (siehe AP 5-1) zu untersuchen und um die Auswirkungen unterschiedlicher Ausgangsstoffe, Zusammensetzungen und Prozessparameter zu ermitteln.

Die folgenden Testverfahren wurden angewandt:

- Kaltdruckfestigkeit an den Agglomeratsteinen mittels Prüfpresse für Betonsteine
- Heißdruckfestigkeit an den Agglomeratsteinen des Versuches V BF 30 mittels Prüfpresse bei ca. 800°C
- Reduktionsverhalten (RUL-Test) am Agglomeratstein des Versuches V BF 30
- Chemische bzw. mineralische Zusammensetzung (insbesondere C elementar, CO₂, Zink) mittels ICP/AAS bzw. Röntgenbeugung
 - an den Rohstoffen
 - teilweise an den Agglomeratsteinen
- Rohdichte der Agglomeratsteine durch Wiegen und Vermessen
- Sturzfestigkeitstest aus 3 m Höhe an den Agglomeratsteinen

Die Ergebnisse dieser Testverfahren sind in den entsprechenden Arbeitspunkten aufgeführt und kritisch diskutiert worden.

AP8: Wiedereinsetzen der Agglomeratsteine im Hüttenwerk in Prozess (Konverter und Hochofen) und Analyse der Einflüsse auf den Prozess (Volmer, FEHS)

AP8-1: Problembeschreibung - Agglomeratsteine aus Konverter- und Gichtschlamm

Ein Wiedereinsatz von Gichtschlamm bzw. von Konverterschlamm im Konverter in Form von zementgebundenen Agglomeratsteinen im Hüttenwerk ist bisher nicht Stand der Technik, wobei nicht auszuschließen ist, dass vereinzelt Möglichkeiten des Einsatzes erprobt wurden. Entsprechende Erfahrungen über einen großtechnischen Einsatz liegen jedoch nicht vor.

Es soll aber auch erwähnt werden, dass geringe Mengen dieser Schlämme in einer Sinteranlage eines speziell auf die Verhüttung von feinstkörnigen und/oder zinkhaltigen Reststoffen spezialisierten Hüttenwerks erfolgt. Dabei steht weniger die ökonomische Roheisenproduktion sondern die Aufbereitung eines sonst zu deponierenden Reststoffs im Vordergrund. Die verfahrens- und anlagentechnischen Besonderheiten dieses Prozesses können in den integrierten Hüttenwerken, deren primäre Aufgabe eine effiziente Roheisenerzeugung ist, nicht gewährleistet werden.

Um die Akzeptanz für den hier entwickelten Verfahrensweg und die industrielle Verbreitung des Verfahrens zu fördern, ist eine genaue Versuchskontrolle sowohl in Hinblick auf die geforderten Qualitätsmerkmale der einzusetzenden Agglomeratsteine als auch bezüglich der metallurgischen Abläufe (Ofengang, Ofenleistung, feuerfeste Zustellung, Entstaubung, etc.) und Ergebnisse (Qualität Roheisen, Schlacke) im Hochofen oder Schachtofen erforderlich.

AP8-2a: Lösungsweg - Agglomeratstein aus Gichtschlamm

Im Dezember 2018 wurden in einem Schachtofen des Hüttenwerkes A in einer speziellen Kampagne ca. 800 t Gichtschlamm - Agglomeratsteine der Rezeptur V FB 35 (siehe AP 5) eingesetzt.

- Die Dauer des Einsatzes betrug 5 Tage.
- Der Versuchsablauf wurde so gewählt, dass anfänglich eine Agglomeratsteinmenge von 10 % (ca. 50 t/d) des Möllereinsatzes chargiert und auf 50 % (ca. 250 t/d) des Möllereinsatzes gesteigert wurde.

Die Einflüsse der chargierten Gichtschlamm - Agglomeratsteine auf die metallurgischen Abläufe und Ergebnisse wurden von dem Ingenieurteam des Hüttenwerkes untersucht und im Vergleich zum „normalen“ Ofenbetrieb zusammenfassend bewertet.

AP8-3a: Fazit – Agglomeratstein aus Gichtschlamm

Hinsichtlich des internen Recyclings der Gichtschlamm-Agglomeratsteine im Schachtofen wurden **seitens des Betriebs** folgende Aussagen getroffen:

- Das Chargieren der Agglomeratsteine war unkritisch. Festigkeiten und Abrieb waren befriedigend und für den dauerhaften Einsatz ausreichend.
- Es wurden keine Auffälligkeiten bezüglich Ofendruck, Gaszusammensetzung und Ofengang beobachtet.
- Es wurden keine voreingestellten Parameter verändert. Der Einsatz der Gichtschlamm-Agglomeratsteine wurde gegen andere Eisenträger gerechnet.
- Die feuerfeste Zustellung des Schachtofens zeigte kein auffälliges Verschleißbild. Es konnten keine Zonen mit voreilem Verschleiß festgestellt werden.
- Der Reduktionsmittelbedarf veränderte sich nicht signifikant.
- In Hinblick auf die chemische Zusammensetzung blieb die Roheisenqualität gleich.
- Die Möllerstruktur wurde so berechnet, dass der gewünschte Basengrad von ca. 0,85 bis 0,9 erreicht wurde.
- Grundsätzlich ist der Wiedereinsatz von Gichtschlamm auch unter dem wirtschaftlichen Aspekt positiv. Besonders hervorzuheben sind allerdings die Einsparung an Deponieraum, Schonung der Rohstoffressourcen und das Handeln im Sinne des Kreislaufwirtschaftsgesetzes.
- Besonders hervorzuheben ist, dass der Einsatz von zementgebundenen Gichtschlamm - Agglomeratsteinen in dieser Art bisher in der Stahlindustrie nicht durchgeführt wurde. Es besteht somit ein Alleinstellungsmerkmal.

Seitens des Hüttenwerkes A wurde die Kampagne zum Recycling der Gichtgas - Agglomeratsteine als erfolgreich und zielführend bewertet. Das betriebliche Handling und die metallurgische Prozessführung verliefen unproblematisch. Die Zielsetzungen der Eisenrückgewinnung aus den Agglomeratsteinen ohne zusätzlichen Reduktionsmittelbedarf und Reststoffminimierung wurden erreicht. Weitere Kampagnen wurden seitens des Hüttenwerkes ausdrücklich gewünscht. Hinsichtlich einer weiteren Optimierung ist aus metallurgischer Sicht eine Steigerung des Gichtschlammanteils in den Steinen anzustreben und damit das Eisenausbringen zu steigern.

AP8-2b: Lösungsweg - Agglomeratsteine aus Konverterschlamme

Sofern Konverterschlamme in chargierbarer Form vorliegt, kann er als Ersatz für den sonst im Konverterprozess zur Einstellung der Abstichtemperatur eingesetzten Kühleisenschrotts verwendet werden und muss damit nicht deponiert werden. Die Kühlwirkung von Konverterschlamme, der

in einer geeigneten Form eingebracht wird, erzielt im Vergleich zum Kühlschrott eine Kühlwirkung bis 3 : 1 [20].

Es wurde daher der Weg beschritten, Agglomeratsteine aus Konverterschlämme zu erzeugen, die den Anforderungen für den Wiedereinsatz im Konverter genügen.

Mit erfolgreicher Entwicklung einer Rezeptur für die großtechnische Herstellung von Agglomeratsteinen aus Konverterschlämme gemäß Tabelle 6 (siehe AP 5) wurden bisher größere Mengen an Agglomeratsteinen aus Konverterschlämme erzeugt und im Hüttenwerk B als Kühlschrottersatz im Konverter eingesetzt.

AP8-3a: Fazit - Agglomeratsteine aus Konverterschlämme

Von dem Hüttenwerk B liegen keine Informationen über die Einflüsse der chargierten Konverterschlämme - Agglomeratsteine auf die metallurgischen Abläufe und Ergebnisse zur Kühlleistung vor. Da das Hüttenwerk B jedoch diese Agglomeratsteine aus Konverterschlämme wiederholt eingesetzt hat und es auch keine Reklamationen gegeben hat, darf davon ausgegangen werden, dass der Wiedereinsatz weitgehend problemlos abläuft und keine metallurgischen Probleme auftreten.

Es ist daher festzustellen, dass die Erzeugung von Agglomeratsteinen aus Konverterschlämme großtechnisch beherrschbar und der Wiedereinsatz im Konverter als Kühlschrottersatz technisch und metallurgisch problemlos durchführbar ist.

AP9: Statistische Analyse der Auswirkungen von Schwankungen der Eingangsstoffe auf die Prozesse und Optimierungen der Rezepturen (Volmer und FEhS)

AP9-1: Problembeschreibung

Die in den Nassentstaubungsanlagen der Hüttenwerke abgeschiedenen Schlämme weisen naturgemäß eine gewisse analytische Streuung der Inhaltsstoffe auf, die durch Schwankungen der Einsatzstoffe, der Prozessführung aber auch durch die Aufhaltung im Hüttenwerk bedingt sind. Für die Erzeugung von Agglomeratsteinen aus Schlämmen stellen diese analytischen Streuungen ein gewisses Problem dar. Die chemische Analyse der verwendeten Schlämme, Stäube und der Additive sind mit der entsprechenden Bandbreite (Standardabweichung) in Anhang A10, Tabelle 20 aufgeführt.

Anhang A11, Tabelle 21 zeigt die mineralische Zusammensetzung der verwendeten Materialien. Grundsätzlich sind die eisenhaltigen Minerale Spinelle, Hämatit, Wüstit, vereinzelt auch metallisches Eisen die wesentlichen Komponenten. Weiterhin enthalten die Materialien, mit Ausnahme des Walzzunders, Calcit. In den Stäuben und Schlämmen ist Kohlenstoff als Graphit erkennbar, in den Gichtschlämmen mit höheren Kohlenstoffgehalten liegt dieser vermutlich in röntgenamorpher Form vor. Zink ist röntgenographisch nur in den Gichtschlämmen erkennbar und liegt als Oxid (ZnO) oder Sulfid (ZnS) vor.

Wie in der chemischen Analyse variieren auch die Gehalte der mineralischen Bestandteile von Lieferung zu Lieferung in relativ weiten Grenzen.

In Anhang A12, Bild 15 sind exemplarisch Sieblinien für grobe (max) und feine (min) Materialien der Hüttenwerke dargestellt. Es hat sich gezeigt, dass die Korngrößenverteilung der verschiedenen Schlämme und Staube von Lieferung zu Lieferung in weiten Grenzen variiert und die d_{50} -Werte teilweise um eine Zehnerpotenz unterschiedlich ausfallen können.

Zielgerichtet wäre die analytische Beprobung jeder Schlammlieferung (25 t) entweder im versendenden Hüttenwerk oder im ankommenden Betonwerk. Unabhängig davon, dass eine repräsentative Beprobung durch Homogenisierung und Eingrenzung einer Mischprobe zur Laborprobe aufgrund der Materialeigenschaften der Schlämme (Wasseranteil, Zähigkeit) sehr aufwendig ist, ist der Zeit- und Kostenaufwand für die analytischen Bestimmungen sehr hoch.

Das Betonwerk (Volmer) ist nach den Vorgaben der Bezirksregierung Düsseldorf gehalten, die Verarbeitung von Schlämmen zeitnah (nach Anlieferung) vorzunehmen. Diese unabdingbare Forderung lässt keinen Spielraum für das Abwarten auf die chemischen Analyseergebnisse jeder Schlammlieferung zu. Grundsätzlich werden aber vom Betonwerk in gewissen Zeitabständen analytische Untersuchungen der Schlammlieferungen, wie auch von der Bezirksregierung gefordert, vorgenommen.

AP9-2: Lösungsweg

Zur Bewertung der analytischen Streuung von Gichtschlamm und Konverterstaub wurden zusätzlich zu der Beprobung und chemischen Analyse der FEhS (Anhang A10, Tabelle 20) mit Unterstützung des Hüttenwerks A Analyseergebnisse als Monatsmittelwerte für eine statistische Auswertung genutzt. Für Gichtschlamm liegen 41 Monatsmittelwerte, für Konverterstaub 10 Monatsmittelwerte vor. Für die Beurteilung der Streubreite wurden die Daten für den Gesamteisengehalt (Fe_{ges}), für den freien Kohlenstoff (C frei), für die Schlackenkomponenten Kalk und Magnesiumoxid ($CaO + MgO$) und für Zink (Zn aus ZnO) ausgewertet. Die Anteil dieser Komponenten an der Gesamtmischung beträgt beim Gichtschlamm ca. 88% und beim Konverterstaub ca. 92% (bezogen auf die Oxidstufen der Elemente).

Anhang A13, Bild 16 zeigt die Häufigkeitsverteilung der wesentlichen im Gichtschlamm enthaltenen Elemente. Erwartungsgemäß sind die Streuungen der Analysenwerte relativ hoch, die Standardabweichungen σ liegen in Größenordnungen zwischen 15 und 35% von den Mittelwerten \bar{x} . Die geringsten Streuungen weisen der freie Kohlenstoffgehalt ($\sigma = 12\%$ von \bar{x}) und der Tonerdegehalt ($\sigma = 12\%$ von \bar{x}) auf. Die höchsten Streuungen liegen bei dem Kieselsäuregehalt ($\sigma = 35\%$ von \bar{x}) und dem Zinkgehalt ($\sigma = 33\%$ von \bar{x}) vor. Die Streuungen beim Gesamteisengehalt liegt ebenso wie bei den Werten der Schlackenbildener Kalk und Magnesiumoxid bei $\sigma = 22\%$ von \bar{x} .

Anhang A14, Bild 17 zeigt die Häufigkeitsverteilung der wesentlichen im Konverterstaub enthaltenen Elemente. Im Vergleich zu den Analysenwerten des Gichtschlammes sind die Streuungen der wesentlichen Elemente des Konverterstaubes deutlich geringer, die Standardabweichungen σ liegen mit Ausnahme der naturgemäß geringen freien Kohlenstoffgehalte (oxidierende Bedingung bei der Konverterstahlerzeugung) in der Größenordnungen 3,5 bis 12 % von den Mittelwerten \bar{x} . Die Streuungen bei den Schlackenbildnern ($CaO + MgO$) und beim Zink betragen $\sigma = 12\%$ von \bar{x} .

AP 9-3: Fazit

Die Streuungen der Analysenwerte beim Gichtschlamm und beim Konverterstaub machen deutlich, dass es nicht sinnvoll aber auch nicht möglich ist, für jede angelieferte Charge Schlamm und Staub gemäß der analytischen Zusammensetzung variierende Agglomeratstein – Rezepturen zu entwickeln. Es war daher Zielsetzung, eine Rezeptur zu erarbeiten, zu erproben und letztendlich industriell umzusetzen, die gegenüber den analytischen Streuungen der Inhaltsstoffe „robust“ ist und die Zielparameter für die Agglomeratsteine erfüllt. Diese Rezeptur ist in AP5 dargelegt.

Die durchgeführten Versuche haben gezeigt, dass auch diese robuste Rezeptur dann an ihre Grenzen stößt, wenn die Abweichungen besonders des Elementes Zink deutlich vom Mittelwert abweichen. Deshalb kann es durchaus passieren, dass besonders mit einer solchen Charge Schlamm die Zielspezifikation der Agglomeratsteine nicht erreicht wird und die Produktion aus dieser Charge verworfen werden muss.

Zusätzliche AP: Einsatz eines Eirich Mixers zur Homogenisierung von Agglomeratstein – Mischungen

Die Produktionslinien der Firma Volmer arbeiten mit Planeten - Gegenstrom - Mixern. In jüngster Zeit ist eine neuartige Generation von Intensivmischern entwickelt worden, die bei der Verarbeitung von komplexen Mischungen deutliche Vorteile gegenüber den Planeten - Gegenstrom - Mixern zeigen. Aufgrund eines hohen Energieeinbringens, der Entkopplung von Mischvorgang und Mischguttransport wird (nach Herstellerangaben) ein vollständiger Aufschluss von Agglomeraten erreicht.

Es wurde daher von der Firma Volmer ein Intensivmischer (Fa. Eirich) angemietet (Anhang A15, Bild 18 und 19), um zu prüfen, ob diese Mischtechnik aufgrund des erhöhten Energieeintrags eine verbesserte Homogenisierung des Mischgutes, eine Vergleichmäßigung und frühe Freisetzung des „Clusterwassers“ und damit beim Verpressen eine verbesserte Festigkeiten der Agglomeratsteine erreicht werden kann.

Als Ergebnis ist festzuhalten, der Intensivmischer im Vergleich zur verfügbaren Technik einige Vorteile aufweist, die gestellten Zielkriterien, insbesondere die angestrebte Druckfestigkeit der Agglomeratsteine, aber nicht sicher erzielt werden konnten. Die Vorteile dieser Mischtechnik gegenüber den beim Unternehmen verwendeten Planeten - Gegenstrom - Mixern rechtfertigen Investitionskosten von 600 – 900 T€ je Mischer verbundene Umstellung derzeit nicht.

Die Ergebnisse zu diesem Arbeitspunkt sind ausführlich in Anhang A15 dargestellt.

Zusätzliche AP: Verfahrensbilanzierung – Ökobilanz

Um nachzuweisen, dass das alternative Verfahren zur industriellen Verfestigung und Formung von Schlämmen aus Nassentstaubungsanlagen aus gesamtökologischer Sicht eindeutig der bisherigen Deponierung vorzuziehen ist wurde in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT und der FEhS eine

„Ökobilanzielle Betrachtung der Herstellung von Agglomeratstein aus Gichtschlamm, Konverterschlämmen und Konverterstäuben der Eisen- und Stahlindustrie“

durchgeführt. Die Studie ist als Anlage A16 dem Bericht beigelegt.

3.2 Diskussion der Ergebnisse insbesondere in Hinblick auf die ursprüngliche Zielsetzung

Ziel des vorliegenden Projekts mit dem Kurztitel „SCHLAGGO - industrielle Verfahrensentwicklung“ war es, ein industrielles und umweltschonendes Verfahren zum Verpressen und zum Verfestigen von Konverter- und Gichtgasschlamm aus diesen Nassentstaubungsanlagen der Hüttenwerke zu entwickeln, mit dem ein betriebliches Recycling dieser Schlämme möglich wird. Verpresste und formstabile Schlämme aus Nassentstaubungsanlagen sollten wieder in die entsprechenden Prozessstufen der Eisen- und Stahlindustrie, aus denen sie stammen, eingesetzt werden.

Zur Erreichung des Projektziels war es erforderlich im Vorfeld der Erzeugung von zementgebundenen Agglomeratsteinen aus Schlamm umfangreiche Untersuchungen an den Ausgangsstoffen Konverterschamm und Gichtschamm vorzunehmen, Maßnahmen zur Verbesserung des Wasserhaushalts der Mischungen als auch Anlagen bzw. verfahrenstechnische Maßnahmen zu erproben bzw. umzusetzen.

Bezüglich der Optimierung des Wasserhaushalts erwies sich das Zumischen von Branntkalk als nicht praktikabel. Eine thermische Trocknung mittels Drehrohrofen wurde nicht umgesetzt, da dies aufgrund des Energiebedarfs den Anspruch an eine umweltschonende Verfahrensweise widersprochen hätte. Auch die angestrebten Untersuchungen zur Reduzierung der Zinkgehalte in den Schlamm nach einem Pilotverfahren der Fa. Paul Wurth wurden, neben wirtschaftlichen Gründen, aufgrund des Energiebedarfs als auch der erforderlichen Menge an Hilfsstoffen bzw. der aufzubereitenden Restwässer als nicht umweltschonend ausgeklammert.

Bezüglich der Anlagen bzw. verfahrenstechnischen Maßnahmen erwies sich der Einsatz eines hochwertigen Planeten-Gegenstrom-Mischers als nicht zielführend. Andere, eher kleinskalige Maßnahmen führten hingegen zu erkennbaren Verbesserungen im betrieblichen Alltag, konnten jedoch keinen Durchbruch hinsichtlich der angestrebten Zielkriterien (Druck- bzw. Sturzfestigkeit) für die Agglomeratsteine erbringen.

Maßgeblich für den industriellen Erfolg des Projekts war die umfangreiche Erprobung und Entwicklung verschiedenster Rezepturen in zahlreichen Versuchsserien bei der Herstellung von Agglomeratsteinen aus Schlamm auf der optimierten, betrieblich verfügbaren Anlage.

Mit einer Rezeptur bestehend aus Konverterschamm und Walzzunder unter Zusatz von Portlandzement wurden erstmalig industriell formstabile Agglomeratsteine erzeugt, die den Zielkriterien Kaltdruckfestigkeit und Sturzfestigkeit genügen. Die Agglomeratsteine werden im LD - Konverter vor und nach Blasende eingesetzt und substituieren den Einsatz von teurem Kühlschrott. Mit dieser Mischungszusammensetzung ist eine kostengünstige Erzeugung von Agglomeratsteinen aus Konverterschamm gegeben. Rückmeldungen von dem Hüttenwerk über die metallurgische Bewertung der Substitution von Kühlschrott durch Agglomeratsteine aus Konverterschamm sind nicht verfügbar.

Da das Hüttenwerk im Rahmen des Projektes jedoch periodisch größere Mengen dieser Agglomeratsteine aus Konverterschlamms abgenommen und eingesetzt hat und auch keine Reklamationen erfolgten, ist davon auszugehen, dass der Wiedereinsatz weitgehend problemlos erfolgt und keine metallurgischen Probleme auftreten. Anfang 2019 ist dieser Agglomeratsteintyp bei Volmer Betonwerk in das Produktionsprogramm aufgenommen worden.

