

Erzeugung hochwertiger Produkte durch Behandlung von Elektroofenschlacke

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 34904/01-21 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

David Algermissen, M.Sc.
Prof. Dr.-Ing. Rüdiger Deike
Patrick Müller, M.Sc.
Dipl.-Oec. Hans-Joachim Rauen
Dipl.-Ing. Hamid Tabani

August 2021



INSTITUT FÜR
BAUSTOFF
FORSCHUNG

FEHS



UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN
Offen im Denken

INSTITUT FÜR
TECHNOLOGIEN
DER METALLE



Bezugsmöglichkeit des Abschlussberichts:

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

Erzeugung hochwertiger Produkte durch Behandlung von Elektroofenschlacke

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 34904/01-21 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

David Algermissen, M.Sc.
Prof. Dr.-Ing. Rüdiger Deike
Patrick Müller, M.Sc.
Dipl.-Oec. Hans-Joachim Rauen
Dipl.-Ing. Hamid Tabani

August 2021



INSTITUT FÜR
BAUSTOFF
FORSCHUNG

FEHS



UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN
Offen im Denken

INSTITUT FÜR
TECHNOLOGIEN
DER METALLE



Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	34904/01-21	Referat	Fördersumme	315.172 €
Antragstitel	Erzeugung hochwertiger Produkte durch Behandlung von Elektroofenschlacke			
Stichworte	Elektrostahlerzeugung, Nebenerzeugnisse, Elektroofenschlacke, Reduktion, Konditionierung, Ressourceneffizienz, Umweltverträglichkeit			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)	
2 Jahr	01.06.2019	31.05.2021	Phase 1	
Zwischenberichte	01/2020, 10/2020			
Bewilligungsempfänger	Hermann Rauen GmbH & Co. KG vorm. Rauen Steinhandel Dipl.-oec. Hans-Joachim Rauen Felsenstr. 32 45479 Mülheim a. d. Ruhr		Tel	0208 / 4198-0
			Fax	0208 / 411091
			Projektleitung	Dipl.-oec. H.-J. Rauen
Kooperationspartner	Universität Duisburg-Essen Institut für Technologien der Metalle Lehrstuhl für Metallurgie der Eisen- und Stahlerzeugung Friedrich-Ebert-Str. 12 47119 Duisburg		Bearbeiter	Dipl.-Ing. H. Tabani
	FEhS-Institut für Baustoff-Forschung e.V. Bliersheimer Str. 62 47229 Duisburg			

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Ziel des Projektes war es, eine Behandlungsmethode für die bei der Georgsmarienhütte GmbH erzeugte Elektrolichtbogenofenschlacke (EOS) im schmelzflüssigen Zustand sowie in der Aufbereitungstechnik zu entwickeln, um einerseits den hochwertigen Markt der mineralischen Strahlmittel zu bedienen und andererseits Gesteinskörnungen zu erzeugen, die für den Straßenbau genutzt werden können.

Durch Veränderungen der deutschen Energiewirtschaft wird das wichtigste Strahlmittel, das sogenannte Schmelzkammergranulat, nicht mehr in ausreichenden Mengen zur Verfügung stehen. Zur Deckung dieser Lücke, muss eine Alternative gefunden werden, welche die behandelte EOS darstellen kann. Dadurch kann ein erheblicher Beitrag zur Ressourceneffizienz und Schonung der natürlichen Ressourcen geleistet werden. Dieser Beitrag kann jedoch nur erfolgen, wenn die Anforderungen der einschlägigen Regelwerke für Strahlmittel und Gesteinskörnungen in Asphalt eingehalten werden können. In Laborversuchen wurden daher zunächst Parameter, wie die chemische Zusammensetzung der EOS und die Abkühlbedingungen untersucht, um die einzuhaltenden Grenzwerte zu überprüfen. In betrieblichen Versuchen wurden die Erkenntnisse der labortechnischen Untersuchungen umgesetzt, um ihre Umsetzbarkeit und die Aufbereitung zu dem geforderten Kornband zu untersuchen.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

AP1 Laborversuche

AP2 Bewertung der Reaktionsprodukte

AP3 Technikumsversuche zur Erzeugung eines Strahlmittels

AP4 Bewertung der EOS Eigenschaften im Hinblick auf ihre Anwendung als Gesteinskörnung in Asphalt

AP5 Ökonomische und ökologische Bewertung des Verfahrens

AP6 Projektleitung

Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen des Projektes wurden Versuche zur Verbesserung der Eigenschaften von EOS im schmelzflüssigen Zustand zur Erzeugung hochwertiger Produkte durchgeführt. Dabei konnte das Einbringen des Behandlungsmittels Siliziumdioxid in Labor- und Technikumsversuchen weiter verbessert und die Einsatzmengen minimiert werden. Bereits in den Laborversuchen stellte sich heraus, dass Siliziumdioxid ein zielführendes Behandlungsmittel darstellt. Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse belegen, dass die Anforderungen der Regelwerke für den Verkehrswegebau und für Strahlmittel eingehalten wurden. Zudem bewirkte die schnelle Abkühlung der EOS eine weitere positive Verbesserung ihrer Eigenschaften. Die Behandlung mit SiO₂ hat einen positiven Effekt auf das Schmelzverhalten der Schlacke, wodurch die Schlacke mit steigendem SiO₂-Gehalt dünnflüssiger wird, da die Schlacke zunehmend früher verflüssigt. Beim Abkühlen mit erhöhter SiO₂ Zugabe erstarrt die flüssige Schlacke langsamer und bei höheren Temperaturen. Die Untersuchungen zeigen, dass die Schlackenstrahlmittel, welche aus Technikumsversuchen stammen, eine gute Alternative zum Schmelzkammergranulat darstellen. Im Detail haben die Untersuchungen ergeben, dass sowohl hinsichtlich des mechanischen Abtrages, als auch des Zerfalls des Strahlmittels die Schlackenstrahlmittel im Vergleich zu dem derzeit häufig genutzten Strahlmittel Schmelzkammergranulat ähnlich gute Eigenschaften aufweisen und daher eine ökologische Lösung für die Strahltechnik darstellen. Bei der betrieblichen Aufbereitung des Strahlmittels zeigte sich jedoch nachteilig, dass die Schlacke aufgrund ihrer Magnetit-Anteile nicht mittels Magneten von Stahlgranalien gesäubert werden kann, welche einen negativen Effekt auf die zu strahlende Oberfläche haben können.