Es ist daher festzustellen, dass die Erzeugung von Agglomeratsteinen aus Konverterschlamms erstmals großtechnisch beherrschbar und der Wiedereinsatz im LD-Konverter als Kühlschrottersatz technisch und metallurgisch problemlos durchführbar war.

Mit einer Rezeptur bestehend aus einer Gichtschlamm-Konverterstaub-Grundmischung, abgeseihten Schmelzkammergranulates und Zusatz von Portlandzement wurden erstmals formstabile Agglomeratsteine erzeugt, die den Zielkriterien Kaltdruckfestigkeit, Heißdruckfestigkeit, Sturzfestigkeit und dem Druckerweichungsverhalten genügen. Mit der Mischungszusammensetzung ist eine kostengünstige Erzeugung von Agglomeratsteinen aus Gichtschlamms gegeben. Die Ökobilanz ist hinsichtlich Treibhausgaseinsparungen und auch bezüglich der Ressourceneinsparung gegenüber der Verwendung von Eisenerz positiv.

Es wurden ca. 800 t dieser Agglomeratsteine im Schachtofen eines Hüttenwerks eingesetzt. Dabei wurden keine metallurgischen Auffälligkeiten beobachtet, Ofengang, Reduktionsmittelbedarf, Roheisenqualität, und feuerfester Verschleiß wiesen gegenüber dem Normalbetrieb keine erwähnenswerten Veränderungen auf.

Das an dem 800 t Versuch beteiligte Hüttenwerk hat ausdrücklich einen weiteren Einsatz von Agglomeratsteinen aus Gichtschlamms gewünscht und zugesagt.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die bei Antragstellung gestellten Ziele erreicht worden sind.

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

Mit der hier entwickelten Technologie ist es erstmalig gelungen, zuverlässig und reproduzierbar zementgebundene Agglomeratsteine aus den schwer handhabbaren Materialien Konverter- und Gichtgasschlamm herzustellen. Der Stand der Technik (Steinpresse, Bindemittel Portlandzement) wurde durch die erarbeitete Vorgehensweise und die entwickelten Rezepturen signifikant erweitert, ohne dass ökonomisch aufwendige Investitionen in Anlagentechnik, Infrastruktur etc. notwendig sind.

Den Erzeugern von Konverter- bzw. Gichtgasschlamm stehen anhand der vorliegenden Untersuchung weitere Handlungsoptionen offen, gegenüber der bislang üblichen Praxis der Deposition oder der Fremdagabe an spezialisierte Aufbereiter.

Das Recycling dieser Schlämme in den Anlagen der Hüttenwerke ist aus ökologischer Sicht in mehrfacher Hinsicht vorteilhaft, da damit einerseits eine deutliche Einsparung wertvoller Res-

sourcen an Eisenerzen und Kohlenstoff erzielt wird und andererseits Deponieraum eingespart wird. Bezüglich der ökologischen Aufwendungen des entwickelten Prozesses selbst ist festzustellen, dass die Ökobilanz der entwickelten Rezeptur für Agglomeratsteine mit Konverterschlämmschlamm hinsichtlich Treibhausgaseinsparungen und bezüglich der Ressourceneinsparung gegenüber der Verwendung von Kühlschrott gleichwertig ist. Die Ökobilanz der entwickelten Rezeptur für Agglomeratsteine mit Gichtgasschlamm ist hinsichtlich Treibhausgaseinsparungen und bezüglich der Ressourceneinsparung gegenüber der Verwendung Eisenerz positiv.

Die für diese Stoffkreisläufe notwendigen Genehmigungsbescheide liegen der Firma Volmer Betonwerk vor. Damit ist aus ökologischer und ökonomischer Sicht, im Sinne des Kreislaufwirtschaftsgesetzes, ein sinnvolles Recycling von Hüttenschlämmschlamm erreicht worden.

3.4 Darlegung der Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse

Das vorliegende Projekt betrifft insbesondere die integrierten Hüttenwerke als Erzeuger der Schlämmschlamm 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

- 52. Sitzung des Arbeitskreises „Sekundärrohstoffe und Schlackenmetallurgie“ am 11. Mai 2016 im FEhS - Institut, Duisburg – Rheinhausen
- 53. Sitzung des Arbeitskreises „Sekundärrohstoffe und Schlackenmetallurgie“ am 8. November 2016 im FEhS - Institut, Duisburg – Rheinhausen
- 54. Sitzung des Arbeitskreises „Sekundärrohstoffe und Schlackenmetallurgie“ am 8. Mai 2017 im FEhS - Institut, Duisburg – Rheinhausen
- 55. Sitzung des Arbeitskreises „Sekundärrohstoffe und Schlackenmetallurgie“ am 26. Oktober 2016 im FEhS - Institut, Duisburg – Rheinhausen
- 56. Sitzung des Arbeitskreises „Sekundärrohstoffe und Schlackenmetallurgie“ am 7. Mai 2018 im FEhS - Institut, Duisburg – Rheinhausen
- Fachkundelehrgang nach DepV § 4 Nr. 2 „Deponien der Stahlindustrie“ am 12. Juni 2017 in Dillingen, veranstaltet durch das VDEh Stahlinstitut

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

Es ist vorgesehen, in 2019 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).

Dieser Bericht kann über die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (www.dbu.de) bezogen werden.

Fazit

Es ist festzustellen, dass die Erzeugung von Agglomeratsteinen aus Konverterschlammschlamm und Gichtschlamm großtechnisch beherrschbar ist und der Wiedereinsatz im Konverter als Kühlschrottersatz und der Einsatz im Schachtofen als Erzsubstitut technisch und metallurgisch problemlos durchführbar ist. Die Ökobilanz ist bei den Agglomeratsteinen aus Konverterschlammschlamm bzw. aus Gichtschlamm sowohl hinsichtlich der Treibhausgaseinsparungen als auch aus Sicht der Ressourceneinsparung positiv gegenüber dem Einsatz von Primärrohstoffen zu bewerten.

Durch den Wiedereinsatz der Schlämme kann eine weitere Deponierung vermieden werden und damit der Zielsetzung eines Materialkreislaufes Rechnung getragen werden. Grundsätzlich besteht auch die Möglichkeit bereits bestehende Deponien abzubauen und die deponierten Materialien wieder dem Rohstoffkreislauf zuzuführen. Dies würde zu einer deutlichen Steigerung der Umweltrelevanz des Verfahrens beitragen.

Eine Erhöhung des Gichtschlammanteils im Agglomeratstein ist aus Sicht des beteiligten Hüttenwerkes hinsichtlich der Rückgewinnung der Wertinhalte und der Einsparung von Deponieraum wünschenswert.

Literaturverzeichnis

- [1] Gemeinsame Umfrage zur Mengenerfassung von Stäuben, Schlämmen, Walzzunder in der Eisen- und Stahlerzeugung
Fachkundelehrgang "Deponien der Stahlindustrie", Stahlinstitut VDEh in Dillingen, 12. – 13.06.2017
- [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
- [3] Bender, W.; Endemann, G.; Lungen, H. B.; Wuppermann, C.-D.:
Resource efficiency in the steel industry in Germany; StE, 128 [2008), Nr. 11, S. 32/140
- [4] World Steel Association:
Steel Industry By-Products; 2010, Rue Colonel Bourg 120, B-1140 Brussels, Belgium
- [5] DBU – Bibliothek: 37 UMW E 001
- [6] P. Drissen, D. Algermissen:
Report FEhS, Juli 2016 ISSN 0948-4795 23. Jahrgang Nr. 1
- [7] F. Hormes;
Klärschlamm Entsorgung. Drehrohranlagen in der Trocknung und energetischen Nutzung
www.vivis.de/phocadownload
- [8] A.R. Zajtsev, E.I. Rajkh, L.A. Byalyj:
Influence of circulation on factors of blast furnace heat
- [9] O. Rentz, M. Fröhling, F. Nebel, F. Schultmann, Engels, B.:
Simulationsgestützte operative PP zur Optimierung metallurg. Abfallverwertungsprozesse
- [10] Persönliche Mitteilung aus den Hochofenwerken ThyssenKrupp und ArcelorMittal Europe
- [11] The Cupola Furnace, Committee on Metallurgical Fundamentals Jan. 18th, 2008 Küttner
- [12] M. Peters et al: OxiCup Furnace Technology, 2nd International Cupola Conference, Trier 2004
- [13] O. Rentz, T. Spengler, S. Häre, Sieverdingbeck, A.:
Prozessintegrierte Umweltschutzmaßnahmen der Eisen- u. Stahlind. (BMBF), Karlsruhe 1997
- [14] S. Gara, Schrimpf, S.:
Behandlung von Reststoffen und Abfällen in der Eisen- und Stahlindustrie
MONOGRAPHIEN Band 92 M-092, Wien, 1998 - BM für Umwelt, Jugend u. Familie – Austria
- [15] R. Pietruck, J. Janz, E. Unland, G. Ventrella, T. Fray, M. Pacebo, M. Zandi, H. Schmid:
European Commission, Research Fund for Coal and Steel, Alternative carbon sources for sintering of iron ore
- [16] L. Piezanowski et al
Hydrometallurgical process for recycling Fe/C matrix of BF sludge into the steelmaking route
- [17] Paul Wurth, SMS Group: PW recycling process
CIROVALTM BF sludge treatment by hydrometallurgical process, October 2014

- [18] Paul Wurth, SMS Group: CIROVAL™ Treatment of Blast Furnace Sludge
- [19] Lieber, W.:
Einfluss von Zinkoxyd auf das Erstarrungsverhalten von Portlandzement; Zement-Kalk-Gips, Nr3 (1967), S. 91/95
- [20] Vahland, F.-J.: Persönliche Mitteilungen HeidelbergCement
- [21] Erfahrungswerte Volmer Betonwerk
- [22] www.rb-autom.com/rul-test-system
- [23] Persönliche Mitteilung aus dem Hochofenwerk Schwelgern des Hüttenwerkes TKSE
- [24] www.ha-be-hameln.de/produkte_alphabetisch/a/14.htm
- [25] www.deu.sika.com/dms/getdocument.../049_SikaPaver_HC-320_PDB_2013.pdf
- [26] Zementtaschenbuch, Verlag Bau + Technik
- [27] <https://de.wikipedia.org/wiki/Flugasche>
- [28] <https://www.betontechnische-daten.de/.../4-1-steinkohlenfugasche-sfanach-din-en-450...>
- [29] <https://www.steag-powerminerals.com/de/modalcontent/produkte/flugasche/>
- [30] <https://www.win-ev.org/.../Anwendung-Flugasche-als-Betonzusatzstoff-2016-09.pdf>
- [31] <https://www.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/3LiteraturRecherche/.../B3.pdf>
- [32] https://de.wikipedia.org/wiki/Puzzolanische_Reaktion
- [33] Universität der Bundeswehr München, Anorganische Bindemittel und Sonderbetone – Silikastaub.pdf
- [34] www.beton.wiki/index.php?title=Silikastaub
- [36] www.fhwa.dot.gov/publications/research/infrastructure/paveents/pccp/04150/chapt11.cfm
- [35] www.e-periodica.ch/cntmng?pid=cem-001:1995:63::141
- [37] www.das-baulexikon.de/lexikon/Silicastaub.htm
- [38] Goldman, A., Bentur, A:
ACI Materials Journal 86 [5], 1989
- [39] www.win-ev.org/produkte/schmelzkammergranulat/
- [40] www.win-ev.org/.../Produktinformation-Schmelzkammergranulat-2016-09.pdf
- [41] www.steag-powerminerals.com/uploads/pics/Segment_September08_de.pdf

[42] www.win-ev.org/nachhaltigkeit/weitere-nebenprodukte/

[43] www.studylibde.com/doc/2995794/produkte-aus-steinkohlekraftwerken---win

Anhänge

- A1 Tabelle 1: Feuchtegehalt von Gichtschlamm in Abhängigkeit von der Kornfraktion vor und nach Trocknung im Drehrohren
- A2 Bild 3: Probekörper in Langform nach dem Verpressen;
Bild 4: Probekörper in Langform nach dem Verpressen
- A3 Bild 5: Schematische Darstellung des Ciroval -- Verfahrens [18]
- A4 Bild 6: Vergleich der Partikelgröße von Zement, Flugasche und Micro Silica [36]
- A5 Bild 7: Bestimmung der Heißdruckfestigkeit an Agglomeratsteinen
- A6 Bild 8: RuL - Test – Ergebnis an Agglomeratstein nach Rezeptur V BF 30
- A7 Bild 9: Probekörper mit und ohne Keramikugeln (nach RuL – Test)
- A8 Bild 10: Schematische Darstellung der Pressform mit Stempel und Belegbrett
- A9 Bild 11: Standardform mit einem Öffnungswinkel $\alpha \leq 0,5^\circ$
Bild 12: Standardform mit einem Öffnungswinkel von $\alpha = 0,5^\circ$
Bild 13: Standardform mit einem Öffnungswinkel $\alpha = 1,0^\circ$
- A10 Tabelle 20: Chemische Analyse der verwendeten Rohstoffe nach FEhS (MW und SDV der analysierten Proben)
- A11 Tabelle 21: Mineralogische Analyse der verwendeten Rohstoffe nach FEhS
- A12 Bild 15: Korngrößenverteilung diverser bei den Versuchen verwendeten Materialien
- A13 Bild 16: Statistische Verteilung der Analysenwerte von Gichtschlamm nach Angaben von Werk A (41 Monatsmittelwerte)
- A14 Bild 17: Statistische Verteilung der Analysenwerte von Konverterstaub nach Angaben von Werk A (10 Monatsmittelwerte)
- A15 Zusätzliche AP: Einsatz eines Eirich Mischers zur Homogenisierung von Agglomeratstein - Mischungen
- A16 Studie: Ökobilanzielle Betrachtung der Herstellung von Agglomeratstein aus Gichtschlamm, Konverterschlämme und Konverterstäube der Eisen- und Stahlindustrie

Anhang A1

	Gichtschlamm Werk B - P2017-01251, Gesamtfeuchte = 21%						
	Fraktion	mm	> 5	3,15 - 5	1 - 3,15	0,5 - 1	< 0,5
	Anteil der Fraktion	M.-%	61,9	11,6	10,4	9,0	7,3
	Feuchte in Fraktion	M.-%	21,8	21,1	20,8	19,6	16,6
	Anteil an Gesamtfeuchte	M.-%	64,1	11,6	10,2	8,3	5,7
Gichtschlamm Werk B - P2017-01251 nach Trocknung im Drehrohrofen, Gesamtfeuchte = 2,4%							
Fraktion	mm	> 5	3,15 - 5	1 - 3,15	0,5 - 1	< 0,5	
Anteil der Fraktion	M.-%	59,8	11,5	10,7	10,0	8,0	
Feuchte in Fraktion	M.-%	2,3	2,3	2,2	2,3	2,2	
Anteil an Gesamtfeuchte	M.-%	60,8	11,5	10,5	9,8	7,4	

Tabelle 1: Feuchtegehalt von Gichtschlamm in Abhängigkeit von der Kornfraktion vor und nach Trocknung im Drehrohrofen

Anhang A2



Bild 3: Probekörper in Langform nach dem Verpressen

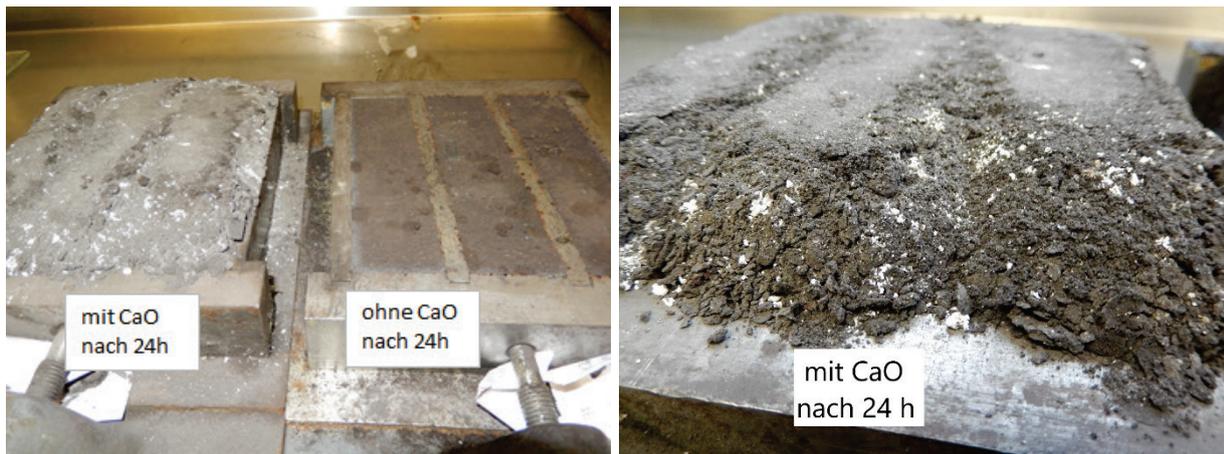


Bild 4: Probekörper in Langform nach dem Verpressen

Anhang A3

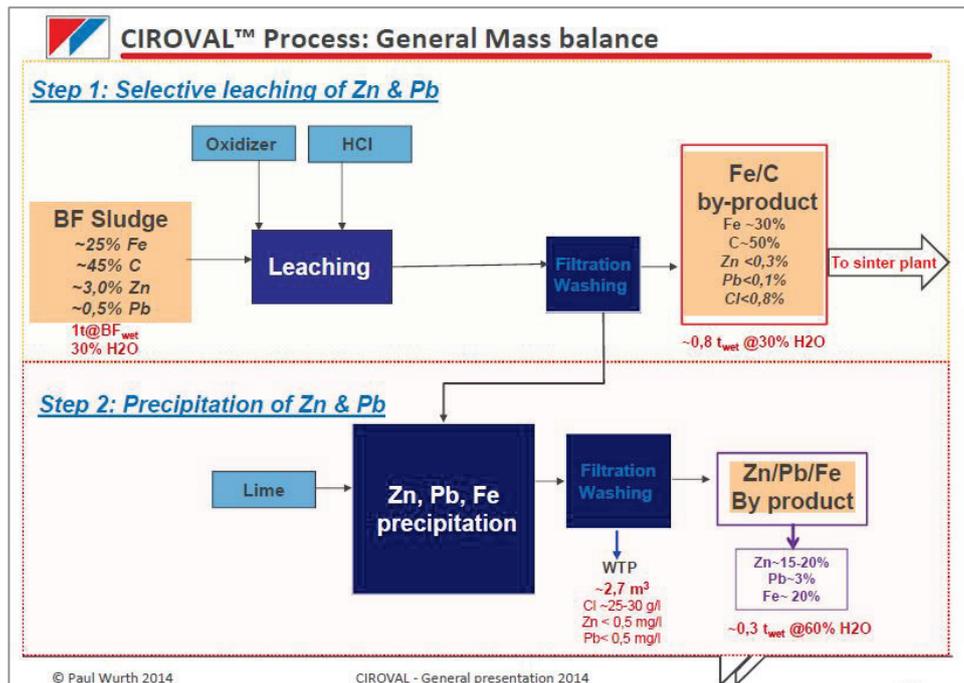


Bild 5: Schematische Darstellung des Ciroval - Verfahrens [18]