Die durch die Firma Rauen erzeugten Asphaltkörnungen konnten die Umwelanforderungen in nahezu allen Proben einhalten. Durch die chargengenaue Beprobung wurden Schwankungen ermittelt, welche bei einer betrieblichen Umsetzung des Verfahrens nicht auftreten, da dort durch die Mischung über mehrere Chargen hinweg eine gleichbleibende Qualität erzielt wird,

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die Ergebnisse wurden bereits während der Projektlaufzeit auf dem BW-Kongress im Oktober 2020 vorgestellt sowie auf dem online ESTEP Workshop „Resi4Future“ im November 2021 mit einer großen Anzahl an internationalen Teilnehmern.

Die wichtigsten Ergebnisse werden auf der Internetseite der Universität Duisburg-Essen im Bereich des Lehrstuhls für Metallurgie der Eisen- und Stahlerzeugung präsentiert. Weiterhin ist eine wissenschaftliche Veröffentlichung im Winter-Report des FEhS-Instituts geplant, welcher an einen großen technisch-wissenschaftlichen Verteiler versandt wird sowie online kostenfrei heruntergeladen werden kann.

Fazit

Im Rahmen des Projekts wurden eine Vielzahl an Untersuchungen und Versuchen durchgeführt, um die Einhaltung der jeweiligen Regelwerke für die hochwertigen Anwendungsbereiche Strahlmittel und Asphalt zu gewährleisten. Die Untersuchungen zeigten, dass eine Behandlung von etwa 5 M.-% SiO₂ bereits ausreichend ist, um die elektrische Leitfähigkeit im Eluat zu verringern.

Die auf strahlmittelübliche Korngrößen aufbereitete Schlacke zeigt im Vergleich zum Schmelzkammergranulat ähnlich gute abrasive Eigenschaften und könnte als Alternative auf dem Strahlmittelmarkt angeboten werden.

Die Aufbereitung der EOS zu einer Asphaltkörnung zeigte gute Ergebnisse in Bezug auf die hohen technischen Anforderungen sowie auch einzuhaltenden Grenzwerte zur Umweltverträglichkeit. Mit den erzeugten Materialien konnten sehr raumstabile EOS erzeugt werden, welche geringe Schlagzertrümmerungswerte aufwiesen. Somit zeigte sich für die Schlacken eine Eignung für fast alle Asphalt-schichten, bis auf den offenporigen Asphalt, welcher besonders hohe Ansprüche stellt.

Der besondere Vorteil der entwickelten Prozesstechnik besteht darin, dass durch das Einbringen von Sand, in Kombination mit einer schnellen, trockenen Abkühlung, zwei neue Märkte bedient werden können und nicht, je nach Anwendungsfall, die stahlwerksseitige Behandlung geändert werden muss

Inhaltsverzeichnis

1.	Zusammenfassung.....	4
1.1	Durchgeführte Untersuchungen, Entwicklungen, Modellanwendungen.....	4
1.2	Erzielte Ergebnisse.....	4
1.3	Empfehlungen für das weitere Vorgehen.....	4
1.4	Kooperationspartner.....	5
2.	Einleitung.....	7
3.	Hauptteil.....	10
3.1	Darstellung der Arbeitsschritte.....	10
3.1.1.	Laborversuche.....	10
3.1.1.1	Behandlung der EOS.....	11
3.1.1.2	Erstarrungsmethode.....	24
3.1.2.	Bewertung der Reaktionsprodukte.....	27
3.1.2.1	Chemische und mineralogische Zusammensetzungen.....	27
3.1.2.2	Elution und Umwelteigenschaften.....	28
3.1.2.3	Ermittlung Versuchsoptimierungen.....	28
3.1.3.	Technikumsversuche zur Erzeugung eines Strahlmittels.....	28
3.1.3.1	Behandlung in industrieller Umgebung.....	28
3.1.3.2	Normative Eignung als Strahlmittel.....	29
3.1.3.3	Physikalische Eigenschaften zur Nutzung als Strahlmittel.....	30
3.1.3.4	Prüfung der Produktherstellung.....	37
3.1.4.	Bewertung der Eigenschaften der EOS im Hinblick auf ihre Anwendung als Gesteinskörnung in Asphalt.....	37
3.1.4.1	Chemisch-thermische Eigenschaften.....	37
3.1.4.2	Mechanisch-physikalische Eigenschaften.....	38
3.1.4.3	Umwelteigenschaften.....	38
3.2	Diskussion der Ergebnisse.....	39
3.2.1.	Nutzung als Strahlmittel.....	39
3.2.2.	Nutzung im Asphalt.....	40
3.3	Ökologische und ökonomische Betrachtung.....	41
3.4	Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse.....	42
4.	Fazit.....	43

Verzeichnis von Abbildungen

Abb. 1: Entwickelter Schmelzriegel	10
Abb. 2: Makroskopische Aufnahmen der erstarrten Schlacken	12
Abb. 3: Lichtmikroskopische Aufnahme der Ausgangsschlacke, Referenzprobe.	13
Abb. 4: REM- und EDX-Analyse bei einer 300-Vergrößerung der Probe 1	13
Abb. 5: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe TV 1.	14
Abb. 6: REM- und EDX-Analyse bei einer 300 fachen-Vergrößerung der Probe TV 1.	14
Abb. 7: Lichtmikroskopische und REM-Aufnahme der Probe TV 2.	15
Abb. 8: Ausgewählte Spektren der REM-Aufnahme der Probe TV 2.	16
Abb. 9: Lichtmikroskopische Aufnahme und REM-Aufnahme, Probe TV 3.	17
Abb. 10: Ausgewählte Spektren in der REM-Aufnahme zum Gefüge 2, Probe TV 3.	17
Abb. 11: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe TV 4.	19
Abb. 12: REM-Aufnahme der Probe TV 4.	19
Abb. 13: Ausgewählte Spektren in der REM-Aufnahme der Probe TV 4.	20
Abb. 14: REM-Aufnahme, 360-fache Vergrößerung, Probe TV 4.	21
Abb. 15: Ausgewählte Spektren bei 360-facher Vergrößerung, Probe TV 4.	21
Abb. 16: Lichtmikroskopische und REM-Aufnahme, Probe TV 5.	22
Abb. 17: REM Aufnahme mit ausgewählten Spektren, Probe TV 5.	23
Abb. 18: Abkühlkurven TV 1 – TV 5 in einem Diagramm.	24
Abb. 19: Versuchsaufbau, wassergekühlte Kupferplatte.	25
Abb. 20: Temperaturverlauf, wassergekühlte Kupferplatte.	25
Abb. 21: a.) Schlacke nach der Erstarrung, b.) Rückseite der Schlacke	26
Abb. 22: Mikroskopische Aufnahme der Schlacke (10% SiO ₂ -Zugabe)	26
Abb. 23: Rohschlacke vor der Aufbereitung, separiert nach Chargen	29
Abb. 24: Aufbereitung der behandelten EOS mittels mobiler Anlagen	29
Abb. 25: Elektrische Leitfähigkeit der untersuchten Strahlmittelkörnungen in Abhängigkeit der Abkühlung.	30
Abb. 26: Entwickelter Versuchsstand.	31
Abb. 27: Schematische Darstellung der Versuchsdurchführung.	32
Abb. 28: Vergleich der relativen Veränderungen der Strahlmittelmasse nach den Strahldurchgängen.	33
Abb. 29: Flächenmäßige Strahlmittelleistung, a.) makroskopische Aufnahme, b.) binarisiertes Bild.	34
Abb. 30: a.) Flächenmäßige Strahlmittelleistung, b.) relative Veränderung bezogen auf Schmelzkammergranulat.	34
Abb. 31: Summenverteilungskurven der untersuchten Einwegstrahlmittel a.) Leimholz, b.) Edelstahl, c.) Beton.	35
Abb. 32: REM-Bild PV 1-3, Nullprobe.	36
Abb. 33: Grenzwerte der Umweltverträglichkeit nach S4-Verfahren	39

Verzeichnis von Tabellen

Tab. 1: Chemische Zusammensetzungen ausgewählter Spektren der Referenzprobe.	13
Tab. 2: Chemische Zusammensetzungen ausgewählter Spektren der Probe TV 1.	15
Tab. 3: Chemische Zusammensetzungen ausgewählter Spektren der Probe TV 2.	16
Tab. 4: Chemische Zusammensetzungen der ausgewählten Spektren, Probe TV 3.	18
Tab. 5: Chemische Zusammensetzungen der ausgewählten Spektren, Probe TV 4.	20
Tab. 6: Chemische Zusammensetzungen der ausgewählten Spektren, Probe TV 4.	22
Tab. 7: Chemische Zusammensetzungen der ausgewählten Spektren, Probe TV 5.	23
Tab. 8: Chemische Zusammensetzungen der Laborversuche	27
Tab. 9: Elutionsergebnisse der Laborversuche im Schüttelverfahren 1:1, 1-2 mm	28
Tab. 10: Spurenelemente im Feststoff und Grenzwerte nach BGR 500.	30
Tab. 11: Elementkonzentrationen in M. %, PV 1-3, Nullprobe.	36
Tab. 12: Ergebnisse zu den Volumenzunahmen im Dampfversuch nach 168 h und zum Widerstand gegen Frosttausalz-Beanspruchung.	38
Tab. 13: Ergebnisse der physikalischen Untersuchungen der Technikumsversuche.	38
Tab. 14: Elektrische Leitfähigkeit in der Originalprobe sowie der betrieblich gewaschen und gesiebten Mischprobe	40

Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
C/S-Basizität	Verhältnis von CaO zu SiO ₂
CaO	Calciumoxid
Cr	Chrom
EBV	Ersatzbaustoffverordnung
EOS	Elektrolichtbogenofenschlacke
FeO	Eisen(II)-oxid
Fe ₃ O ₄	Eisen(II,III)-oxid
Fe ₂ O ₃	Eisen(III)-oxid
FÜ	Fremdüberwachung
GMH	Georgsmarienhütte GmbH
kg	Kilogramm
M.-%	Massenprozent
Mio.	Millionen
Mn	Mangan
Mo	Molybdän
Si	Silizium
SiO ₂	Siliziumdioxid
t	Tonne
Vol.-%	Volumenprozent
W/F-Verhältnis	Wasser/Feststoff Verhältnis
WPK	Werkseigene Produktionskontrolle