Anhang A4

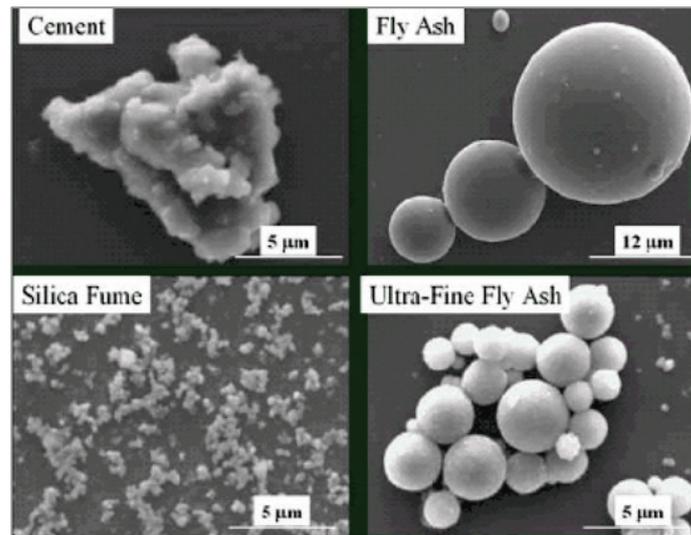
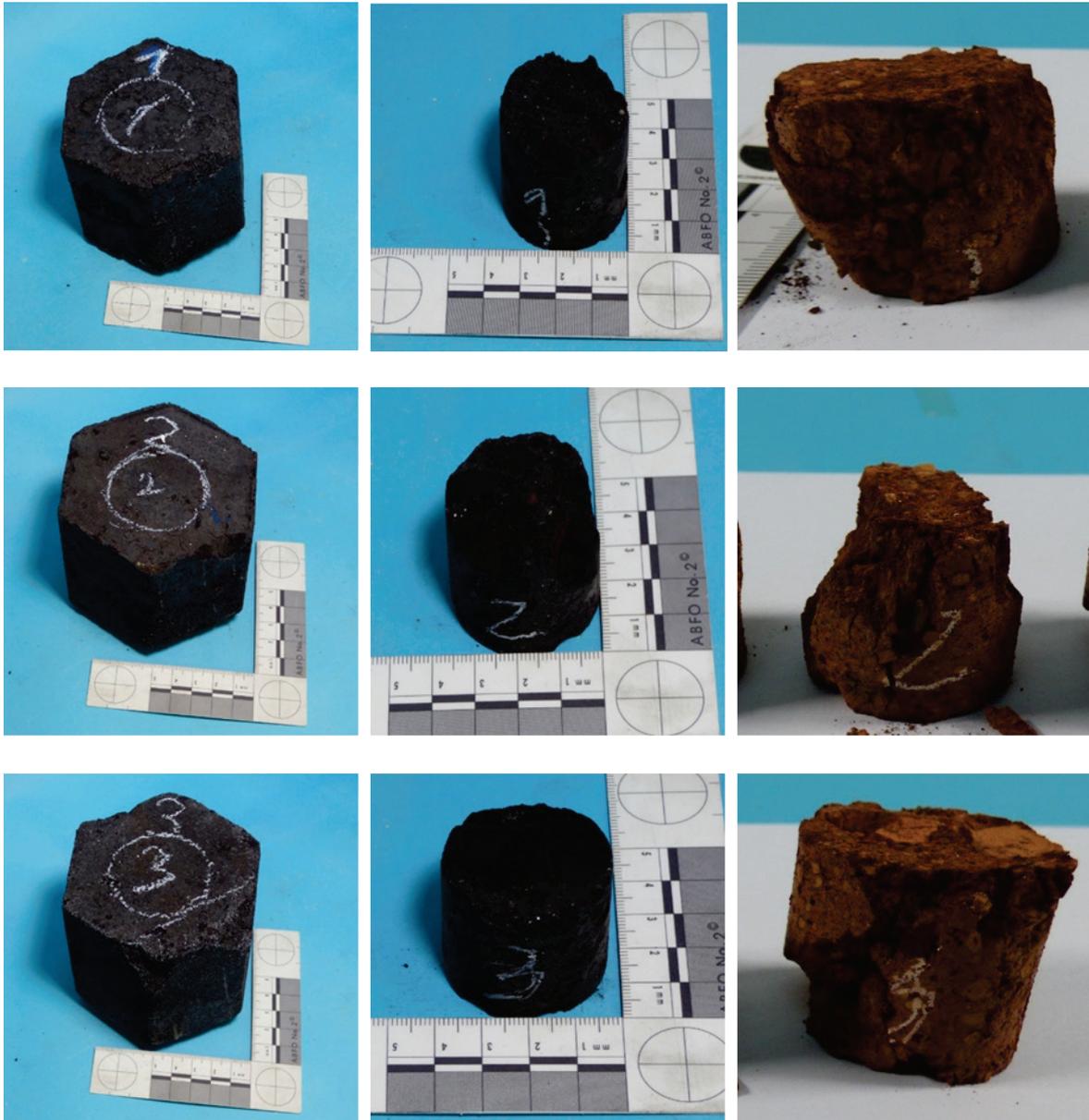


Bild 6: Vergleich der Partikelgröße von Zement, Flugasche und Micro Silica [36]

Anhang A5



Agglomeratstein

Probekörper aus dem
Agglomeratstein

Probekörper nach Versuchsende

Bild7: Bestimmung der Heißdruckfestigkeit an Agglomeratsteinen

Anhang A6

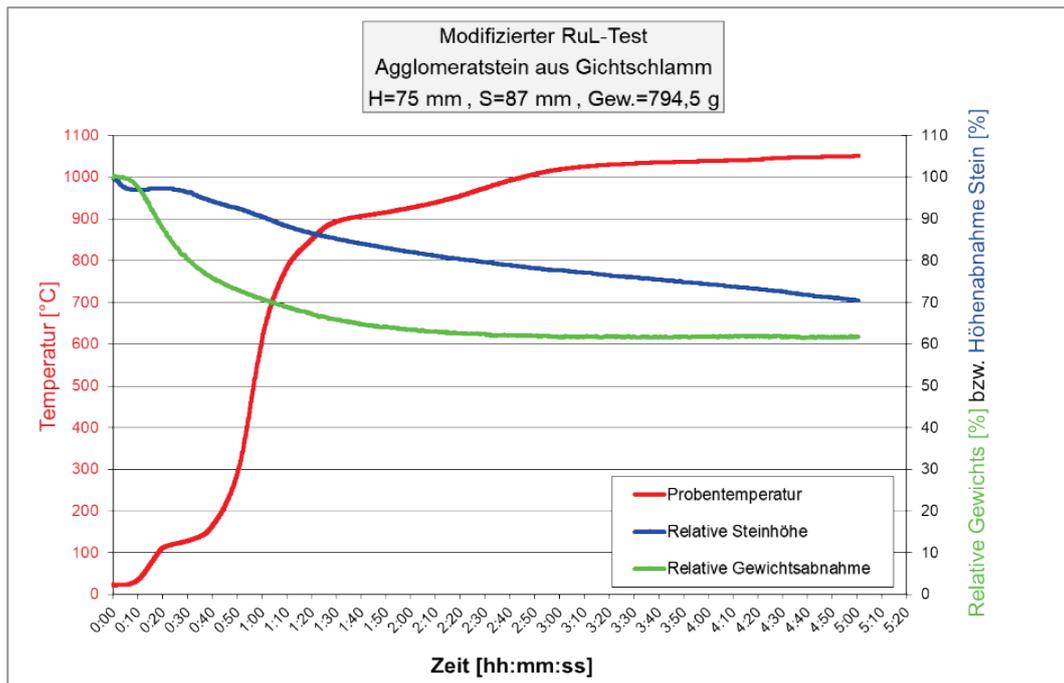


Bild 8: RuL - Test – Ergebnis an Agglomeratstein nach Rezeptur V BF 30

Anhang A7



Bild 9: Probekörper mit und ohne Keramikugeln (nach RuL – Test)

Anhang A8

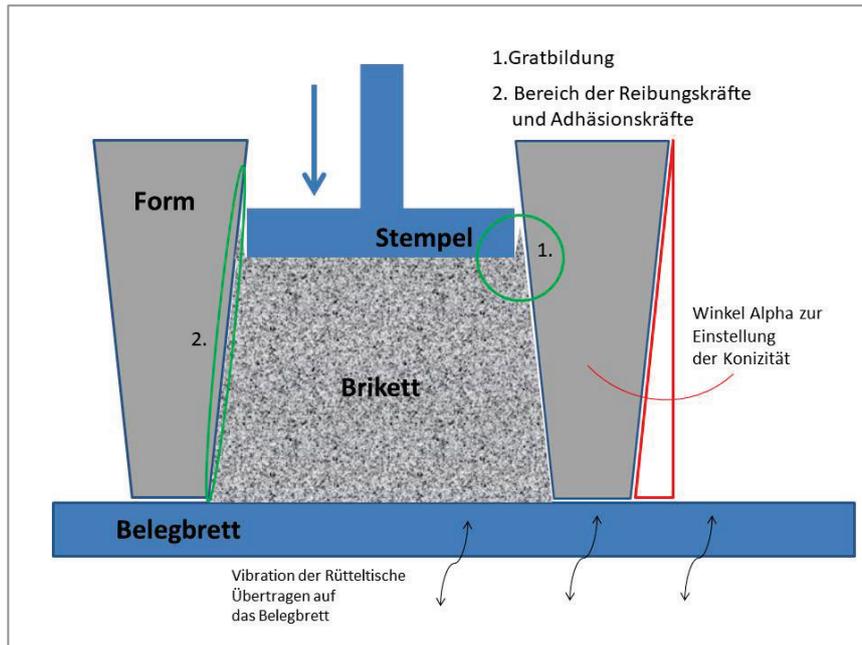


Bild 10: Schematische Darstellung der Pressform mit Stempel und Belegbrett

Anhang A9



Bild 11: Standardform mit einem Öffnungswinkel $\alpha \leq 0,5^\circ$

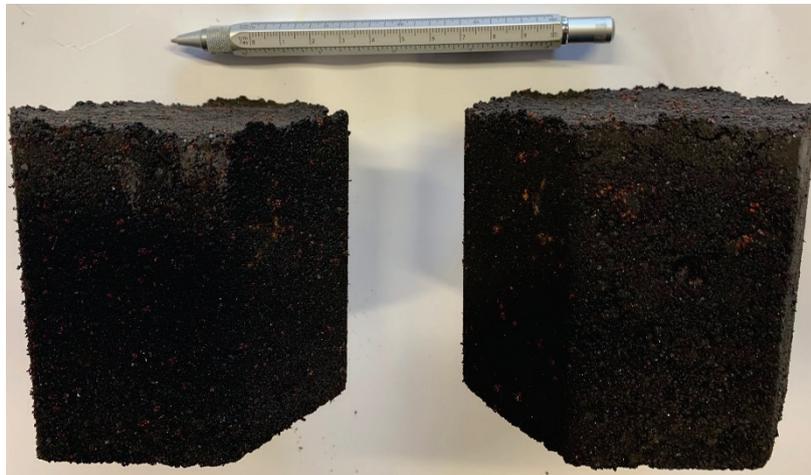


Bild 12: Standardform mit einem Öffnungswinkel von $\alpha = 0,5^\circ$

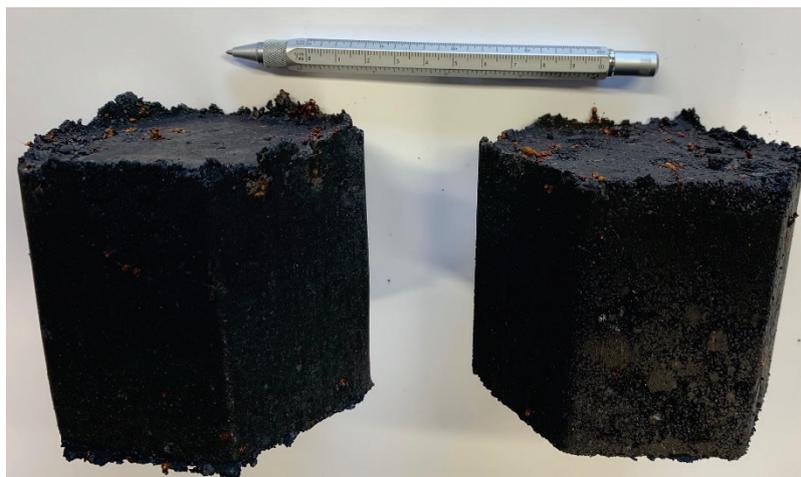


Bild 13: Standardform mit einem Öffnungswinkel $\alpha = 1,0^\circ$

Anhang A10

Komponente (M. - %)	Gi/Ga-Schlamm Hüttenwerk A		Gi/Ga-Schlamm Hüttenwerk B		Ox-Staub Hüttenwerk A		Konverter-Schlamm Hüttenwerk B		RES Hüttenwerk C	
	Mittelwert	SDV	Mittelwert	SDV	Mittelwert	SDV	Mittelwert	SDV	Mittelwert	SDV
Restfeuchte	42,6	12,1	39,4	17,2	9,2	3,3	10,4	6,6		
Fe _{ges.}	15,3	7,0	26,7	2,4	58,9	2,5	47,7	18,2	39,9	8,7
SiO ₂	11,7	7,4	7,1	1,9	1,3	0,2	3,6	0,6	9,8	3,7
Al ₂ O ₃	3,0	1,4	2,6	0,1	0,3	0,1	0,7		5,0	0,8
C _{ges.}	27,2	9,2	27,6	1,4	1,1	0,5	0,8	0,7	2,1	0,1
TIC als CO ₂	42,9	12,8	21,1	5,5	3,7	1,2	3,0	2,7		
C aus CO ₂	11,7	3,5	5,6	1,8	1,0	0,3	0,8	0,7		
C _{elementar}	16,4	3,2	14,8	12,1	0,2	0,3	< 0,1			
C _{organisch}	8,9	10,5	12,5	12,0	0,3		n.b.			
CaO	5,2	1,8	7,4	2,6	6,23	0,25	14,8	10,4	18,6	0,9
MgO	1,4	0,9	1,14	0,27	0,80	0,23	7,66	13,63	7,9	1,9
TiO ₂	0,10	0,05	0,15	0,04	0,02	0,02	0,15	0,04		
K ₂ O	1,2	1,0	0,2	0,05	0,35	0,20	0,05	0,04	0,05	0,02
Na ₂ O	0,63	0,33	0,15	0,07	0,43	0,15	0,05	0,02	0,22	0,06
P	0,08	0,03	0,06	0,02	0,08	0,02	0,12	0,05	0,02	0,02
S _{ges.}	1,4	0,8	1,2	0,1	0,3	0,1	0,5	0,9	2,5	0,4
F	0,12	0,10	0,11	0,05	0,02	0,00	0,01	0,00		
Cl	0,21	0,03	0,06	0,01	0,31	0,11	0,01	0,01		
Zn	4,1	2,4	2,9	0,7	1,2	0,2	0,5	0,6	0,012	0,011
H ₂ O-geb.	6,0	2,2	3,7	0,2	1,6	0,4	2,4	0,5		

Tabelle 20 Chemische Analyse der verwendeten Rohstoffe nach FEHS
(MW und SDV der analysierten Proben)

Anhang A11

Mineral	Formel	GiGa-Schlamm Hüttenwerk A	GiGa-Schlamm Hüttenwerk B	Ox-Staub Hüttenwerk A	Konverter-Schlamm Hüttenwerk B	RES Hüttenwerk C	Walzunder Hüttenwerk A
Quarz	SiO ₂		*				
Graphit	C	*	*	*	*	(x)	
Spinell (Magnetit)	Fe ₃ O ₄	x		x		(x)	(x)
Spinell (Franklinit)	ZnFe ₂ O ₄		(x)				
Hämatit	Fe ₂ O ₃	x	(x)	(x)	(x)		(x)
Akermanit-Gehlenit	Ca ₂ Mg _{0,5} AlSi _{1,5} O ₇					(x)	
Menwinit	Ca ₃ MgSi ₂ O ₈						
Wüstit	FeO _x	*	*	*	(x)		x
Larnit	Ca ₂ SiO ₄				*		
Dicalciumferrit	Ca ₂ Fe ₂ O ₅				(x)		
met. Eisen	Fe	*	*	*	(x)	*	*
Gips	CaSO ₄ x 2H ₂ O	*				(x)	
Zinksulfid	Zn _{0,8} Fe _{0,2} S		?				
Zinkit/Wüstit	Fe _{0,76} Zn _{0,24} O		*				
Freikalk	CaO				(x)		
Portlandit	Ca(OH) ₂			*	x	x	
Calcit	CaCO ₃	(x)	*	*	*	x	
Periklas	MgO					(x)	
Brucit	Mg(OH)2					*	
Sylvit	Na _{0,4} K _{0,6} Cl		*				
Nahcolit	NaHCO ₃		*				
amorphes	-	ja	ja				
		x Hauptbestandteil	(x) Nebenbestandteil		* Spurenbestandteil		

Tabelle 21: Mineralogische Analyse der verwendeten Rohstoffe nach FEHS

Anhang A12

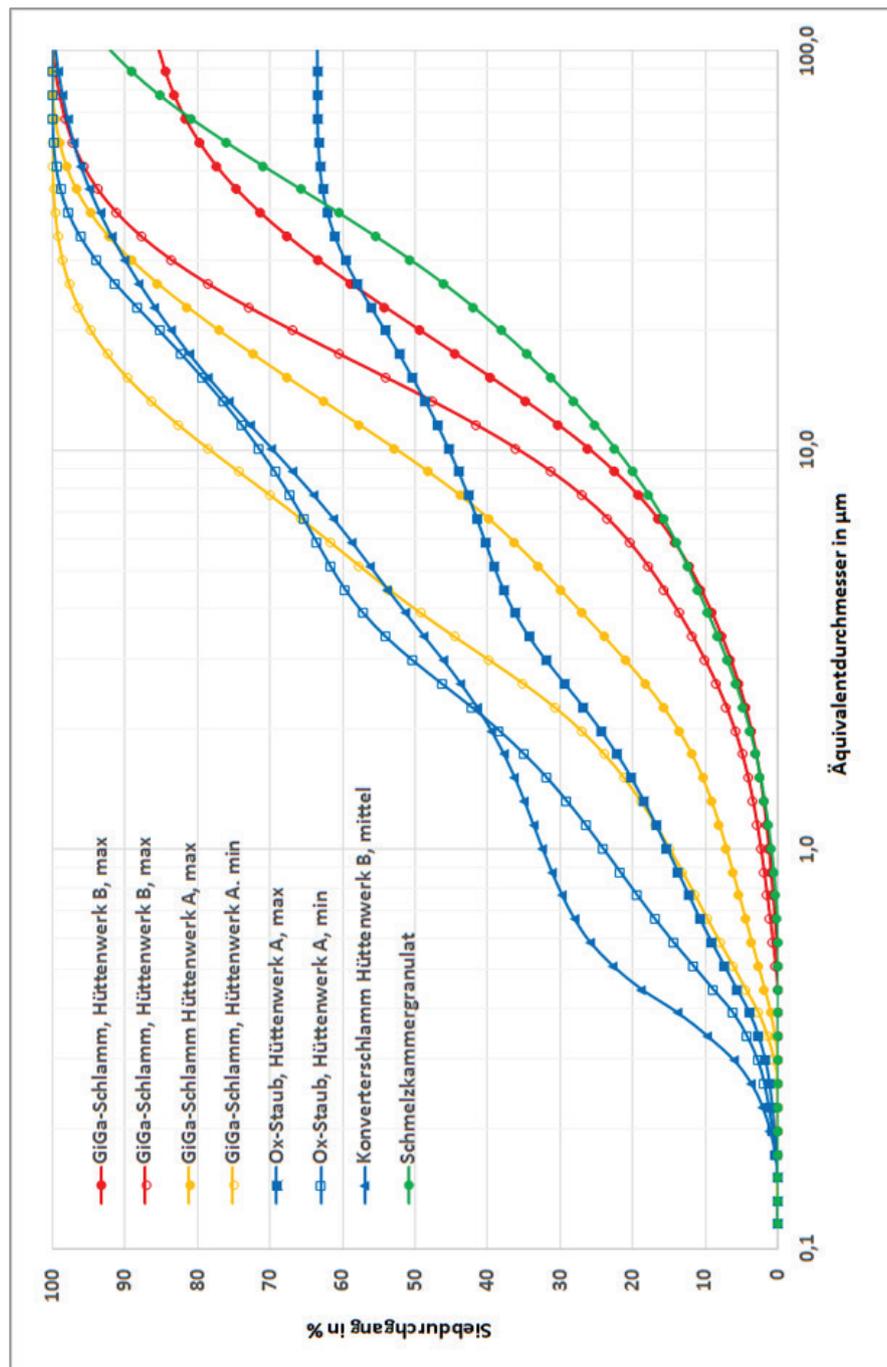


Bild 15: Korngrößenverteilung diverser bei den Versuchen verwendeten Materialien

Anhang A13

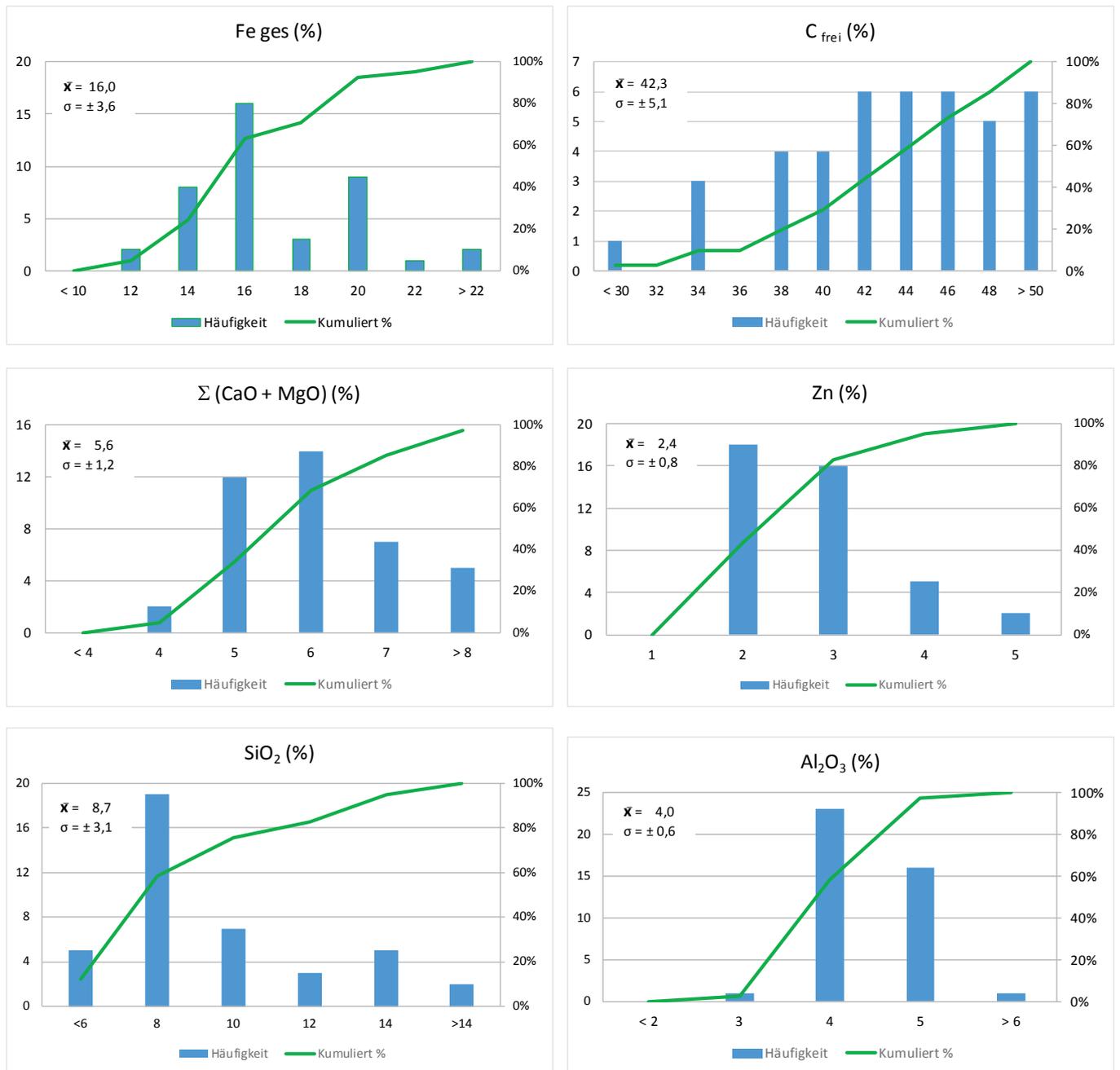


Bild 16: Statistische Verteilung der Analysenwerte von Gichtschlamm nach Angaben von Werk A (41 Monatsmittelwerte)

Anhang A14

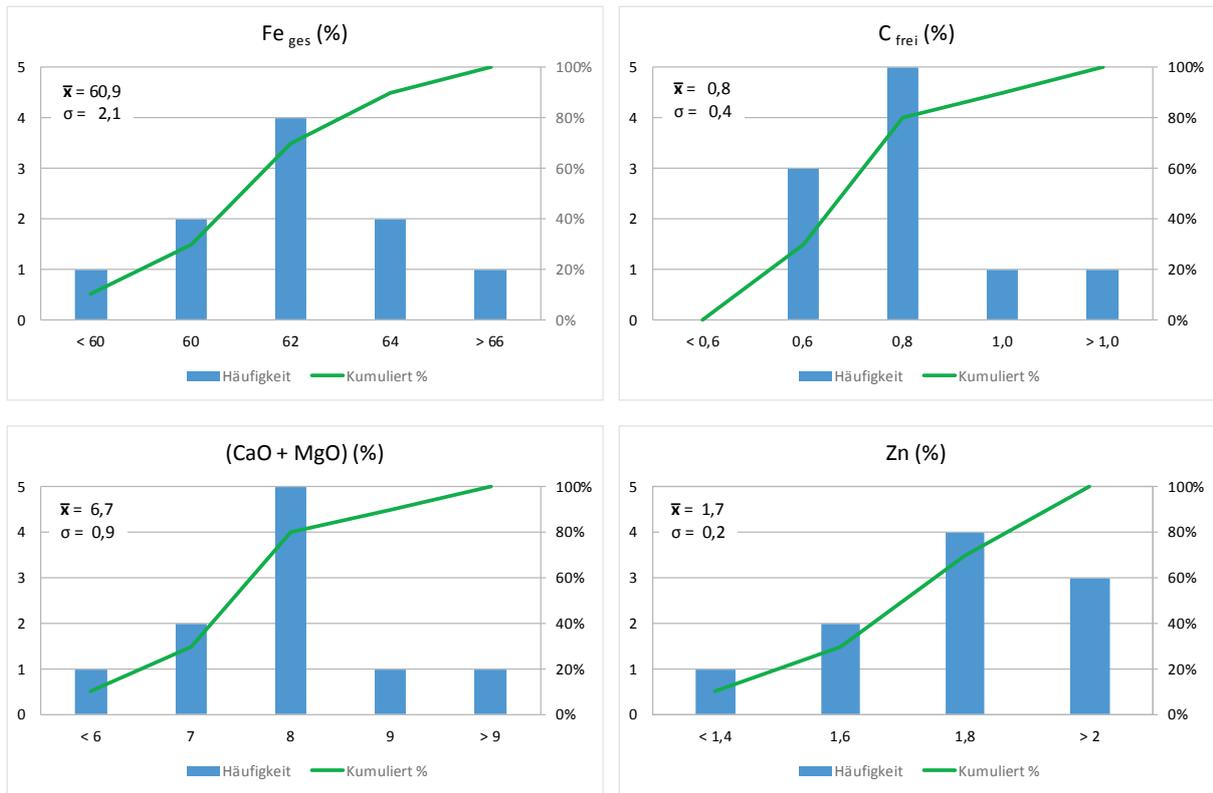


Bild 17: Statistische Verteilung der Analysenwerte von Konverterstaub nach Angaben von Werk A (10 Monatsmittelwerte)

Anhang A15

Einsatz eines Eirich Mixchers zur Homogenisierung von Agglomeratstein – Mischungen

Die Produktionslinien der Firma Volmer arbeiten mit Planeten - Gegenstrom - Mixchern. In jüngster Zeit ist eine neuartige Generation von Intensivmischern entwickelt worden, die bei der Verarbeitung von komplexen Mischungen deutliche Vorteile gegenüber den Planeten - Gegenstrom - Mixchern zeigen. Aufgrund eines hohen Energieeinbringens, der Entkopplung von Mischvorgang und Mischguttransport wird (nach Herstellerangaben) ein vollständiger Aufschluss von Agglomeraten erreicht.

Es wurde daher von der Firma Volmer ein Intensivmischer (Fa. Eirich) angemietet (Bild 18 und 19), um zu prüfen, ob diese Mischtechnik aufgrund des erhöhten Energieeintrags eine verbesserte Homogenisierung des Mischgutes, eine Vergleichmäßigung und frühe Freisetzung des „Clusterwassers“ und damit beim Verpressen eine verbesserte Festigkeiten der Agglomeratsteine erreicht werden kann.



Bild 18: Eirich Versuchsmischer



Bild 19: Mischwerkzeug des Eirich – Mixchers

Es wurden Versuchsmischungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung der Komponenten Gichtschlamm, Konverterstaub und Walzenzunder sowohl im Eirich Mischer als auch im Planeten - Gegenstrom - Mischer erzeugt. Der Anteil Gichtschlamm variierte dabei zwischen 50 % und ca. 78 %. Als Bindemittel wurde ein Portlandzement Typ 1 und beim Einsatz von getrocknetem Gichtschlamm (siehe unten) auch ein Zement von Typ 6 (siehe AP 5) verwendet.

Für jeden Versuch wurde der Mischvorgang in beiden Mischaggregaten solange verändert, bis die zugegebene Wassermenge und die Mischzeit eine erdfeuchte, erfahrungsgemäß gut zu verarbeitende Mischung ergab, die der geforderten Maschinengängigkeit entsprach und zu einem problemlosen Pressvorgang führte. Mit diesen Mischungsrezepturen wurden anschließend größere Mengen an Agglomeratsteinen erzeugt und deren Eigenschaften geprüft. Die bis dahin erzeugten Probenmischungen wurden verworfen und in geringen Mengen anderen unkritischen Verwendungszwecken zugeführt. Tabelle 22 listet die Versuche auf.

Anhang A15

Großtechnische Versuche: Eirich Mischer vs. Planeten - Gegenstrom - Mischer Fa. Volmer														
Nr.	interne Versuchsnummer		V 19	V 19a	V 20	V 20a	V 21	V 21a	V 22	V 22a	V 23	V 23a	V 24	V 24a
		Proben-Nr.	Eirich Mischer	P-G Mischer	Eirich Mischer	P-G Mischer	Eirich Mischer	P-G Mischer	Eirich Mischer	P-G Mischer	Eirich Mischer	P-G Mischer	Eirich Mischer	P-G Mischer
	Gichtschlamm	%	50,0		55,6		77,8		61,1		61,1		72,2	
		Feuchte (%)	47,5		47,5		47,5		13,1		13,1		13,1	
	Konverter - Staub	%	50,0		44,4		22,2		27,8		16,7		5,6	
		Feuchte (%)	9,1		9,1		9,1		3,0		3,0		3,0	
	Walzenzunder	%							11,1		22,2		22,2	
		Feuchte (%)							0,4		0,4		0,4	
Zement on top	Typ		1		1		1		1		1		1	
	Anteil		11,1		11,1		11,1		11,1		11,1		11,1	
	H ₂ O gesamt	l/kg Mischung	0,329	0,341	0,335	0,352	0,396	0,405	0,122	0,137	0,116	0,140	0,130	0,136
Form			stabil	stabil	stabil	stabil	stabil	stabil	stabil	stabil	stabil	stabil	stabil	stabil
opt. Zustand			sehr gut	gut	etwas trocken	leicht porös	sehr gut	gut	gut	gut	gut	gut	etwas trocken	gut
kdf + Rohdichte	kdf 3d	Mpa	4,4	1,8	1,5	0,7	1,1	0,6	1,2	1,0	1,2	0,9	1,7	1,0
	Rohdichte	g/cm ³	2,63	2,11	2,37	1,98	2,59	1,81	2,38	2,01	2,41	2,05	2,41	2,02
	kdf 7d	Mpa	5,0	2,1	3,5	1,2	1,2	0,8	2,5	1,3	3,3	1,3	2,6	1,0
	Rohdichte	g/cm ³	2,44	2,00	2,26	2,01	2,37	1,88	2,31	2,10	2,58	2,18	2,49	2,05
kdf 28d	MPa		4,6	2,6	4,5	1,8	3,2	1,4	4,0	1,7	6,1	2,9	4,6	1,6
	Rohdichte	g/cm ³	2,37	2,11	2,17	2,04	2,33	1,86	2,32	2,10	2,46	2,21	2,44	2,04
Sturzfest. 3m	Ziel	<10mm: 10%	3,4	4,8	2,9	3,7	3,7	6,4	12,5	13,6	1,5	1,9	2,6	3,1
		<1mm: 1%	1,2	1,7	1,8	2,1	2,5	3,1	1,8	2,1	0,4	0,9	0,6	0,4
Chem. Zusammensetzung % (rechnerisch)	Fe gesamt		42,9		41,0		33,2		39,9		40,8		36,9	
	SiO ₂		5,7		5,9		6,9		6,0		5,9		6,4	
	CaO		15,1		15,4		16,4		15,0		14,3		14,8	
	TIC als CO ₂		14,0		15,5		21,7		17,0		17,0		20,1	
	C elementar		0,1		0,1		0,1		0,1		0,1		0,1	
	Zn		2,1		2,2		2,6		2,2		2,0		2,3	

Tabelle 22: Vergleichende Versuche Eirich Mischer vs. Planeten – Gegenstrom – Mischer

Auch im Vergleich der beiden Mischverfahren wurden als Zielspezifikationen der Agglomeratsteine die Rohdichten, die Kaltdruckfestigkeiten nach 3, 7 und 28 Tagen und die Sturzfestigkeit geprüft. Die chemische Zusammensetzung der Agglomeratsteine wurde rechnerisch aus den chemischen Zusammensetzungen der Einzelkomponenten bestimmt. Die in Tabelle 23 ausgewiesenen Werte für Kaltdruckfestigkeit und Rohdichte sind Mittelwerte aus mehreren Einzelwerten (siehe Tabelle 23).

Bei allen Versuchen ergab die optische Beurteilung der erzeugten Agglomeratsteine gute bis sehr gute Steinformen, die durchgängig stabil waren.

Anhang A15

Die Kaltdruckfestigkeit der Agglomeratsteine als primäre Zielspezifikation hebt darauf ab zu erkennen, ob der Stein ausreichend handhabbar und bunkergängig ist, um ihn in einen metallurgischen Prozess einzubringen zu können. Grundsätzlich ist festzustellen, dass die Kaltdruckfestigkeiten der Agglomeratsteine über den Produktionsweg Eirich Mischer im Mittel um ca. 50% und die Rohdichten um ca. 10% höher liegen als die über den Produktionsweg Pflanzen - Gegenstrom – Mischer.

Vergleich Eirich Mischer zu PG - Mischer		V 19 zu V 19a		V 20 zu V 20a		V 21 zu V 21a		V 22 zu V 22a		V 23 zu V 23a		V 24 zu V 24a		Mittelwert %	STABWA
		absolut	%												
kdf 3d	Mpa	2,6	59	0,8	53	0,4	41	0,2	16	0,3	26	0,7	40	39	16
Rohdichte	g/cm ³	0,52	20	0,39	16	0,8	30	0,4	16	0,4	15	0,4	16	19	6
kdf 7d	Mpa	2,8	57	2,3	66	0,4	41	1,2	49	2,0	60	1,5	60	55	9
Rohdichte	g/cm ³	0,44	18	0,25	11	0,4	41	0,2	9	0,4	15	0,4	18	19	11
kdf 28d	Mpa	2,0	43	2,7	61	1,9	58	2,3	56	3,2	52	2,9	64	56	7
Rohdichte	g/cm ³	0,26	11	0,12	6	0,5	20	0,2	9	0,3	10	0,4	16	12	5

Tabelle 23: Vergleich der kdf- und Rohdichtewerte zwischen Eirich- und P-G - Mischer

Anhang A15

Die höheren Rohdichten des Produktionsweges über den Eirich - Mischer sind dadurch zu erklären, dass durch das höhere Energieeinbringen eine bessere Homogenität des Mischgutes und der Feuchte erzielt wird. Eine optimierte Homogenität führt zwangsläufig zu der Verbesserung der Kaltdruckfestigkeiten der Agglomeratsteine, da das Clusterwasser zumindest teilweise aufgeschlossen und Inhomogenitäten und damit Schwachstellen in der Steinmatrix minimiert werden.

Grundsätzlich muss aber festgestellt werden, dass die selbst gesetzte Zielsetzung einer Frühfestigkeit von 5 MPa nach 3 Tagen (3d) nur beim Versuch 19 mit dem Eirich – Mischer erreicht wurde. In allen anderen Serien wurden unabhängig vom Mischertyp nur geringere Frühfestigkeiten erreicht. Es ist allerdings positiv besonders in Hinblick auf die Verwendung im Hüttenwerk zu vermerken, dass die Zielfestigkeiten nach 28 Tagen (28d) beim Versuch 23 und bei den Versuchen 20, 22 und 24 annähernd erreicht wurden. Dies bestätigt die bessere Durchmischung von Schlamm und Staub mit dem Bindemittel Zement beim Einsatz des Eirich - Mixers. Die verzögerte Festigkeitsentwicklung ist auf die Wirkung des Zinks mit $\geq 2\%$ bei der Verwendung von Portlandzement zurückzuführen. Die Versuche mit dem Planeten - Gegenstrom – Mischer ergaben auch bei Prüfung kdf 28d keine zufriedenstellende Steigerung der Festigkeiten.

Die gesamte Wassermenge der Versuchsmischungen wurde aus den über die einzelnen Komponenten eingebrachten Feuchtigkeitswerte und dem im Mischer zugegebenen Wasser berechnet. Die gesamten Wassermenge (H_2O_{gesamt}) der beiden Produktionswegen unterscheidet sich um ca. 7% bei einer Spannbreite von 2 bis 17% (Tabelle 24).

Anhang A15

Vergleich Eirich Mischer zu P-G - Mischer		V 19 zu V 19a		V 20 zu V 20a		V 21 zu V 21a		V 22 zu V 22a		V 23 zu V 23a		V 24 zu V 24a		Mittelwert	STABWA
		absolut	%	absolut	%	absolut	%	absolut	%	absolut	%	absolut	%	%	
ΔH_2O P-G minus Eirich		0,011	3	0,017	5	0,008	2	0,015	11	0,024	17	0,005	4	7	6
	Liter /kg Mischung														

Tabelle 24: Vergleich der Wassermengen der Mischungen zwischen Eirich- und P-G – Mischer

Anhang A15

Erwartungsgemäß ist bei Verarbeitung der Komponenten über den Produktionsweg Eirich Mischer die Wassermenge um ca. 4 – 8 % geringer, da das im Gichtschlamm gebundene Clusterwasser durch das hohe Energieeinbringen bereits im Mischer weitgehend freigesetzt wird und zur Abbindung des Zementes beiträgt. Beim Produktionsweg Planeten – Gegenstrom - Mischer ist dies nicht der Fall. Erfahrungsgemäß wird ein Teil des Clusterwassers während des Einfüllens der Mischung in die Formen durch den verfahrensbedingten Vibrationsvorgang freigesetzt und führt zu dem bekannten Problem des „Klebens“ der Mischung an den Steinformen.

Die Untersuchung der Sturzfestigkeit der Agglomeratsteine aus 3 m Höhe in Anlehnung an den Shatter Test (ISO 3271) mit der Zielspezifikationen „Abgesiebter Steinanteil < 10 mm max. 10 % und < 1 mm max. 1 %“ ergab, dass alle erzeugten Agglomeratsteine den Zielwerten entsprachen. Die Sturzfestigkeit ist neben den kdf - Werten eine wichtige und wesentliche Zielspezifikation, die bei Einhaltung der Vorgaben sicherstellt, dass die Bunker- und Chargierfähigkeit beim Wiedereinsatz im Hüttenwerk gewährleistet ist. Erfahrungsgemäß ist der Einhaltung der Zielwerte bei der Sturzfestigkeit (Materialumschlag, Bunkerfähigkeit) eine zumindest adäquate Wertigkeit im Vergleich zu den kdf – Werten einzuräumen (Druckbelastung Möllersäule).

Es ist zwar hinlänglich bekannt, dass die aus „losen“ Komponenten durch Verdichtung erzeugte Produkte wie feuerfeste Steine oder Mauerwerksteine eine zunehmende Festigkeit mit zunehmender Rohdichte aufweisen, für die aus Schlämmen, metallurgischen Stäuben und Additiven verpresste Agglomeratsteine liegen dazu jedoch noch keine Aussagen vor.

Bild 20 zeigt daher die Abhängigkeit der Kaltdruckfestigkeiten in Abhängigkeit von den Rohdichten der in den Versuchen V19 – 25 (Eirich - Mischer) und den Versuchen V19a – V25a (Planeten - Gegenstrom - Mischer) erzeugten Agglomeratsteinen. Die 3d - kdf Werte sind als blaue, die 7d - kdf Werte als rote und die 28 d - kdf Werte als grüne Diagrammpunkte dargestellt. Grundsätzlich trifft die oben getroffene Aussage auch bei den erzeugten Agglomeratsteinen zu. Lediglich dort, wo die kdf - Werte im Bereich der Ansprechschwelle der Presse liegen (< 1 MPa) ist keine klare Korrelation gegeben. Die Bestimmtheitswerte R^2 der aus den Datenpunkten durchgeführten linearen Regressionsrechnungen zeigen geringe aber auch deutliche Abhängigkeiten auf. (Für Datenpunkte, die keine „positive“ Abhängigkeit der Kaltdruckfestigkeiten von den entsprechenden Rohdichten aufweisen, wurde keine Trendlinie dargestellt.)

Es steht zu vermuten, dass bei beiden Produktionswegen teilweise kein vollständiger Aufschluss der Agglomerat – Klumpen (siehe AP 2) erreicht wurde und damit im Stein weiterhin partielle Inhomogenitäten vorliegen, die zur Verminderung der Rohdichte respektive der Kaltdruckfestig führen. Das kann man belegen, indem man Einzelwerte je Mischung und Prüfermin zeigt und anhand der Streuung zu diesem Schluss kommt.

Anhang A15

Eine Vermeidung von Inhomogenitäten im Agglomeratstein können nur dann vermieden werden, wenn der Schlamm vor dem Einsatz in den Mischer durch geeignete Techniken zu einer feine Fraktion aufbereitet und abgeseibt wird, wobei das Überkorn erneut aufbereitet wird. Diese Technologie steht dem Unternehmen nicht zur Verfügung, die finanziellen Aufwendungen für eine Installation ist von dem Unternehmen und auch für das Produkt Agglomeratstein nicht tragbar.