1. Zusammenfassung

1.1 Durchgeführte Untersuchungen, Entwicklungen, Modellanwendungen

Im Rahmen des Projektes wurden Versuche zur Verbesserung der Eigenschaften von EOS im schmelzflüssigen Zustand zur Erzeugung hochwertiger Produkte durchgeführt. Dabei konnten das Einbringen des Behandlungsmittels Siliziumdioxid in Labor- und Technikumsversuchen weiter verbessert und die Einsatzmengen minimiert werden. In Laborversuchen wurden die Auswirkungen von Siliziumdioxid auf die EOS metallographisch und chemisch analysiert. Bei Versuchen zur Anwendung der EOS als Strahlmittel wurde das in dem Projekt erzeugte Strahlmittel vergleichend mit weiteren mineralischen Ersatzprodukten untersucht.

Die Verwendung der behandelten EOS als Straßenbaustoff kann bis in die hochqualitativen Bereiche erfolgen. Es scheint möglich, dass durch die untersuchte Behandlungsmethode beide Märkte bedient werden können.

1.2 Erzielte Ergebnisse

Bereits in den Laborversuchen stellte sich heraus, dass Siliziumdioxid ein zielführendes Behandlungsmittel darstellt. Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse belegen, dass die Anforderungen der Regelwerke für den Verkehrswegebau und für Strahlmittel eingehalten wurden. Zudem bewirkte die schnelle Abkühlung der EOS eine weitere positive Verbesserung ihrer Eigenschaften. Die Technikumsversuche, die bei der Georgsmarienhütte GmbH durchgeführt wurden, bestätigten die aus den Laborversuchen gewonnenen Erkenntnisse. Die Anforderungen an die Chloridkonzentration im Eluat sowie die Schwermetalle im Feststoff nach BGR 500 konnten sicher eingehalten werden. Lediglich die Leitfähigkeit des Eluats wurde teilweise überschritten. Die prozessübliche Aufbereitung der EOS als Strahlmittel durch einen Strahlmittelproduzenten zeigte, dass die Kornfraktionen 0,5-1,4 mm und 1-2 mm alle Anforderungen der Strahlmittelnorm (DIN EN ISO 11126-6:2018-12) einhalten konnte. Die Feinstfraktion 0,2-0,5 mm zeigte hingegen erhöhte Werte der Leitfähigkeit. Bei Versuchen der Universität Duisburg-Essen wurde das aus der EOS aufbereitete Strahlmittel vergleichend mit weiteren mineralischen Strahlmitteln untersucht. Hierbei stellte sich heraus, dass das Strahlmittel aus der behandelten EOS eine Alternative zu den anderen mineralischen Strahlmitteln wie zum Beispiel Schmelzkammergranulat darstellen kann.

1.3 Empfehlungen für das weitere Vorgehen

Die entwickelte Prozesstechnik zur Behandlung der EOS kann als erfolgreich angesehen werden. Es gilt nun diesen Prozess in die betriebliche Struktur des Stahlwerks umzusetzen, um auch über größere Chargenserien den Prozess zu verifizieren. Damit sollte die Möglichkeit geschaffen sein, dass Material in die meisten Asphaltsschichten normgerecht einbauen zu können.

Für eine Nutzung als Strahlmittel müssen weitergehende Untersuchungen zur Aufbereitungstechnik, maßgeblich mit einer Magnetseparation, durchgeführt werden. Da ein mineralisches Strahlmittel üblicherweise keine Stahlgranalien enthalten darf, ist eine Magnetseparation erforderlich, welche jedoch aufgrund der hohen Magnetit-Anteile in der EOS nicht praktikabel ist. Sobald dazu eine Lösung gefunden wurde, kann mit dem Material auch der Strahlmittelmarkt bedient werden, da das Material sowohl die normativen Grenzwerte einhält als auch gute Strahl-Eigenschaften zeigt.

1.4 Kooperationspartner

Hermann Rauhen GmbH & Co. KG vorm. Rauhen Steinhandel,
Felsenstr. 32, 45479 Mülheim a. d. Ruhr

Universität Duisburg-Essen, Institut für Technologien der Metalle,
Lehrstuhl für Metallurgie der Eisen und Stahlerzeugung
Friedrich-Ebert-Str. 12, 47119 Duisburg

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

Das Vorhaben wurde gefördert unter dem Aktenzeichen 34904/01-21 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt.

2. Einleitung

Strahlmittel werden bei der Strahlverfahrenstechnik für vielfältige Anwendungen genutzt. Neben den ursprünglichen Anwendungen, wie z. B. dem Entsanden von Gussteilen, werden sie bei metallischen Oberflächen unter anderem für die Reinigung oder das Abtragen von Schichten, Entrosten oder für Oberflächenveredelungen bzw. zur Formgebung verwendet.

Dabei sind Strahlmittel hochwertige Produkte, an welche besondere Anforderungen gestellt werden. Diese beinhalten die konstante Qualität, den gesundheitlich sicheren Umgang beim Arbeiten und geringe Korrosionsreaktionen mit den zu strahlenden Oberflächen.