Anhang A15

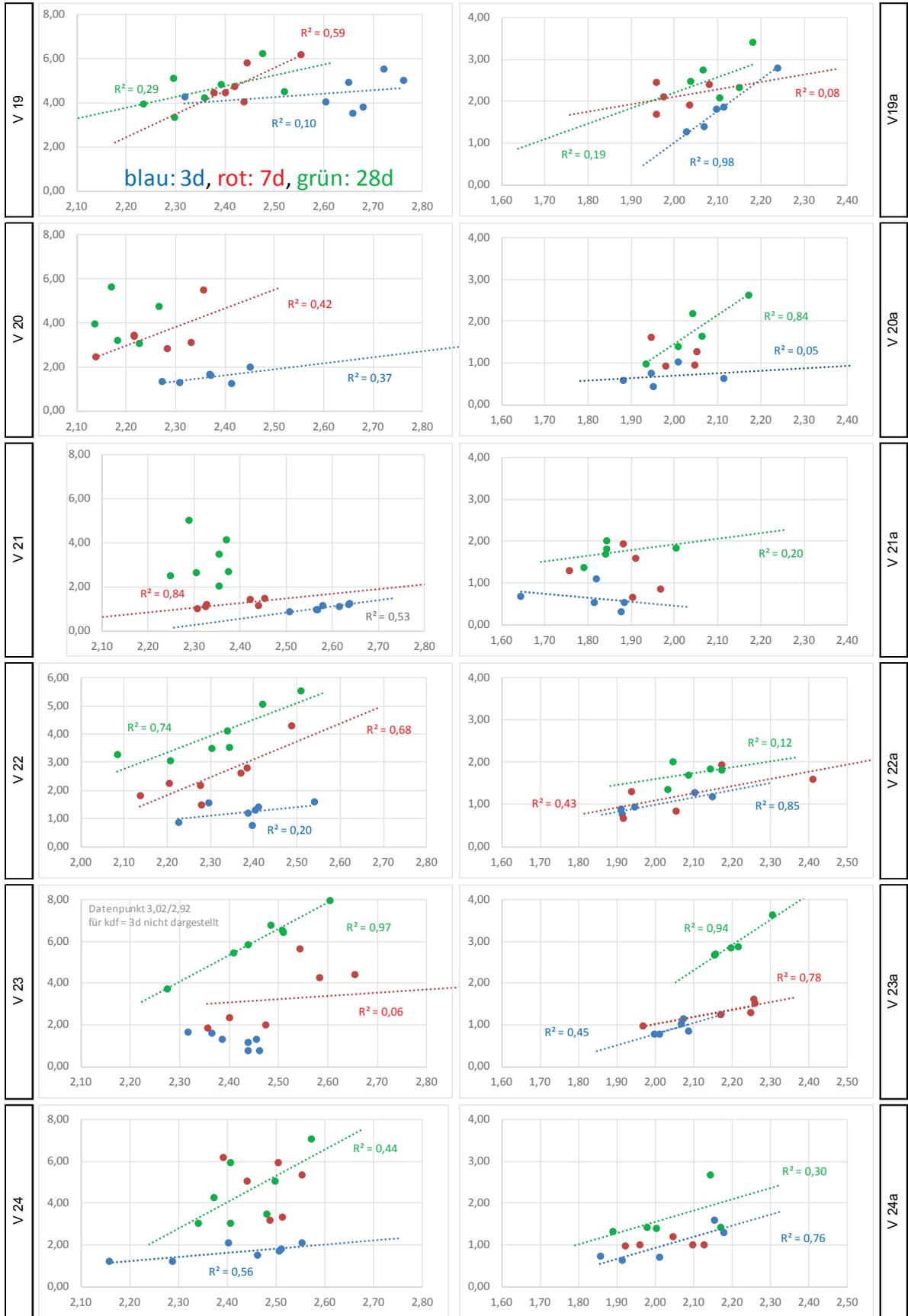


Bild 20: Abhängigkeit der Kaltdruckfestigkeit (y-Achse) von der Rohdichte (x-Achse)

Anhang A15

Neben der Abhängigkeit der Kaltdruckfestigkeit von der Rohdichte wurde auch der Einfluss der in den Mischungen enthaltenen chemischen Komponenten auf die Kaltdruckfestigkeiten untersucht (Bild 21). Dazu wurden die Ergebnisse der Versuche V 19 bis V 24 (Eirich - Mischer - linkes Teilbild) und der Versuche V 19a bis V 24a (Planten – Gegenstrom - Mischer - rechtes Teilbild) zusammengefasst und ausgewertet.

V19 – V24 (Eirich Mischer)

V 19a – V24a (P-G-Mischer)

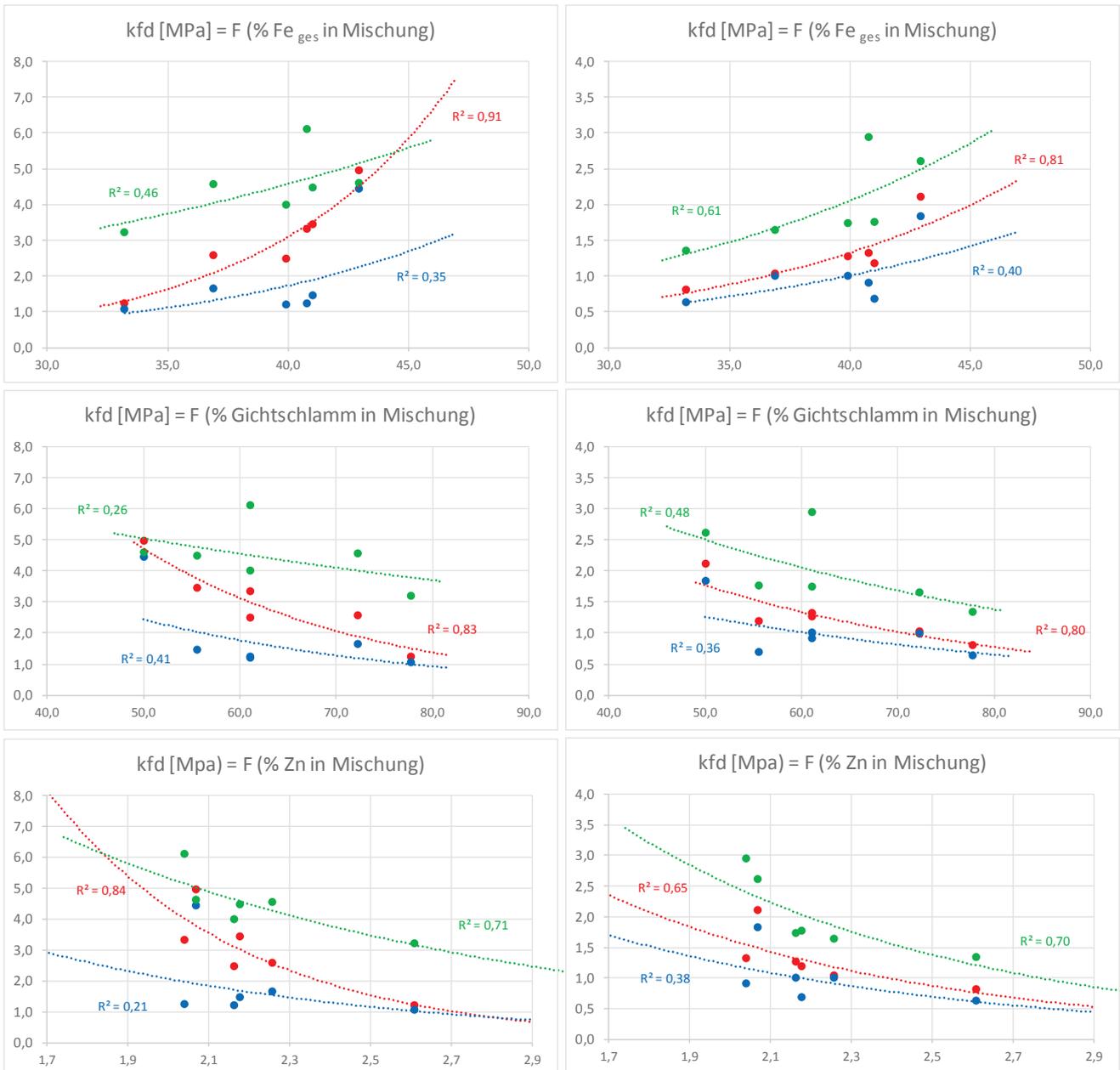


Bild 21: Abhängigkeit der Kaltdruckfestigkeiten von berechneter chemischer Zusammensetzung der Mischungen

Legende: blau = 3d kdf, rot = 7d kdf, grün = 28d kdf)

Anhang A15

Es ist abzulesen, dass die Kaltdruckfestigkeiten der Agglomeratsteine mit zunehmenden Eisengehalt der Mischung zunehmen, die Zunahme ist leicht exponentiell, während die Kaltdruckfestigkeiten mit zunehmenden Gichtschlammanteil abnehmen. Diese Aussage sind konsistent zur Abhängigkeit von den Rohdichten, da Gichtschlamm von den in den Mischungen verarbeiteten Komponenten Konverterstaub und Walzzunder den geringsten Eisengehalt aufweisen. Unter Berücksichtigung des Zielwertes von min. 5 MPa Kaltdruckfestigkeit ist festzustellen, dass der Gichtschlammanteil in den Mischungen 50% nicht überschreiten sollte.

Weiterhin ist zu erkennen mit dem steigenden Zinkgehalt der Mischungen die Kaltdruckfestigkeiten abnehmen. Diese Tendenz ist damit zu erklären, dass Zinkoxyd auf Portlandzement stark abbindeverzögernd [19] wirkt und damit besonders die Frühfestigkeit der zementgebundenen Agglomeratsteine herabgesetzt wird. Da Gichtschlamm den höchsten Zinkgehalt der verwendeten Komponenten in die Mischung einbringt (Tabelle 3), ist diese Aussage ebenfalls mit den Ergebnissen aus dem Vorgängerprojekt „SCHLAGGO“ [5,6] konsistent. Die beschriebenen Aussagen treffen für beide Produktionswege zu.

Des Weiteren wurden auch Versuche mit Gichtschlamm, der zuvor in einem Drehrohrföfen getrocknet wurde durchgeführt (siehe AP2), um den Einfluss von Clusterwasser, das im Gichtschlamm enthalten ist, weitgehend zu eliminieren (Tabelle 26).

Der Vergleich der Versuche V25 und V15 zeigt (gleiche Komponenten und Feuchtigkeiten in der Mischung), dass die Kaltdruckfestigkeiten der Agglomeratsteine beider Produktionswege annähernd übereinstimmen (siehe Tabelle 25). In Gegensatz zu den Versuchen V 19 und V 19 A mit nicht getrocknetem Gichtschlamm (siehe Tabelle 22) und ebenfalls gleicher Zusammensetzung der Komponenten in der Mischung wird mit getrocknetem Gichtschlamm die Zielspezifikation der Kaltdruckfestigkeiten erreicht. Dieses Ergebnis bestätigt eindeutig den negativen Einfluss des Clusterwassers im Gichtschlamm in Hinblick auf die Steifigkeit, besonders beim Planeten – Gegenstrom – Mischer, der nicht die Vorteile des teilweisen Aufschlusses des Clusterwassers durch das erhöhte Energieeinbringen des Eirich - Mixers aufweist.

Um sicherzustellen, dass die Festigkeit der Agglomeratsteine unabhängig von dem Füllvorgang und der Stempelposition der Steinpresse ist, wurden bei den Versuchen V 16 und 17 Agglomeratsteine sowohl vom Belegbrett vorne und hinten geprüft. Es zeigt sich, dass die Kaltdruckfestigkeiten und die Rohdichten nahezu gleich sind, bei V 16 tritt bei dem Wert kdf 28d eine größere Differenz auf (siehe auch Tabelle 26). Dass die Kaltdruckfestigkeiten V17 im Vergleich zu V 16 um ca. 30% niedriger liegen (Rohdichte um ca. 3%) ist dem mit ca. 10 % höherem Feuchtigkeitsgehalt des Gichtschlammes (und damit dem Clusterwasser) geschuldet.

Anhang A15

Um ein Ergebnisse aus den Laborversuchen (Forschungsvorhaben Kurztitel: SCHLAGGO [5, 6]) zu verifizieren, wurde Versuche V 26 mit Zement Typ 1 und Versuch V 27 mit Zement Typ 4 (Tabelle 7) bei sonst gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt. Es zeigt sich deutlich, dass Zement Typ 4 (CSA - Zement) erwartungsgemäß positiv auf die Frühfestigkeit der Steine wirkt, aber auch bei der kdf 28d deutlich bessere Werte aufweist (siehe Tabelle 26). Bei den Versuchen V 26 und V 27 ist zu beachten, dass im Gegensatz zu V 25 – V 17 ein höherer Gichtschlammanteil von 61,1 anstelle von 50 % (+ 22% relativ) in der Mischung verarbeitet wurde. Es muss jedoch deutlich hervorgehoben werden, dass im Vergleich zu Zement Typ 1 der Calcium - Sulfo - Aluminat -Zement einen Kostenfaktor von +4 aufweist und damit für eine großtechnische Produktion von Agglomeratsteinen nicht tragbar ist.

Anhang A15

Großtechnische Versuche: Eirich Mischer vs. Planeten - Gegenstrom - Mischer Fa. Volmer mit getrocknetem Gichtschlamm										
Nr.	interne Versuchsnummer		V 25	V 15	V 16	V 17	V 26	V 27		
		Proben-Nr.	Eirich Mischer	P-G Mischer		P-G Mischer	Eirich Mischer	Eirich Mischer		
	Gichtschlamm	%	50,0	50,0	50,0	50,0	61,1	61,1		
		Feuchte (%)	2,4	2,4	2,4	12,0	2,4	2,4		
	Konverter - Staub	%	50,0	50,0	50,0	50,0	16,7	16,7		
		Feuchte (%)	3,0	3,0	9,1	9,1	3,0	3,0		
	Walzenzunder	%					22,2	22,2		
		Feuchte (%)					0,4	0,4		
Zement on top	Typ		1	1	1	1	1	4		
	Anteil		11,1	11,1	11,1	11,1	11,1	11,1		
	Wasserzusatz	l/Mischung	75	90	140	85	60	63		
	H ₂ O gesamt	l/kg Mischung	0,121	0,127	0,174	0,176	0,096	0,099		
Form			stabil	stabil	stabil	stabil	stabil	stabil		
opt. Zustand			sehr gut	gut	gut	gut	zu trocken	sehr gut		
						Probe v. Brett		Probe v. Brett		
						vorn	hinten	vorn	hinten	
kdf + Rohdichte	kdf3 - HC	Mpa	5,6	5,0	4,5	4,6	3,3	2,6	1,8	3,4
	Rohdichte	g/cm ³	2,41	2,30	2,24	2,26	2,21	2,02	2,48	2,40
	kdf7 - HC	Mpa	5,3	5,6	3,8	3,9	3,0	2,9	3,7	5,3
	Rohdichte	g/cm ³	2,33	2,40	2,22	2,22	2,15	2,17	2,46	2,51
	kdf28 - HC	MPa	8,6	6,4	4,4	5,3	3,6	3,3	5,7	6,6
Rohdichte	g/cm ³	2,48	2,34	2,24	2,21	2,15	2,22	2,50	2,45	
Sturzfall 3m	Ziel	< 10mm: 10%	0,5	0,5					5,0	0,6
		< 1mm: 1%	0,2	0,2					1,4	0,2
Chem. Zusammensetzung % (rechnerisch)	Fe _{gesamt}		42,9						40,8	40,6
	SiO ₂		5,7						8,4	7,2
	CaO		15,1						14,3	11,2
	TIC als CO ₂		14,0						17,0	10,9
	C _{elementar}		0,1						0,1	0,9
	Zn		2,1						2,04	1,96

Tabelle 25: Vergleich der kdf- und Rohdichtewerte zwischen Eirich- Mischer und Planeten – Gegenstrom - Mischer mit getrocknetem Gichtschlamm

Anhang A15

Bei der Bewertung des Wasserzusatzes (l/Mischung) ist zu beachten, dass dieser sich auf die spezifische Mischungsmenge (kg) bezieht, die bei den jeweiligen Versuchen unterschiedlich war. Aufschluss über den Wasserbedarf der Mischungen ergibt sich vielmehr aus dem Wert Gesamtwasser (H_2O_{gesamt} in Liter/kg Mischung).

Ergebnisse kdf im Vergleich der Versuche		V 25 zu V15		V 16 Brett vorne zu Brett hinten		V 17 Brett vorne zu Brett hinten		V16 Brett vorne zu Brett hinten		V 27 (Zement Typ 4) zu V 26 (Zement Typ 1)	
		absolut	%	absolut	%	absolut	%	absolut	%	absolut	%
kdf 3d	Mpa	0,6	11	-0,2	-3	0,7	22	4,5	-3	1,5	45
Rohdichte	g/cm^3	0,11	5	-0,02	-1	0,18	8	-0,02	-1	-0,08	-3
kdf 7d	Mpa	-0,3	-6	-0,1	-1	0,1	4	-0,1	-1	1,6	30
Rohdichte	g/cm^3	-0,07	-3	0,00	0	-0,01	-1	0,00	0	0,05	2
kdf 28d	MPa	2,2	-3	-1,0	-23	0,3	9	-1,0	-23	1,0	15
Rohdichte	g/cm^3	0,15	6	0,03	2	-0,06	-3	0,03	2	-0,06	-2

Tabelle 26: Vergleich der kdf- und Rohdichtewerte zwischen Eirich- und P-G – Mischer beim Einsatz von getrocknetem Gichtschlamm

Als Resümee des zusätzlichen Arbeitspunktes „Einsatz eines Eirich Mixers zur Homogenisierung von Agglomeratstein - Mischungen“ ist festzuhalten:

- Durch ein erhöhtes Energieeinbringen während des Mischvorganges wird das Clusterwasser des Gichtschlammes teilweise, aber nicht vollständig erreicht. Inhomogenitäten in der Mischung werden vermindert.
- Der teilweise Aufschluss des Clusterwassers führt zu verbesserten Rohdichten und Kaltdruckfestigkeiten.
- Mit dem Einsatz von trockenem Gichtschlamm werden die Verarbeitbarkeit der Mischungen und die Kaltdruckfestigkeit verbessert.
- Der Einsatz von Calcium - Sulfo - Aluminat - Zement steigert die Frühfestigkeit der Agglomeratsteine.
- Der Zielwert einer Druckfestigkeit ≥ 6 MPa nach 3 Tagen wird auch mit dem Eirich - Mischer nicht erreicht.

Darüber hinaus muss auch deutlich hervorgehoben werden, dass die Vorteile dieser Mischtechnik gegenüber den beim Unternehmen verwendeten Planeten - Gegenstrom - Mixern eine mit Investitionskosten von 600 – 900 T€ je Mischer verbundene Umstellung derzeit nicht rechtfertigt.

Endbericht

Ökobilanzielle Betrachtung der Herstellung von Agglomeratstein aus Gicht- und Konverterschlämmen der Eisen- und Stahlindustrie

Kurztitel: Ökobilanz SCHLAGGO

Vorgelegt von: Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits-
und Energietechnik UMSICHT
Institutsleiter
Prof. Dr.-Ing. Eckhard Weidner
Osterfelder Straße 3
46047 Oberhausen

Für: Volmer Betonwerk GmbH & Co. KG Duisburg
Herrn Ralf Abel
Sympherstraße 101
47138 Duisburg

Projektteam:

Name	Telefon	E-Mail
Jochen Nühlen M. Sc.*	0208 8598 1370	jochen.nuehlen@umsicht.fraunhofer.de
Nils Thonemann M.A.	0208 8598 1536	nils.thonemann@umsicht.fraunhofer.de
Dr.-Ing. Markus Hiebel	0208 8598 1181	markus.hiebel@umsicht.fraunhofer.de
Dr.-Ing. Daniel Maga	0208 8598 1191	daniel.maga@umsicht.fraunhofer.de

*Projektleitung

Stand der Bearbeitung: 21. März 2019

Inhalt

1	Zusammenfassung	2
2	Aufgabenstellung und Vorgehensweise	3
3	Methodik	4
3.1	Prozessabbildung	6
3.1.1	Szenarien	7
3.2	Funktionelle Einheit	7
3.3	Annahmen	8
3.4	Daten	9
3.4.1	Primärdaten	9
3.4.2	Sekundärdaten	10
4	Ergebnisse	12
4.1	Fall 1 Herstellung Agglomeratstein	12
4.2	Fall 2 Anwendung im Schachtofen	15
4.3	Fall 3 Anwendung im LD-Konverter	19
5	Tabellenverzeichnis	22
6	Bildverzeichnis	22
7	Quellenverzeichnis	23
8	Anhang	24

1 Zusammenfassung

Alle Annahmen zur Bilanzierung sowie die Auswahl der Datensätze in dieser Studie sind **konservativ**. Sie sind so gewählt, dass bei der Wahl zwischen zwei Alternativen immer die schlechtere Option in Anbetracht der Umweltwirkungen für die Produktion des Agglomeratsteins gewählt wurde. Vordergrunddaten zum Prozess wurden dem Fraunhofer-Institut UMSICHT durch den Auftraggeber aus den Arbeiten zum FuE-Projekt »SCHLAGGO I und II« und den am Projekt teilnehmenden Experten bereitgestellt. Wissenschaftliche Literaturrecherchen und Ökobilanzdatenbanken (ecoinvent, Ganzheitliche Bilanzierung [GaBi]) oder Literaturdaten zum Treffen plausibler Annahmen wurden herangezogen. Die in den Ökobilanzdatenbanken genutzten Datensätze sind in Kooperation mit der europäischen und deutschen Stahlindustrie und den Branchenverbänden erstellt und beruhen auf realen Daten und validen Annahmen.

- Der Einsatz des Agglomeratsteins ist im Einsatz im Schachtofen¹ aus Sicht der Treibhausgaseinsparungen als auch aus Sicht der Ressourceneinsparung positiv gegenüber dem Einsatz von Primärrohstoffen zu bewerten.
- Die Produktion des Agglomeratsteins verursacht nach Rezeptur 1-3 141 kg CO₂-äq./t Agglomeratstein bzw. nach Rezeptur 4 74 kg CO₂-äq./t Agglomeratstein. Dabei wird eine Transportdistanz von 12 km vom Recyclingwerk zum Hüttenwerk angenommen.
- Der Agglomeratstein nach Rezeptur 1-3 kann bei einer Verwendung im Schachtofen bis zu einer Distanz von 1 118 km mit einem LKW transportiert werden ohne seine positiven Eigenschaften auf das Klima zu verlieren.
- Die Nutzung des Agglomeratsteins im Schachtofen zieht eine Treibhausgaseinsparung in Höhe von 71 – 106 kg CO₂-äq./t Agglomeratstein je nach Rezeptur und Transportoption nach sich. Insgesamt kann unabhängig von der Herstellungsrezeptur des Agglomeratsteins eine Treibhausgaseinsparung mit der Nutzung im Schachtofen erzielt werden.
- Der Agglomeratstein schont durch die Nutzung im Schachtofen Ressourcen in Höhe von 4,8E-04 – 5,9E-04 kg Sb-äq./t Agglomeratstein. Dies entspricht bei-spielsweise dem Ressourcenverbrauch, der für die Herstellung von ca. 16 – 19,6 t Roheisen anfällt.
- Die Nutzung im LD-Konverter hat je nach angenommener Kühlleistung keine oder negativen Auswirkungen auf die Treibhausgasbilanz und Ressourcenaufwendungen.
- Der Einsatz des Agglomeratsteins führt bei Einsatz im LD-Konverter bei einer angenommenen identischen Kühlleistung von konventionellen Kührschrott zu Treibhausgasbelastungen von -10 – -32 kg CO₂-äq./FE für eine Transportdistanz von 12 bzw. 280 km. Die Nutzung des Agglomeratsteins der Sorte 4 ist somit aus Sicht der Treibhausgasemissionen vergleichbar² mit der Nutzung von konventionellem Kührschrott.

1 Unter dem Begriff sind Öfen wie Hochofen, Kupolöfen und alle weiteren nach dem Schachtofenprinzip funktionierenden Ofentypen zu verstehen.

2 Unter Berücksichtigung der Restunsicherheiten der zur Verfügung stehenden Datenlage

2 Aufgabenstellung und Vorgehensweise

Im Jahr 2016 wurden in Deutschland ca. 1,9 Mio. Tonnen Stube und Schlämme bei der Stahlherstellung erzeugt. Davon werden rund 80 % stofflich genutzt, überwiegend in pyrometallurgischen Verfahren nach entsprechender Aufbereitung. Die restliche Menge wird jedoch ungenutzt auf die Deponie verbracht, wodurch Wertelemente ungenutzt der industriellen Wertschöpfung entzogen werden sowie wertvolle Deponiekapazitat unnötig verloren geht. Für Europa liegen keine Daten vor. In den sieben integrierten Hüttenwerken in Deutschland wurden 2016 rund 258 000 t Gicht- und rund 177 000 t Konverterschlamme erzeugt. Davon wurden 137 000 t Gichtschlamme und 168 000 t Konverterschlamme deponiert. Anhand der Daten zur Rohstahlerzeugung kann grob von 7 bis 8 Mio. t anfallenden Stuben und Schlämmen bei der Stahlherstellung in Europa ausgegangen werden.

Ein durch die Volmer Betonwerk GmbH & Co. KG Duisburg koordiniertes Forschungskonsortium entwickelt in dem DBU-geförderten Projekt »SCHLAGGO II« ein Verfahren, um aus den genannten wertmetallhaltigen Stube und Schlämme der Eisen- und Stahlindustrie (insbesondere Konverter- und Gichtschlamme) Agglomeratsteine herzustellen. Diese können als Sekundärrohstoff erneut in der Eisen- und Stahlerzeugung eingesetzt werden. Der zu entwickelnde Agglomeratstein kann in integrierten Hüttenwerken die Primärrohstoffe Erz, Kohle und Kalk im Schachtofen und den Sekundärrohstoff Kuhlschrott³ im LD-Konverter ersetzen.

Ziel dieses Projekts ist die Ausweisung der Wirkungskategorie des Treibhausgaspotentials in CO₂-aquivalenten⁴ sowie der Wirkungskategorie des abiotischen Ressourceneinsatzes (in Antimon (Sb)-aquivalenten⁵), die durch das Recycling der entsprechenden Konverter- und Gichtschlamme eingespart werden können (Ersatz von Eisenerz und Kühlschrott). Der abiotische Ressourcenverbrauch umfasst alle natürlichen Ressourcen der unbelebten Natur (inkl. der fossilen Energieträger) wie metallhaltige Erze, Erdöl und mineralische Rohstoffe. Diese Auswertegröße enthält sowohl eine Bewertung der Verfügbarkeit natürlicher Elemente allgemein, als auch der Verfügbarkeit fossiler Energieträger.

3 Unter dem Begriff wird in dieser Studie Schredder-Schrott der Sorte 4 verstanden.

4 Masseneinheit zur Vereinheitlichung der Klimawirkung unterschiedlicher Treibhausgase.

5 Die Wirkungskategorie beschreibt die Reduktion des globalen Bestandes an nicht erneuerbaren Rohstoffen. Antimon ist dabei – analog zu CO₂ im Bereich der Treibhausgase – die in der Ökobilanzierung gebräuchliche und standardisierte Bezugsgröße. Weiterführende Informationen sind in [van Oers-2016] nachzulesen.

3 Methodik

Fraunhofer UMSICHT führt im Rahmen dieser Studie eine Ökobilanzierung der im Projekt SCHLAGGO hergestellten Agglomeratsteine durch. Die ökobilanzielle Bewertung ist angelehnt an die Ökobilanz-Normen ISO 14040/14044.

Mit der Ausweisung der Treibhausgasemissionen wird die Herstellung eines Agglomeratsteins aus Sekundärrohstoffen der Eisen- und Stahlindustrie (Stäube und Schlämme) mit der konventionellen Herstellung eines Produkts (z. B. Pellets, Sinter) bzw. Gewinnung eines Primärrohstoffs (z. B. Feinerz, Stückerz) aus primären Lagerstätten (Eisenerz) verglichen. Unter Primärprozess wird in der hier vorliegenden Methodik der Prozess verstanden, in dem das ungebrochene Eisenerz in einen chargierfähigen Rohstoff überführt wird und dem Verhüttungsprozess zugeführt werden kann. Dies schließt alle dazu notwendigen logistischen Prozesse der Roherzeugung und Bereitstellung ein.

Der Sekundärprozess beschreibt die Herstellung des Agglomeratsteins aus sonst zu deponierenden Reststoffen der Eisen- und Stahlerzeugung (Stäube und Schlämme) inkl. aller dazugehöriger Logistikprozesse sowie eingesetzter Roh-, Hilfs- und Betriebsstoffe. Primär- und Sekundärprozess werden für die Bilanzierung miteinander verglichen.

Informationen zum Primärprozess wurden aus Ökobilanzdatenbanken entnommen, bei Bedarf durch weiterführende Literaturangaben erweitert und mit spezifischem Fachwissen des Auftraggebers ergänzt, um eine realistische Abbildung zu gewährleisten.

Die Daten zu den Aufbereitungs- und Verwertungsprozessen wurden Fraunhofer UMSICHT hauptsächlich durch den Auftraggeber zur Verfügung gestellt. Sie sind unternehmensspezifischer Art, bilden dafür die Sekundärprozesse aber in der Form ab, wie sie real ablaufen. Zur Berechnung der Treibhausgaseinsparungen wurden folgende Daten verwendet:

- Sammlungs- und Aufbereitungs- und Prozessparameter: hier Energie und Materialaufwand sowie Einsatz von Roh-, Hilfs- und Betriebsstoffen sowie Informationen zu entsorgenden Störstoffanteile, Produktions-/ Verarbeitungsrückständen
- Transportprozesse: hier Transportdistanzen und Verkehrsträger)

Fehlende Daten wurden in Abstimmung mit dem Auftraggeber durch Fraunhofer UMSICHT auf Basis wissenschaftlicher Literaturquellen oder ökobilanzieller Datenbanken ergänzt. Nachfolgend ist der generalisierte Workflow dargestellt.

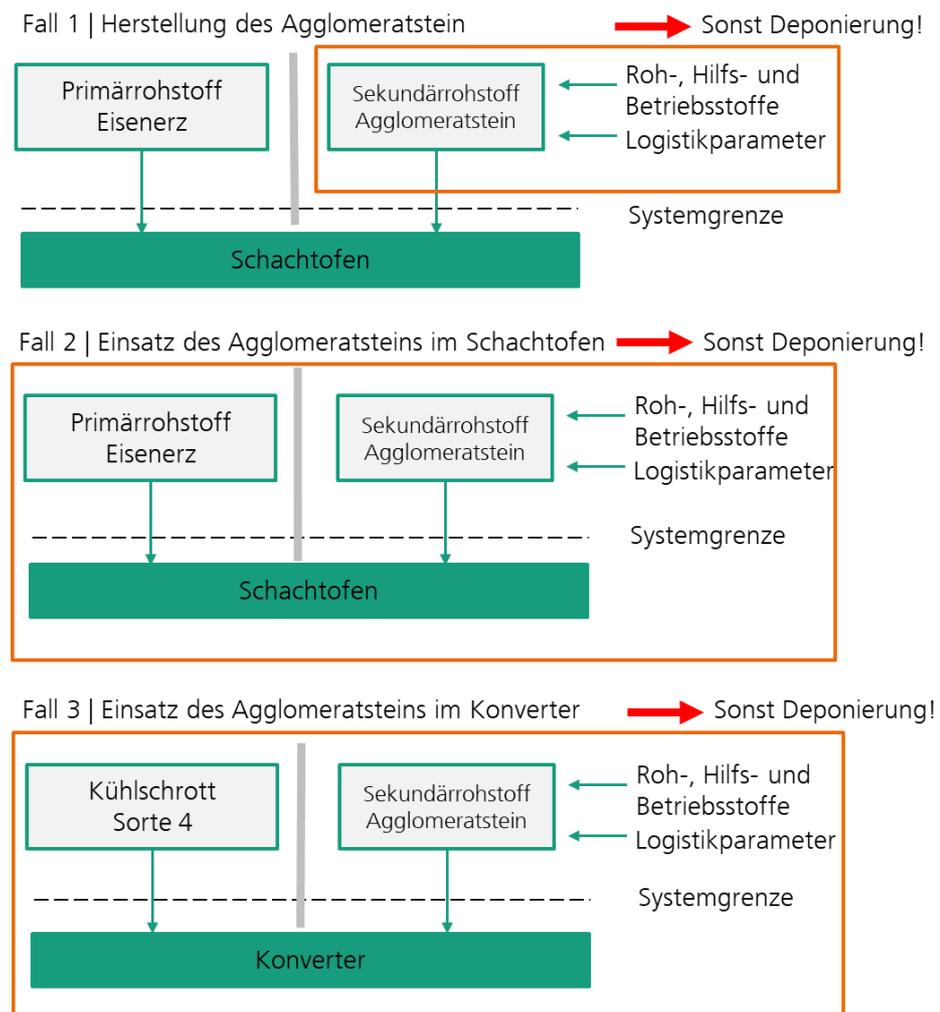
Bild 1:
Vorgehensweise
zur Berechnung, ei-
gene Darstellung



In der Ökobilanzierung werden Aufbereitung und Herstellung des Sekundärrohstoffs »Agglomeratstein« sowohl mit dem konventionellen Weg der Gewinnung und Aufbereitung von Eisenerz als auch mit der Substitution der Stahlschrott Sorte 4 verglichen.

Bilanzraum ist das integrierte Hüttenwerk. Als funktionelle Einheit wird der Eisen-gehalt für den Vergleich zwischen Eisenerz/Kühlschrott und Agglomeratstein gewählt. Die Systemgrenze wird vor dem Schachtofen oder dem LD-Konverter an-ge-setzt. Das Bild 2 zeigt die zu bilanzierenden Fälle schematisch.

Bild 2:
Zu bilanzierende
Anwendungsfälle



3.1 Prozessabbildung

Das Prozessschema zur Herstellung des Agglomeratsteins ist Bild A-1 im Anhang zu entnehmen. Das Prozessschema ist in die folgenden Teilschritte untergliedert:

- Verladung Produkt
- Zementherstellung
- Transport zum Recyclingwerk
- Verladung Bunker
- Förderbänder
- Mischer
- Steinpresse
- Hydraulikanlage
- Verladung Produkt
- Transport zum Hüttenwerk

3.1.1 Szenarien

Für die Bilanzierung der Umweltwirkungen des Agglomeratsteins wurden vier Rezepturen vom Auftraggeber zur Verfügung gestellt. Diese unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung der Einsatzstoffe Gichtschlamm, Walzzunder, Konverterstaub/-schlamm und Zement. Rezepturen 1-3 sind zur Anwendung des Agglomeratsteins im Schachtofen, Rezeptur 4 zur Anwendung des Agglomeratsteins im LD-Konverter zu nutzen. Die spezifische Zusammensetzung der Agglomeratsteine nach Rezepturen sind in Tabelle 3-1 enthalten. Diese werden zur Bilanzierung des in Bild 2 gezeigten Fall 1 genutzt.

Tabelle 3-1: Zusammensetzung der Agglomeratstein-Rezepturen

Rezeptur	Einsatzort	Zusammensetzung	Anteil (%)
1	Schachtofen	Gichtschlamm	33
		Konverterstaub/-schlamm	43
		Schmelzkammergranulat	10
		Zement	15
2	Schachtofen	Gichtschlamm	53
		Konverterstaub/-schlamm	33
		Zement	15
3	Schachtofen	Gichtschlamm	38
		Konverterstaub/-schlamm	43
		Walzzunder	5
		Zement	15
4	LD-Konverter	Konverterstaub/-schlamm	82
		Walzzunder	11
		Zement	7

3.2 Funktionelle Einheit

Die funktionelle Einheit (FE) ist nach [ISO-Oktober 2006; ISO-November 2009] definiert als »quantifizierter Nutzen eines Produktsystems für die Verwendung als Vergleichseinheit«. Als FE wird für diese Studie die Substitution von Einsatzstoffen im Schachtofen (Fall 2) bzw. LD-Konverter (Fall 3) betrachtet. Im Fall 2 werden mit Agglomeratsteinen nach den Rezepturen 1-3 die Einsatzstoffe Eisenerz, Kohle und Schlackenbildner im Schachtofen ersetzt sowie die Verladung der Stäube und Schlämme mittels Radlader für den Transport zur Deponie berücksichtigt. Die FE die daraus resultieren sind Tabelle 3-2 zu entnehmen. Im Fall 3 werden Agglomeratsteinen der Rezeptur 4 Kühlschrott sowie der Transport zur Deponie und die Verladung mittels Radlader substituiert. Die FE die daraus resultieren sind Tabelle 3-2 und Tabelle 4-1 zu entnehmen.

Tabelle 3-2: FE für die ökobilanzielle Bewertung des Agglomeratsteins

Rezeptur nach Tabelle 3-1	Neues Produkt		Substitutionsmenge Einsatzstoffe				
	Agglomeratstein [kg]	Kühlschrott [kg]	65 %-iges Eisenerz [kg]	Kohle [kg]	Kalk- träger [kg]	Transport der Schlämme und Stäube zur Deponie inkl. Radlader	Kühlschrott [kg]
1	1 000	-	454	115	138	12 km mit 1 L Diesel	-
2	1 000	-	413	175	134		
3	1 000	-	509	130	133		

3.3 Annahmen

Im Rahmen von Ökobilanzen ist einer der entscheidenden Schritte die Festlegung von sinnvollen Annahmen. Für diese Studie wurden folgenden Annahmen in Rücksprache mit dem Auftraggeber getroffen:

- Es ist keine Allokationsmethode notwendig, da die Produktion des Agglomeratsteins keine Nebenprodukte verursacht.
- Der ISO-Norm 14044 zur Ökobilanzierung folgend, wurden Abschneidekriterien⁶ für Inputmaterialien zum Ausschließen aus der vorliegenden Studie festgelegt. Deshalb werden Inputströme wie bspw. Ilmenit vom Untersuchungsrahmen aus Geringfügigkeitsgründen ausgeschlossen.
- Für die Inputs der Abfallströme Gichtschlamm, Walzzunder und LD-Konverterstaub/-schlamm werden keine Umweltlasten angenommen. Dies ist damit zu begründen, dass die Abfallströme bei einer Nichtnutzung einer genehmigten Deponie zugeführt werden und deshalb als Abfälle zu betrachten sind.
- Die Annahmen zu den Hintergrunddatensätzen werden in Kapitel 0 erläutert.
- Die Transportdistanzen werden mit 12 km (Transportoption 1) sowie mit 280 km (Transportoption 2) für zwei mögliche Einsatzszenarios beispielhaft angesetzt.

Festzuhalten ist insbesondere, dass sowohl alle Annahmen zur Bilanzierung sowie die Auswahl der Datensätze in dieser Studie **konservativ** getroffen wurden. Alle Annahmen so gewählt wurden, dass bei der Wahl zwischen zwei Alternativen immer die schlechtere Option in Anbetracht der Umweltwirkungen für die Produktion des Agglomeratsteins gewählt wurde. Damit geht eine größtmögliche Robustheit der Ergebnisse einher und die Aussagekraft wird erhöht.

⁶ Prozesse, deren Massenanteil und Primärenergieverbrauch unter einem Prozent liegen, werden vernachlässigt, da diese keinen relevanten Effekt auf das Ergebnis der Bilanz haben.

3.4 Daten

Vordergrunddaten zum Prozess wurden Fraunhofer UMSICHT durch den Auftraggeber aus den Arbeiten zum FuE-Projekt »SCHLAGGO« und den am Projekt teilnehmenden Experten bereitgestellt (»Primärdaten« s. Kapitel 3.4.1). Wissenschaftliche Literaturrecherche und Nutzung von Ökobilanzdatenbanken (ecoinvent, Ganzheitliche Bilanzierung [GaBi]) oder Literaturdaten zum Treffen plausibler Annahmen wurden herangezogen (»Sekundärdaten« s. Kapitel 3.4.2).

3.4.1 Primärdaten

Die Primärdaten wurden in Kooperation mit dem Auftraggeber erhoben. Die Daten zu Prozessen, die im Hüttenwerk sowie im Recyclingwerk ablaufen, sind in Tabelle 3-3 aufgeführt.

Tabelle 3-3: Primärdaten zur Bereitstellung der Inputmaterialien (Referenzgröße 1 t Inputmaterial)

	Einheit	Menge bzw. Typ
Prozesse im Hüttenwerk		
Typ des Transportmittels im Hüttenwerk	[Typ]	Radlader Caterpillar 950H
Aufwand Dieseltreibstoff für die Verladung von Walzenzunder auf LKW	[L]	1,0
Aufwand Dieseltreibstoff für die Verladung von Gichtschlamm auf LKW	[L]	1,0
Aufwand Dieseltreibstoff für die Verladung von Konverterstaub/-schlamm auf LKW	[L]	1,0
Typ des Transportmittels zum Recyclingwerk	[Typ]	Mercedes Actros, Scania Air (25 t)
Transportdistanz Hüttenwerk zum Recyclingwerk	[km]	12,0
Typ des Transportmittels im Hüttenwerk	[Typ]	Radlader Caterpillar 950H
Prozesse Recyclingwerk		
Typ des Transportmittels im Recyclingwerk	[Typ]	Radlader Caterpillar 950H
Aufwand Dieseltreibstoff für die Verladung von Walzenzunder auf Aufgabebunker	[L]	1,0
Transportdistanz Zementwerk zum Recyclingwerk	[km]	140,0
Aufwand Dieseltreibstoff für die Verladung von Gichtschlamm auf Aufgabebunker	[L]	1,0
Aufwand Dieseltreibstoff für die Verladung von Konverterstaub auf Aufgabebunker	[L]	1,0
Aufwand des Förderbandtransports von Walzenzunder zu Mischanlage	[kWh]	0,4
Aufwand des Förderbandtransports von Gichtschlamm zu Mischanlage	[kWh]	0,4

Aufwand des Förderbandtransports von Konverterstaub zu Mischanlage	[kWh]	0,4
Mischvorgang	[kWh]	3,2
Aufwand des Förderbandtransports von Mischanlage zur Steinpresse	[kWh]	0,4
Zementart	-	CEM I 52,5
Verpressen in der Steinpresse	[kWh]	4,9
Transport Agglomeratsteine zur Trocknungsanlage	[kWh]	2,8
Prozess der Trocknung	-	Umgebungsluft
Art der genutzten Energieform für Trocknung	-	Keine
Energetischer Aufwand für Trocknung	[kWh]	Keiner
Transport Agglomeratsteine zur Vorbox	[kWh]	0,6
Typ des Transportmittels von Vorbox zu Lagerbox	[Typ]	Caterpillar 950H
Aufwand Dieseltreibstoff für den Transport Agglomeratsteine zur Lagerbox	[L]	Caterpillar 950H
Aufwand Dieseltreibstoff für die Verladung Agglomeratsteine	[L]	Caterpillar 950H
Typ des Transportmittels zum Hüttenwerk	[Typ]	Mercedes Actros, Scania R/ 25 t
Transportdistanz Recyclingwerk zum Hüttenwerk (Transportoption 1)	[km]	12
Transportdistanz Recyclingwerk zum Hüttenwerk (Transportoption 2)	[km]	280

3.4.2 Sekundärdaten

Als Sekundärdaten werden Daten bezeichnet, die nicht direkt erhoben wurden, sondern aus Primärdaten durch Modellier- oder Verarbeitungsschritte hervorgehen. Bei Ökobilanzen werden Sekundärdaten aus kommerziell vertriebenen Datenbanken verwendet. Marktführer sind die Schweizer ecoinvent-Datenbank sowie die deutsche GaBi-Datenbank [thinkstep-2017; Wernet-2016]. Für die Ökobilanz des Agglomeratsteins wurde auf die GaBi und ecoinvent-Datenbank zurückgegriffen. In Tabelle 3-4 wird eine Übersicht über die verwendeten Prozesse aus der GaBi-Datenbank gegeben [thinkstep-2017].