Das bisher wichtigste mineralische Strahlmittel ist das Schmelzkammergranulat (SKG) aus der Verstromung von Steinkohle, aufgrund seiner vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten [Sti94]. Das Schmelzkammergranulat entsteht durch nicht brennbare, flüssige Anteile bei der Kohlefeuerung und wird nach dem Aufbereiten als Strahlmittel in der Industrie verwendet. Die Veränderungen im Energiesektor (Stichwort „erneuerbare Energien“) führen jedoch zu einer rückläufigen Verwendung von Steinkohle zur Verstromung. Zusammen mit den Veränderungen in der Kraftwerkstechnik (neue Anlagen arbeiten ausschließlich mit Trockenfeuerung bei ca. 1400 °C, das SKG entsteht jedoch nur beim Prozess der Schmelzfeuerung bei ca. 1700 °C, die zukünftig nicht mehr zum Einsatz kommen wird) wird dieses Material jedoch zukünftig immer weniger zur Verfügung stehen und ist bereits heute nicht mehr in ausreichendem Maße auf dem Markt verfügbar. Durch das beschlossene Ende der Kohleverstromung 2038 und dem damit einhergehenden Wegfall der Kohlekraftwerke wird das SKG dann vollständig verschwinden. Die so entstehende Versorgungslücke beträgt in Deutschland rund 200.000 Tonnen pro Jahr [Ley17]. Das Schließen dieser Versorgungslücke mit natürlichen Mineralstoffen widerspricht jedoch den Zielen der Schonung natürlicher Ressourcen und ist ebenfalls mit höheren Kosten verbunden. Daher wird nach anderen künstlich erzeugten Materialien gesucht, die das demnächst nicht mehr verfügbare Schmelzkammergranulat ersetzen können.

Derzeit gibt es bereits einige andere mineralische Strahlmittel, die alle unterschiedliche Eigenschaften aufweisen und daher auch unterschiedlich eingesetzt werden. Diese sind beispielsweise Schlacken aus Nickel- und Kupferhütten, Hochofenschlacke sowie Granat- und Olivinsand. Neben den im Vergleich zum SKG unterschiedlichen Eigenschaften, werden aber auch diese Materialien nicht in ausreichender Menge und Qualität als Strahlmittel produziert, so dass die Marktlücke ohne Naturmaterialien nicht geschlossen werden kann.

Eine Alternative kann die Elektrolichtbogenofenschlacke darstellen. Mit einer Produktion von ca. 35,7 Mio. t Rohstahl im Jahr 2020 ist Deutschland weltweit der achtgrößte Stahlhersteller. Rund 12 Mio. t Rohstahl werden dabei in der Elektrostahlroute aus Schrott in Elektrolichtbogenöfen hergestellt, wobei als ein Nebenprodukt Elektrolichtbogenofenschlacke entsteht. Hierbei werden Schrotte, zusammen mit Roheisen, mithilfe eines Elektrolichtbogens zu Rohstahl verarbeitet [Wor21]. Die Zusammensetzung dieser Schlacken ist bedingt durch die Reaktionen während der Stahlherstellung ein Gemisch aus den Oxiden Siliziumdioxid, Calciumdioxid, Magnesiumoxid und Aluminiumoxid. Bei der Jahresproduktion eines Elektrostahlwerks von ca. 1,2 Mio. t Rohstahl entstehen so etwa 0,18-0,19 Mio. t EOS. Diese wird derzeit maßgeblich als Baustoff im Verkehrswegebau eingesetzt, ein Vermarktungsweg welcher in den letzten Jahren zunehmend schwieriger wurde.

Ziel in diesem Vorhaben war es deshalb ein Verfahren zu entwickeln, mit welchem die Elektroofenschlacke so eingestellt werden kann, dass sie den hohen Anforderungen an ein Strahlmittel entspricht.

Dazu zählen einerseits die Eluierbarkeit von Stoffen, welche in Hinblick auf die Reaktionen mit der zu strahlenden Oberfläche einen entscheidenden Faktor darstellt. Die elektrische Leitfähigkeit sowie die Konzentration von Chloriden im Eluat sind hier die entscheidenden Parameter, die es einzuhalten gilt. Weiterhin müssen Feststoffgrenzwerte der BGR 500 [DGU21] eingehalten werden. Die dort beschriebenen „maximalen Gehalte an gefährlichen Stoffen in Strahlmitteln“ beinhalten sowohl Einzel- als auch Summenparameter-Grenzwerte. Zudem gibt es einige technische Anforderungen, wie die scheinbare Rohdichte.

Diese Grenzwerte sind mit üblichen EOS nicht zu erreichen, sodass es bislang kein Strahlmittel aus EOS gibt, welches alle Anforderungen der DIN EN ISO 11126 erfüllt.

Im Rahmen diverser Forschungs- und Entwicklungsarbeiten der letzten Jahre konnte gezeigt werden, dass durch gezielte Einflussnahme auf die chemische Zusammensetzung und die Erstarrungsstruktur von Elektroofenschlacke das Elutionsverhalten, also das Herauslösen von Stoffen aus der EOS, beeinflusst werden kann. Die grundlegende Idee des Verfahrens zur Herstellung von Strahlmittel aus EOS liegt in der Behandlung im schmelzflüssigen Zustand und einer möglichen Anpassung der Abkühlgeschwindigkeit.

Bei der Aufbereitung der Elektroofenschlacke in einem großtechnischen Betrieb wird nicht nur das Kornband, welches für die Herstellung eines Strahlmittels verwendet werden kann, erzeugt. Die neben dem Produktsegment Strahlmittel ebenfalls erzeugten Korngrößen können für weitere hochwertige Anwendungen verwendet werden, um das gesamte Material umweltfreundlich und nachhaltig zu verwenden. Aus diesem Grund werden die in diesem Vorhaben erzeugten Schlacken ebenfalls in Hinblick auf die Verwendung als Asphaltdeckschicht geprüft, bei der es sich um ein hochwertiges Baustoffprodukt mit ebenfalls hohen Anforderungen an die Produktqualität handelt.

Der Einsatz von EOS im Asphalt ist bereits erprobt und unter bestimmten Randbedingungen möglich. Dabei spielt insbesondere die Raumbeständigkeit eine wichtige Rolle, welche die Schlacke erfüllen muss. Da auch weitere technische Anforderungen, wie der Widerstand gegen Polieren oder Schlagzertrümmerungswerte eingehalten werden müssen, ist dies nur für einen kleinen Teil der EOS in Deutschland möglich. Der Bedarf auch an dieser Stelle Naturmaterial zu substituieren und damit der Ressourcenschonung gerecht zu werden, ist auch in diesem hochqualitativen Marktsegment gegeben und stellt in Kombination mit der Strahlmittelerzeugung, neuartige Herausforderungen.

Neben Parametern wie dem Schlagzertrümmerungs- oder Polierwert, ist maßgeblich die Volumenbeständigkeit von großer Relevanz. Diese kann durch die Hydratation von freiem Kalk oder Magnesiumoxid nicht mehr gegeben sein. Durch die zuvor vorgeschlagene Behandlung kann ein besonders raumstabilisiertes Material erzeugt werden, welches in dieser Hinsicht auch den hohen Ansprüchen im Asphalt genügt (Volumenzunahme im Dampfversuch $V_{3,5} = <3,5 \%$).

Der Bedarf an Zuschlagstoffen für Asphalt ist gegeben, da regionsabhängig die Naturmaterialien immer knapper werden und alternative Sekundärstoffe sowohl ökonomische als auch ökologische Vorteile bieten.

In dem hier vorgestellten Projekt wurde der Einfluss von Siliziumdioxid auf die EOS untersucht. Dazu wurden zunächst labortechnische Untersuchungen an der Universität Duisburg-Essen durchgeführt. Anschließend wurden in Zusammenarbeit mit dem Elektrostahlunternehmen Georgsmarienhütte GmbH betriebliche Versuche im Technikumsmaßstab an der flüssigen EOS durchgeführt.

Im Rahmen des Vorhabens wurden die folgenden Fragestellungen untersucht:

- Welchen Einfluss hat die Behandlung mit Siliziumdioxidträgern auf die EOS?
- Wie lässt sich die Schlacke aufbereiten und klassieren?
- Kann die EOS als Strahlmittel aufbereitet und genutzt werden?
- Kann die EOS als Asphaltkörnung aufbereitet und genutzt werden?

3. Hauptteil

3.1 Darstellung der Arbeitsschritte

Das Lösungskonzept und die Gliederung der Arbeitspakete orientierten sich an den Kompetenzen der beteiligten Projektpartner. Zunächst wurden Voruntersuchungen im Labormaßstab durchgeführt und anschließend an das Werk übermittelt.

3.1.1. Laborversuche

In diesem Abschnitt wird die Durchführung der Laborversuche an der Universität Duisburg-Essen beschrieben und auf die Entwicklung der Versuchsaufbauten eingegangen. Aufgrund des geringen Metallgehaltes innerhalb der EOS konnte sie nicht auf übliche Weise in einem Induktionsofen eingeschmolzen werden. Der verwendete Aufbau mit Tongraphit-Tiegeln bildet einen widerstandsbeheizten Ofen nach, bei dem die Wärme durch das Einkoppeln des Kohlenstoffes generiert und auf das Schmelzgut übertragen wird. Der Aufbau ist in der Abb. 1 dargestellt. Damit die Schlacke nicht mit dem Kohlenstoff in Kontakt kommt, wurde ein mehrschichtiger Aufbau auf Al_2O_3 -Basis entwickelt.

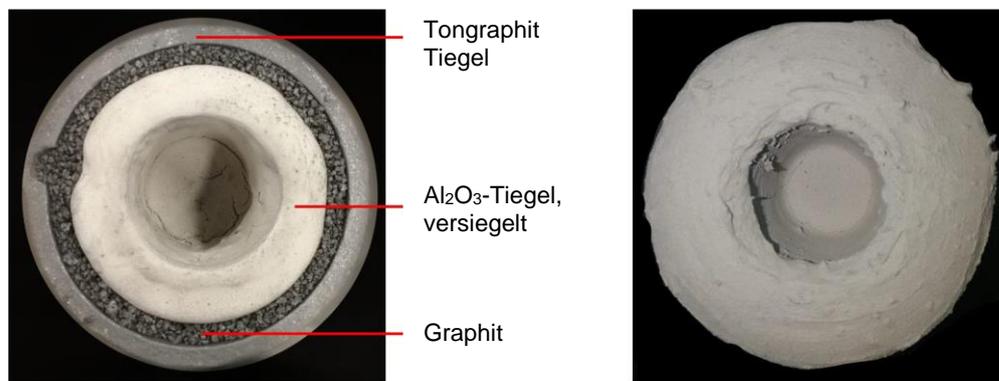


Abb. 1: Entwickelter Schmelztiegel

Die Temperatur der Schlacke wird mittels eines Typ-S Thermoelements gemessen. Die Schlacke wird vorher abgewogen und in den Tiegel chargiert. Anschließend wird der Tiegel mit einem Deckel verschlossen. Aufgrund des Aufbaus ist ein Eintrag von Al_2O_3 in die Schmelze von etwa 5 M.-% unvermeidbar. Aus diesem Grund wurden ergänzende Schmelzuntersuchungen am FEhS-Institut unter Einsatz von dichtgesinterten MgO-Tiegeln in einem Tammannofen durchgeführt, wodurch nahezu keine Interaktion mit der Schlacke vorliegt. Die weiteren Versuchsparameter wurden von der Universität Duisburg-Essen übernommen.