Tabelle 3-4: Sekundärdaten für die Herstellung des Agglomeratsteins aus der GaBi-Datenbank [thinkstep-2017]

Prozess	Beschreibung
DE: Diesel mix at filling station	Spezifischer Datensatz für die Bereitstellung von Diesel an einer Tankstelle in Deutschland.
DE: Cement (CEM I 52.5)	Spezifischer Datensatz zur Herstellung von Zement des Typs CEM I 52,5 in Deutschland.
GLO: Truck, Euro 6, 20-26t gross weight / 17,3 t payload capacity	Allgemeiner Datensatz für den Transport von Gütern in einem LKW mit EURO 6-Norm (hinterlegt wurde hier der deutschlandspezifische Dieselmix).
DE: Electricity grid mix	Spezifischer Datensatz zur Herstellung von Elektrizität und Netzübertragung in Deutschland.
DE: Iron ore mix	Spezifischer Datensatz für die Herstellung von Eisenerzmix für die Herstellung von Eisen und Stahl in Deutschland. Der Datensatz fokussiert dabei auf die Abbau- und Fördertechnologien. Der Eisenerzmix setzt sich aus Eisenerz aus Australien, Brasilien und Kanada zusammen. Es wird bei der Modellierung einem Cradle-to-Gate Ansatz verfolgt. D. h. es wird der Transport im Inland der Produktionsländer, sowie der Transport per Schiff nach Deutschland und der innerdeutsche Transport des Eisenerzes mit der Bahn berücksichtigt. Die Daten beruhen auf Angaben, die gemeinsam mit der deutschen und europäischen Stahlindustrie erhoben und validiert wurden und die aktuelle Lage der Eisenerzbezüge realistisch darstellen.
DE: Hard coal mix	Spezifischer Datensatz für die Herstellung von Kohle für die Nutzung in Deutschland. Der Kohlemix setzt sich aus Kohle aus Australien (4,27 %), Kanada (6,52 %), China (0,03 %), Kolumbien (13,76 %), Tschechische Republik (0,65 %), Deutschland (14,38 %), GUS (25,40 %), Polen (6,01 %), Ukraine (0,16 %), USA (19,52 %) und Südafrika (9,30 %) zusammen.
DE: Lime (CaO; quicklime lumpy)	Spezifischer Datensatz für die Herstellung von CaO für die Nutzung in Deutschland.
EU-15: No. 4 shredded steel - scrap credit (open loop)	Spezifischer Datensatz für die Bereitstellung und Verwendung von geschreddertem Stahlschrott der Klasse 4 in Europa (s. hierzu auch [worldsteel-2017])

Zusätzlich zu den Sekundärdaten aus der GaBi-Datenbank wurden mithilfe der Angaben aus [Sandhu-2013] ein Prozess für die Nutzung des Caterpillar 950H erstellt. Dazu wurden die spezifischen Emissionsangaben wie in [Sandhu-2013] angegeben verwendet.

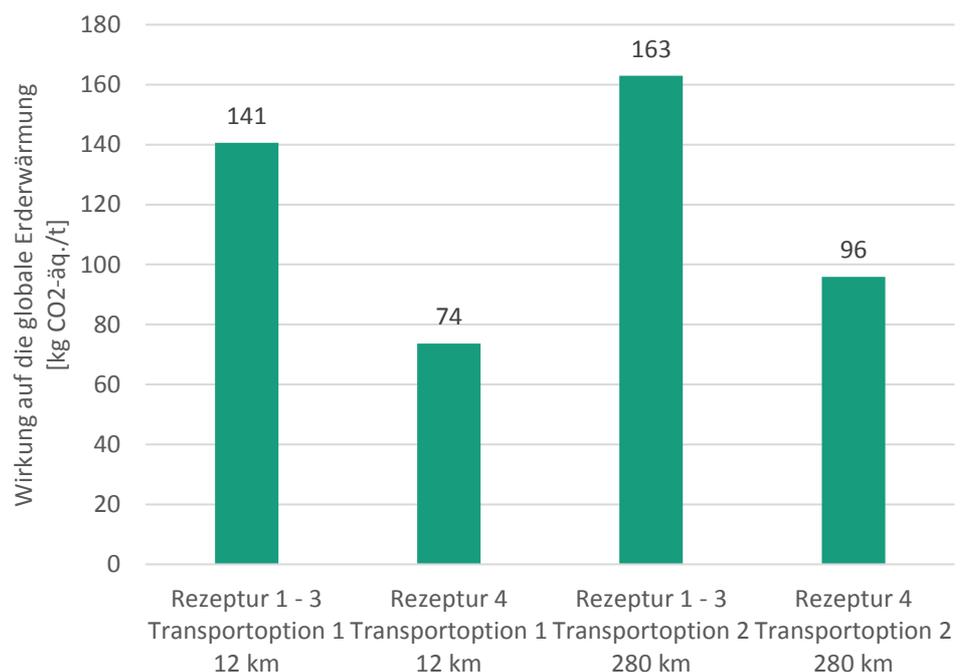
4 Ergebnisse

Im Rahmen dieser Studie wird eine vergleichende Ökobilanzierung durchgeführt. Neben Treibhausgasemissionen wird zusätzlich der Ressourcenverbrauch bestimmt. Zuerst werden die Umweltwirkungen, die mit der Herstellung des Agglomeratsteins einhergehen präsentiert. Darauf aufbauend werden die beiden Anwendungsfälle »Schachtofen« und »LD-Konverter« diskutiert.

4.1 Fall 1 | Herstellung Agglomeratstein

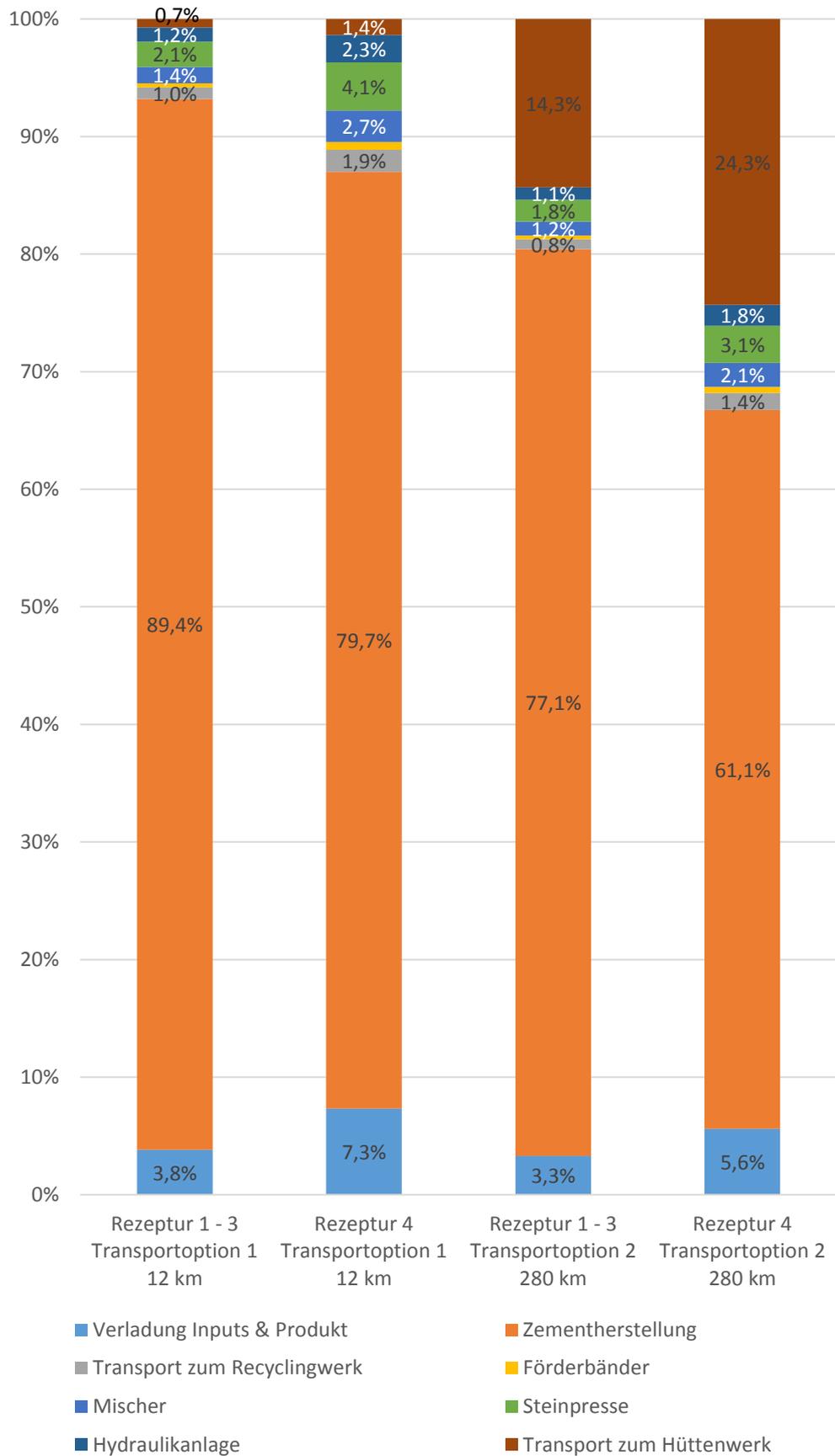
Der Einfluss auf den Klimawandel durch die Herstellung des Agglomeratsteins ist in Bild 3 dargestellt. Die Produktion des Agglomeratsteins verursacht nach Rezeptur 1-3 141 kg CO₂-äq./t Agglomeratstein bzw. nach Rezeptur 4 74 kg CO₂-äq./t Agglomeratstein. Dabei wird bei Transportoption 1 eine Transportdistanz von 12 km vom Recyclingwerk zum Hüttenwerk angenommen. Wird die Transportdistanz entsprechend Transportoption 2 auf 280 km vergrößert, erhöht sich der Einfluss auf den Klimawandel auf 163 kg CO₂-äq./t Agglomeratstein bei Verwendung von Rezeptur 1-3 bzw. auf 96 kg CO₂-äq./t Agglomeratstein bei Verwendung von Rezeptur 4.

Bild 3:
Wirkung auf die globale Erderwärmung durch die Produktion von 1 t Agglomeratstein



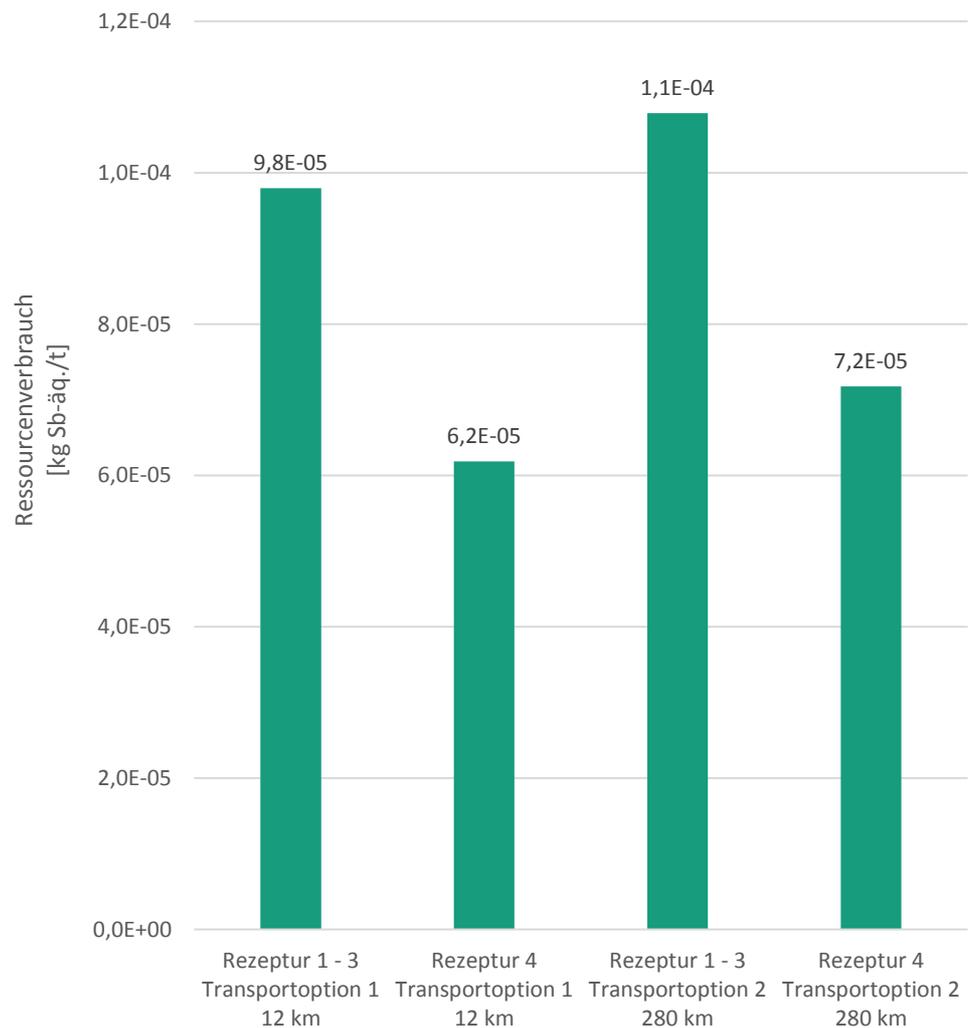
Zur Analyse der Ursachen für die Auswirkung auf den Klimawandel durch die Herstellung des Agglomeratsteins wurde eine Beitragsanalyse durchgeführt. Dazu wurde in Bild 4 zwischen den Transportoptionen 1 (12 km) und 2 (280 km) sowie den Rezepturen 1-3 bzw. 4 unterschieden. Der Haupteinfluss auf den Klimawandel ist durch die Herstellung des Zements zu erklären. Weiterhin ist ersichtlich, dass der Transport je nach Distanz einen maßgeblichen Einfluss auf den Klimawandel hat.

Bild 4:
Verteilung der CO₂-
äq. bezogen auf
Transportoption 1
und 2



Neben der Auswirkung auf den Klimawandel wurde zusätzlich der Ressourcenverbrauch bestimmt, der durch die Produktion des Agglomeratsteins entsteht. In Bild 5 ist dazu der Ressourcenverbrauch in Antimon (Sb)-Äq./ FE abgebildet. Auch hier zeigt sich, dass der Ressourcenverbrauch abhängig von der für die Agglomeratsteinherstellung ist. Zur Einordnung der Ergebnisse kann als Vergleichswert der Ressourcenverbrauch für die Produktion von Roheisen in Höhe von $9,43E-03$ kg Sb-Äq./t Roheisen herangezogen werden. Demnach ist der Ressourcenverbrauch für die Produktion des Agglomeratsteins nach Rezeptur 1-3 bei einer Transportdistanz von 280 km beispielsweise ca. 87-Mal geringer als für die Produktion von 1 Tonne Roheisen.

Bild 5:
Ressourcenverbrauch durch die Produktion von 1 t Agglomeratstein

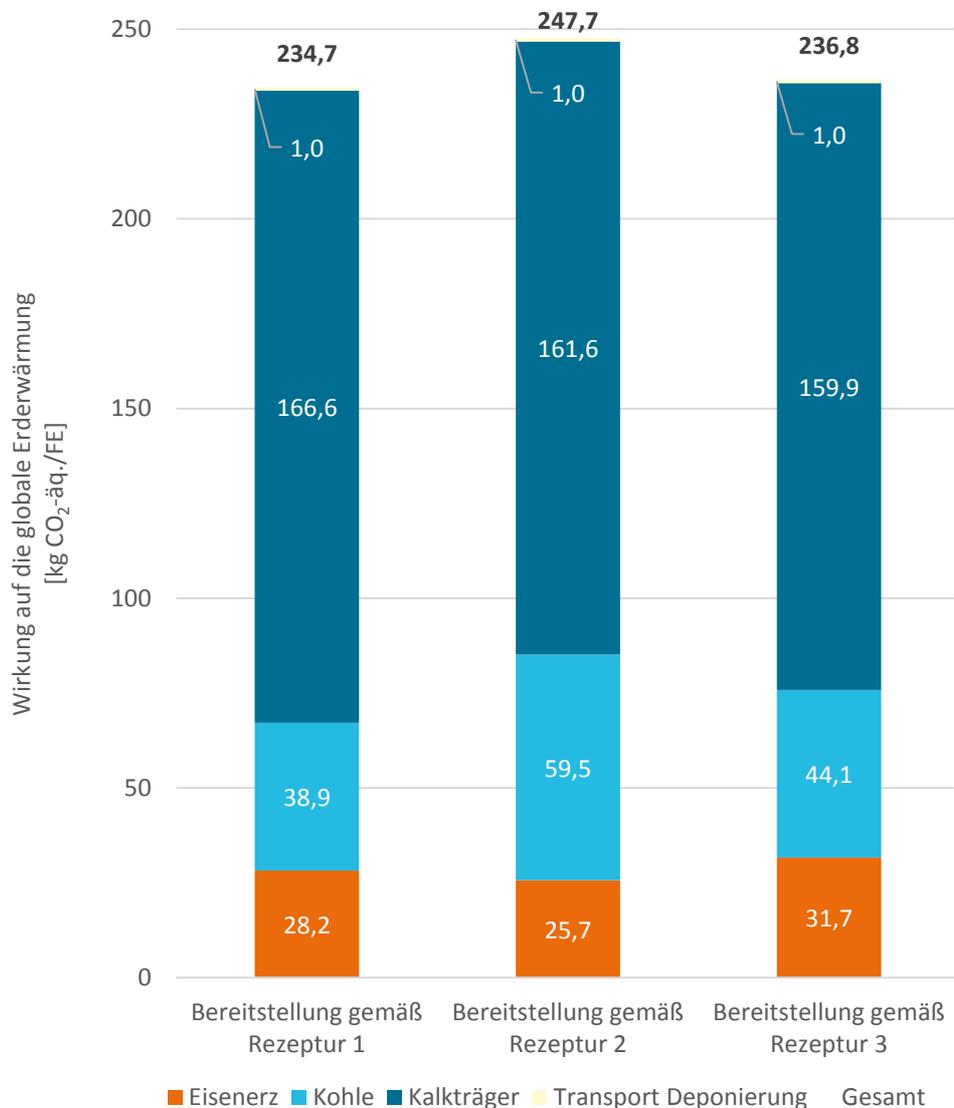


4.2 Fall 2 | Anwendung im Schachtofen

In Bild 6 sind die Wirkungen auf den Klimawandel die durch den Einsatz der Referenzsubstanzen (s. Tabelle 3-2) im Schachtofen dargestellt. Die Bereitstellung der Referenzsubstanzen im Schachtofen geht dabei mit einer positiven Wirkung auf den Klimawandel einher, die Varianz beträgt dabei ca. 2,5 %. Demnach ist eine Differenzierung zwischen den Rezepturen in Anbetracht von Unsicherheiten nicht möglich.

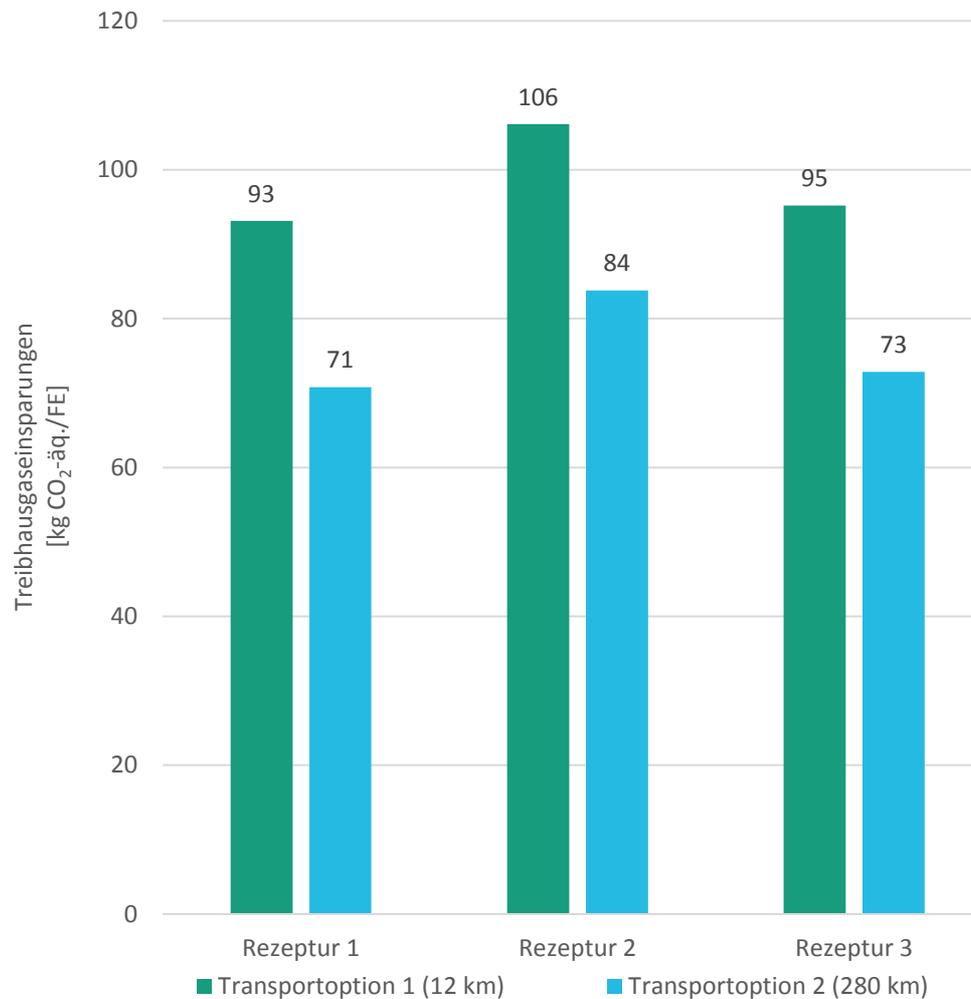
Bild 6 zeigt die Beitragsanalyse der Referenzsubstanzen. Dabei wird deutlich, dass die Treibhausgaseinsparungen maßgeblich von der Substitution des im Prozess eingesetzten Kalksteins bzw. Kalks durch den Gehalt an Kalkträger des Agglomeratsteins sowie des Kohleeinsatzes im Schachtofen abhängen. Der Anteil des Transports zur Deponierung der Abfallströme ist als gering anzusehen.