Für das Erschmelzen der Schlacke wird ein offener Induktionsofen der Firma ITG mit 25 kW Nennleistung benutzt. Pro Versuch wird der Tiegel mit 150 g Schlacke befüllt. Je nach Versuch wird Siliziumdioxid in vorher definierten Mengen dazugegeben. Die Schlacke wird auf 1500 °C erhitzt, damit diese in einem flüssigen Zustand vorliegt und in einen Thermoanalyse-Tiegel abgegossen werden kann. In diesem wird der Verlauf der Temperatur bei der Abkühlung gemessen. Insgesamt wurden 10 Versuche zur Ermittlung des Einflusses von Siliziumdioxid auf die Schlacke durchgeführt zuzüglich zwei ergänzender Versuche durch das FEhS.

- Versuch 1&2: ohne Zugabe von SiO₂ (TV1)
- Versuch 3&4: mit 5 M.-% SiO₂ (TV2)
- Versuch 5&6: mit 10 M.-% SiO₂ (TV3)
- Versuch 7&8: mit 15 M.-% SiO₂ (TV4)
- Versuch 9&10: mit 20 M.-% SiO₂ (TV5)
- Versuch 11 (FEhS): ohne Zugabe von SiO₂ (EHP-1)
- Versuch 12 (FEhS): mit 5 M.-% SiO₂ (EHP-2)

Nachdem die oxidische Schmelze erstarrt ist, werden Proben für metallographische Untersuchungen im Labor vorbereitet. Zunächst werden diese Proben gebrochen und anschließend mithilfe eines Epoxidharzes kalteingebettet. Nach dem Aushärten werden die Proben geschliffen und poliert. Die Aufbereitung der Proben erfolgt wasserfrei, um die Probenoberflächen vor Reaktionen zu schützen. Anschließend wurden mit einem Lichtmikroskop und einem Rasterelektronenmikroskop Detailaufnahmen der Phasen angefertigt. Neben den Proben aus den Schmelzversuchen wurde auch eine Probe der Ausgangsschlacke zum Vergleich erstellt.

3.1.1.1 Behandlung der EOS

In diesem Abschnitt wird die labortechnische Behandlung der EOS diskutiert. Dafür werden die metallographischen Auswertungen der Proben dargestellt. Diese wurden licht- und rasterelektronenmikroskopisch untersucht. In der Abb. 2 sind die untersuchten Proben im Ausgangszustand dargestellt.

Die Schlacke wird nach dem Schmelzen sichtbar dichter, da es sich bei der Ausgangsschlacke um eine Schaumslagge handelt. Die Abkühlung der in den Laborversuchen erzeugten Proben, erfolgte in Thermoanalyse-Tiegeln. Es konnte mit zunehmender SiO₂ Zugabe eine leichte Abnahme der Viskosität beobachtet werden. Die Schlacken mit einem SiO₂-Gehalt von bis zu 10 M.-% weisen ein sprödes Verhalten auf, und zerbrechen schon beim Entnehmen aus dem TA-Tiegel. Die Schlacken mit einem SiO₂-Gehalt von über 10 M.-% besitzen eine festere Struktur.



Ausgangsschlacke Probe 1 (Ausgangsschlacke)



Schlacke 0% SiO₂ Probe 2 (Versuch 1&2)



Schlacke 5% SiO₂ Probe 3 (Versuch 3&4)



Schlacke 10% SiO₂ Probe 4 (Versuch 5&6)



Schlacke 15% SiO₂ Probe 5 (Versuch 7&8)



Schlacke 20% SiO₂ Probe 6 (Versuch 9&10)

Abb. 2: Makroskopische Aufnahmen der erstarrten Schlacken

In der Abb. 3 ist die lichtmikroskopische Aufnahme der Referenzprobe dargestellt. Diese Probe wurde nicht umgeschmolzen und stellt den Ausgangszustand der EOS dar.

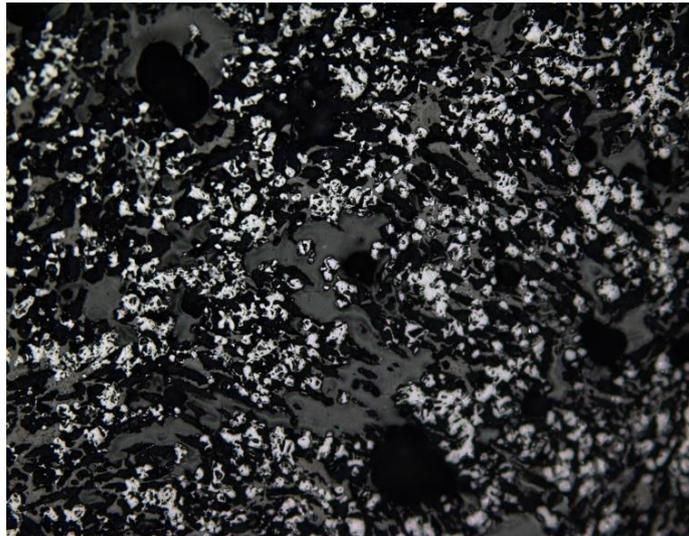


Abb. 3: Lichtmikroskopische Aufnahme der Ausgangsschlacke, Referenzprobe.