Bild 6:
Beitragsanalyse der Klimawirkung der Bereitstellung der durch den Agglomeratstein substituierten Einsatzstoffe für Anwendungsfall Schachtofen



Die Treibhausgaseinsparungen die sich durch die Nutzung des Agglomeratsteins im Schachtofen ergeben sind Bild 7 zu entnehmen. Insgesamt kann unabhängig von der Herstellungsrezeptur des Agglomeratsteins eine Treibhausgaseinsparung mit der Nutzung im Schachtofen erzielt werden. Die Ergebnistendenz ist dabei unabhängig von der Transportoption. Die Varianz zwischen den Rezepturen beträgt für die Transportoption 1 ca. 14 % und für die Transportoption 2 ca. 18 %. Bild 7 zeigt nachfolgend die Einsparungen.

Bild 7:
Treibhausgaseinsparungen bei Nutzung des Agglomeratsteins im Schachtofen



Der Agglomeratstein kann bei einer Verwendung im Schachtofen bis zu einer Distanz von 1 142 km mit einem LKW transportiert werden ohne seine positiven Eigenschaften auf das Klima zu verlieren. Bild 8 zeigt den Ressourcenverbrauch für die Bereitstellung der Referenzsubstanzen. Dabei zeigt sich der größte Ressourcenverbrauch bei der Bereitstellung der Referenzsubstanzen gemäß Rezeptur 2.

Bild 8:
Beitragsanalyse des Ressourcenverbrauchs der Bereitstellung der substituierten Einsatzstoffe für den Anwendungsfall Schachtofen

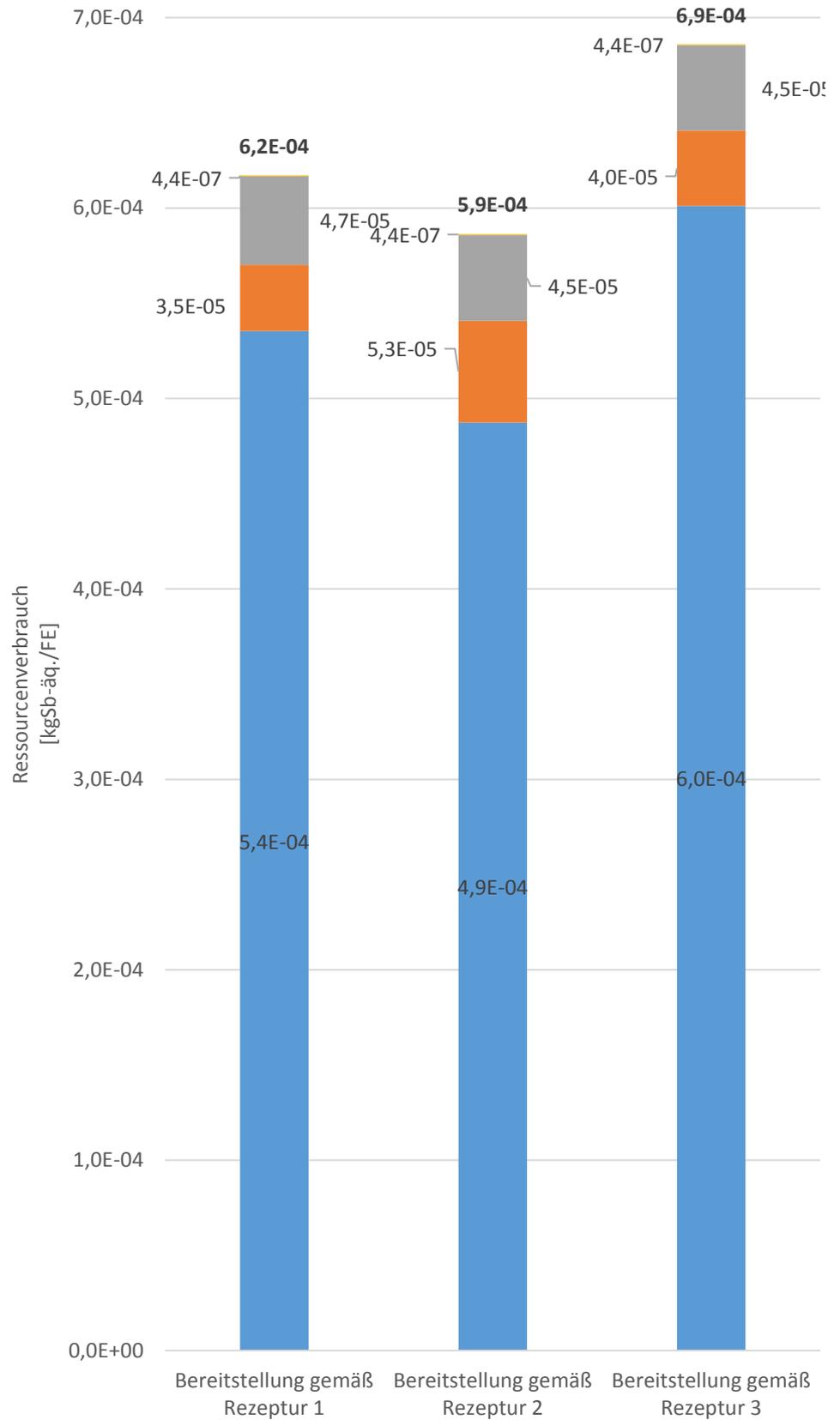
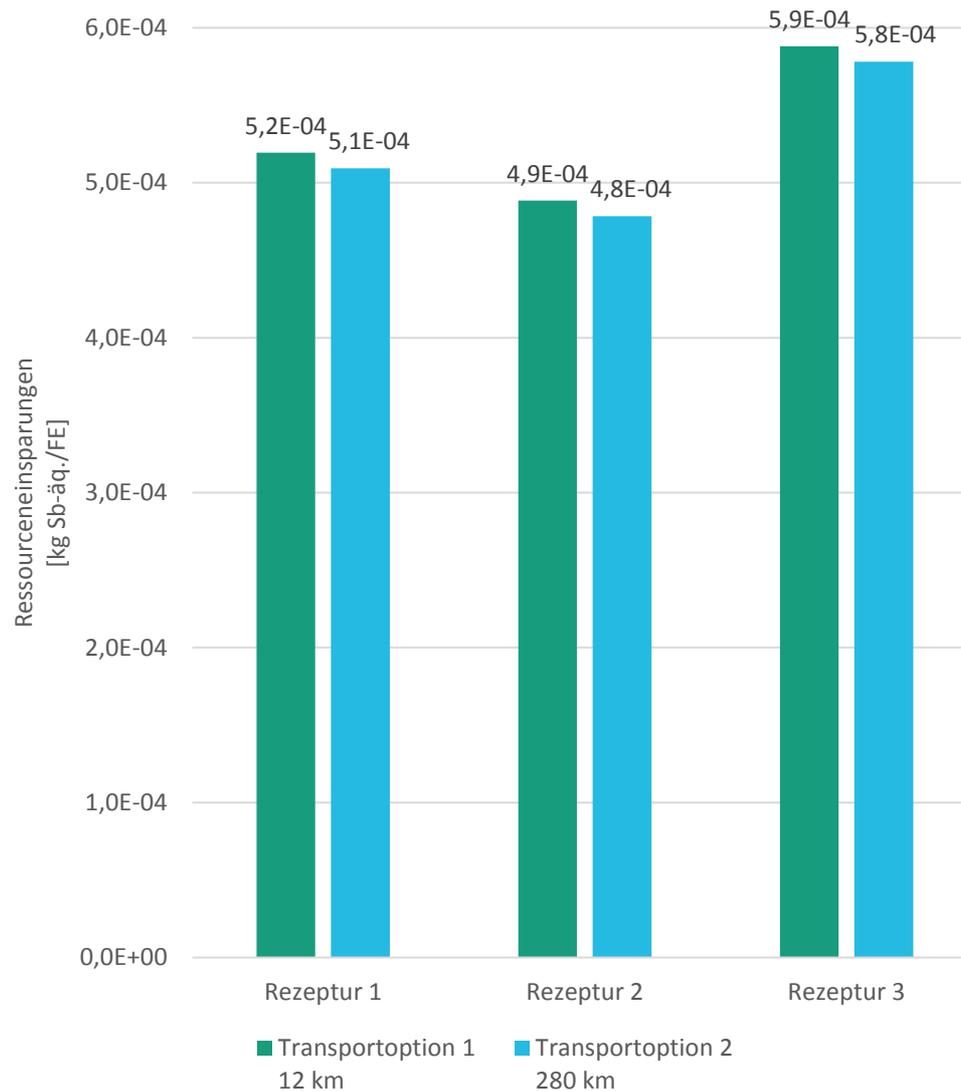


Bild 9 zeigt die Ressourceneinsparungen, die durch die Nutzung des Agglomeratsteins im Schachtofen erzielt werden können. Dabei wird die größte Ressourceneinsparung bei Nutzung von Agglomeratsteinen der Rezeptur 3 erzielt. Die geringste Ressourceneinsparung ergibt sich bei Verwendung des Agglomeratsteins hergestellt nach Rezeptur 2. Der Agglomeratstein schont durch die Nutzung im Schachtofen Ressourcen in Höhe von $4,8E-04$ – $5,9E-04$ kg Sb-äq./t Agglomeratstein. Dies entspricht beispielsweise dem Ressourcenverbrauch, der für die Herstellung von ca. 16 – 19,6 t Roheisen anfällt.

Bild 9:
Ressourceneinsparungen durch die Nutzung von 1 t Agglomeratstein im Schachtofen



4.3 Fall 3 | Anwendung im LD-Konverter

Für die Nutzung im LD-Konverter wird der Agglomeratstein der Rezeptur 4 herangezogen. Für einen Vergleich werden drei unterschiedliche Kühlleistungen des Agglomeratsteins betrachtet. Exemplarisch ist der Anwendungsfall für die Kühlwirkung 1 zu 3 genauer erläutert. Die Kühlleistung des Agglomeratsteins wird dabei dreimal größer angenommen als die von Kühlschrott. Demnach besitzt 1 t Agglomeratstein die Kühleigenschaft von 3 t Kühlschrott. Die Anwendungsfälle 1 zu 2 und 1 zu 1 sind analog zu betrachten.

Ergänzend zu den unter Kapitel 3 dargestellten Annahmen kommt hinzu, dass der zusätzlich zum Agglomeratstein benötigte Eisengehalt anstelle von Stahlschrott über Roheisen in den Konverter eingebracht wird, um das Abstichgewicht konstant zu halten. Das gleichbleibende Abstichgewicht ist als relevantes Kriterium zu sehen.

Generelle Annahmen:

- Substitution von Kühlschrott (Schredder-Schrott Sorte 4): Fe-Gehalt metallisch von mindestens: 92 %. Für die konservative Bilanzierung in dieser Studie wird ein Fe-Gehalt von 94 % für Betrachtung des Fall 3 angenommen.
- Ökobilanzielle Primärdaten für die metallurgischen und thermodynamischen Prozesse im LD-Konverter sind im Rahmen dieser Studie nicht zu erheben.
- Bei den angenommenen Fe-Gehalten des Agglomeratsteins sowie des Kühlschrotts wird durch 1 t Agglomeratstein 475 kg Eisen eingebracht anstelle von 2 820 kg Eisen über Kühlschrott (Tabelle 4-1)
- Bei der Substitution von Kühlschrott durch Agglomeratsteine ist grundsätzlich zu beachten, dass weniger Eisen eingebracht wird. Dies führt zu geringeren Abstichgewichten in Abhängigkeit von der zugesetzten Agglomeratsteinmenge. Das geringere Einbringen von Eisen des Agglomeratsteins im Vergleich zum Kühlschrott wird durch einen höheren Roheiseneinsatz ausgeglichen, um das angestrebte Abstichgewicht zu erreichen. Für die betrachtete Kühlwirkung 1/3 beträgt die so zusätzliche Roheisenmenge 2 479 kg (Tabelle 4-1).

Tabelle 4-1: Annahmen zum Einsatz im LD-Konverter

Kühlwirkung Agglomeratstein zu Kühlschrott	Fe-Gehalt [%]	1/1	1/2	1/3
Fe über Agglomeratstein [kg Fe]	51,4	514	514	514
Fe über Schrotteinsatz [kg Fe]	94	940	1 880	2 820
Zusätzlich einzubringendes Eisen [kg Fe]		425	1 366	2 306
Notwendige zusätzliche Roheisen- mengen für konstanten Fe-Gehalt im LD-Konverter (Option 2) [kg Roheisen]	94,6	453	1 453	2 453

Bild 10 zeigt die Treibhausgaseinsparungen durch die Nutzung des Agglomeratsteins im LD-Konverter. Die Klimawirkungen werden dabei umso größer, je besser die Kühlleistung des Agglomeratsteins ist, da eine größere Eisenmenge durch Roheisen ersetzt werden muss.

Dies liegt daran, dass die Verwendung von Roheisen aufgrund der aufwendigeren Herstellung mit größeren CO₂-Emissionen verbunden ist als die Verwendung von Kühltischrott.

Bild 10: Treibhausgaseinsparungen durch die Nutzung des Agglomeratsteins im LD-Konverter unterteilt nach angenommener Kühlwirkung

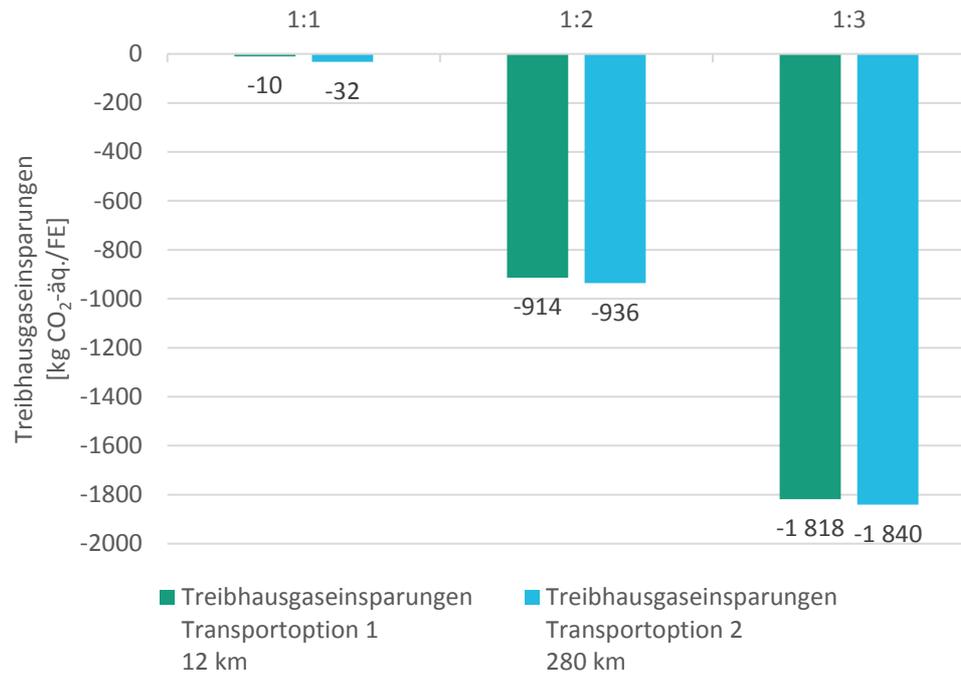
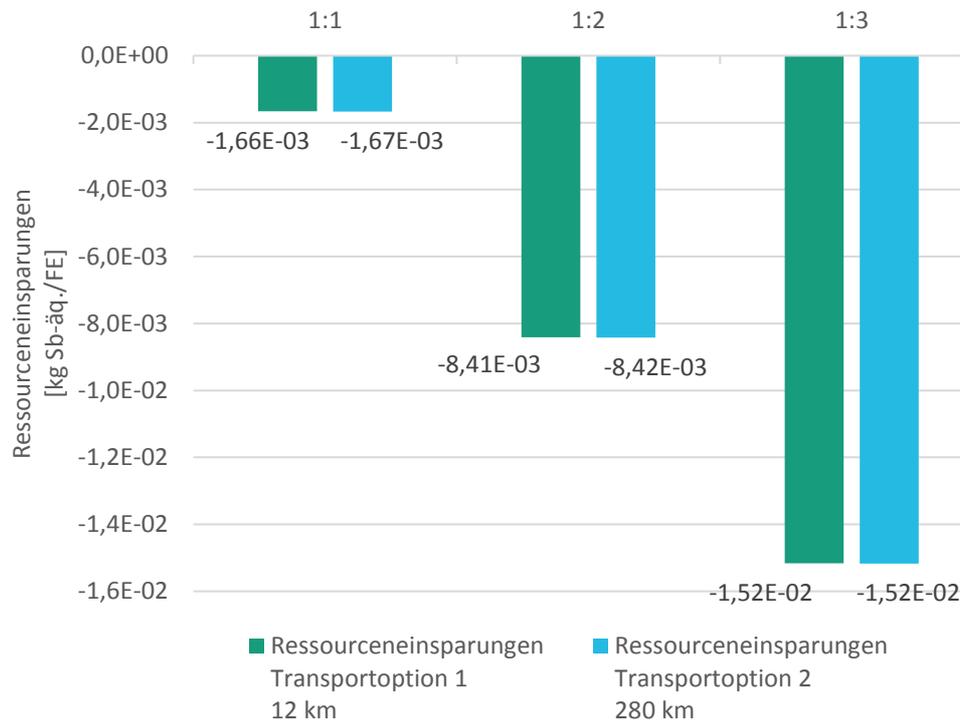


Bild 11 zeigt die Ressourceneinsparungen durch die Nutzung des Agglomeratsteins im LD-Konverter. Der Agglomeratstein verursacht durch die Nutzung im LD-Konverter zusätzliche Ressourcenaufwendungen in Höhe von $-1,52E-02$ – $-1,67E-03$ kg Sb-äq./t Agglomeratstein. Dies entspricht beispielsweise dem zusätzlichen Ressourcenverbrauch, der der Herstellung von ca. 0,6 – 5,7 t Roheisen entspricht.

Bild 11:
Ressourceneinsparungen durch die Nutzung des Agglomeratsteins im LD-Konverter unterteilt nach angenommener Kühlwirkung



5 Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1:	Zusammensetzung der Agglomeratstein-Rezepturen	7
Tabelle 3-2:	FE für die ökobilanzielle Bewertung des Agglomeratsteins	8
Tabelle 3-4:	Primärdaten zur Bereitstellung der Inputmaterialien (Referenzgröße 1 t Inputmaterial)	9
Tabelle 3-5:	Sekundärdaten für die Herstellung des Agglomeratsteins aus der GaBi-Datenbank [thinkstep-2017]	11
Tabelle 4-1:	Annahmen zum Einsatz im LD-Konverter	19

6 Bildverzeichnis

Bild 1:	Vorgehensweise zur Berechnung, eigene Darstellung	5
Bild 2:	Zu bilanzierende Anwendungsfälle	6
Bild 3:	Wirkung auf die globale Erderwärmung durch die Produktion von 1 t Agglomeratstein	12
Bild 4:	Verteilung der CO ₂ -äq. bezogen auf Transportoption 1 und 2	13
Bild 5:	Ressourcenverbrauch durch die Produktion von 1 t Agglomeratstein	14
Bild 6:	Beitragsanalyse der Klimawirkung der Bereitstellung der durch den Agglomeratstein substituierten Einsatzstoffe für Anwendungsfall Schachtofen	15
Bild 7:	Treibhausgaseinsparungen bei Nutzung des Agglomeratsteins im Schachtofen	16
Bild 8:	Beitragsanalyse des Ressourcenverbrauchs der Bereitstellung der substituierten Einsatzstoffe für den Anwendungsfall Schachtofen	17
Bild 9:	Ressourceneinsparungen durch die Nutzung von 1 t Agglomeratstein im Schachtofen	18
Bild 10:	Treibhausgaseinsparungen durch die Nutzung des Agglomeratsteins im LD-Konverter unterteilt nach angenommener Kühlwirkung	20
Bild 11:	Ressourceneinsparungen durch die Nutzung des Agglomeratsteins im LD-Konverter unterteilt nach angenommener Kühlwirkung	21

7 Quellenverzeichnis

- [ISO-November 2009] ISO (November 2009): Environmental management – Life cycle assessment – Principles and framework, 13.020.10(14040) (13.020.10)
- [ISO-Oktober 2006] ISO (Oktober 2006): Environmental management – Life cycle assessment – Requirements and guidelines, 13.020.10(14044) (13.020.10)
- [Sandhu-2013] Sandhu, G. S.; Frey, H. C. (2013): Energy Use and Emissions from Diesel and Biodiesel Blends for Earthmoving Equipment. In: ; 2013
- [thinkstep-2017] thinkstep (2017): GaBi Software-System and Database for Life Cycle Engineering: Extension database II: Energy 2017. Zuletzt geprüft am: 29.04.2016.
<http://www.gabi-software.com/deutsch/index/>
- [van Oers-2016] van Oers, L.; Guinée, J. (2016): The Abiotic Depletion Potential: Background, Updates, and Future. In: *Resources*, 5(1), S. 16
- [Wernet-2016] Wernet, G.; Bauer, C.; Steubing, B.; Reinhard, J.; Moreno-Ruiz, E.; Weidema, B. (2016): The ecoinvent database version 3 (part I): overview and methodology. In: *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 21(9), S. 1218–1230
- [worldsteel-2017] worldsteel (2017): Life cycle inventory methodology report. Zuletzt geprüft am: 27.05.2018