Die hellen Bereiche in dieser Abbildung lassen auf einen erhöhten Anteil an Eisenoxiden innerhalb der Schlacke schließen.

Die Abb. 4 zeigt den ausgewählten Bereich des Gefüges in 300-facher Vergrößerung. Die Aufnahmen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop angefertigt. Dadurch lassen sich Elementgehalte der unterschiedlichen Phasen durch eine EDX-Analyse bestimmen. Bei der gewählten Vergrößerung lassen sich Unterschiede in der Phasenstruktur besser erkennen.

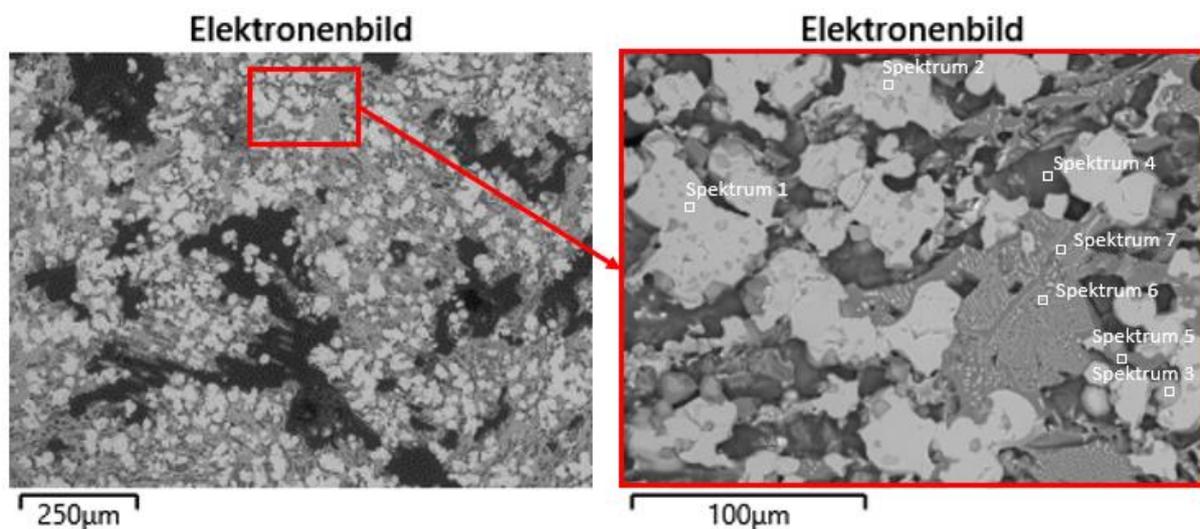


Abb. 4: REM- und EDX-Analyse bei einer 300-Vergrößerung der Probe 1

In der Tab. 1 sind die Elementverteilungen der jeweiligen Spektren aufgeführt.

Spektrumname	C	O	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Gesamt
Spektrum 1	8.06	25.36	7.17	2.46	2.14				3.29	0.17	0.07	1.34	9.01	40.94	100.00
Spektrum 2	8.30	25.02	7.09	2.49	2.05				3.58	0.19		1.31	9.07	40.90	100.00
Spektrum 3	7.55	31.42	5.98	6.76	1.99				4.20	0.26	0.24	19.22	4.58	17.79	100.00
Spektrum 4	7.45	41.20	1.46	2.09	15.98	0.25	0.08	0.06	17.82	0.18		0.59	2.35	10.51	100.00
Spektrum 5	15.25	38.94	1.32	2.19	11.79	0.24	0.06		17.62	0.23		0.45	2.25	9.66	100.00
Spektrum 6	8.69	33.31	1.71	13.47	7.27				19.25	0.28		0.60	2.83	12.59	100.00
Spektrum 7	8.48	29.31	5.26	6.26	3.78	0.09	0.05		8.72	0.17		0.57	6.69	30.61	100.00

Tab. 1: Chemische Zusammensetzungen ausgewählter Spektren der Referenzprobe.

Die Analyse der Spektren zeigt, dass es sich bei den helleren Phasen (Spektrum 1 und Spektrum 2) scheinbar um Wüstit handelt. Die Phasen weisen einen Eisengehalt von über 40 % auf. Das Spektrum 3 zeigt einen erhöhten Anteil an Chromoxid. Der Anteil an Chromoxid in den Spektren 1 und 2 könnte auf Chromit-Phasen in der Schlacke hindeuten. Die Spektren 4, 5 und 6 zeigen erhöhte Konzentrationen an Calcium, Silizium, Eisen und Sauerstoff, so dass davon ausgegangen werden kann, dass es sich um ein Calciumsilikat mit gewissen Anteilen an Eisen handelt.

In der Abb. 5 ist die lichtmikroskopische Aufnahme des Versuches TV 1 dargestellt. Diese Probe wurde ohne die Zugabe von SiO_2 umgeschmolzen. Es liegt der zum größten Teil eisenhaltige Wüstit, der in der Ausgangsschlacke zu sehen ist, in einer stark dendritischen Form vor. Bei der Präparation der Proben ist aufgefallen, dass durch den Schleif- und Poliervorgang die Oberfläche zerkratzt wurde. Dadurch kann auf eine weiche Grundmatrix geschlossen werden. Diese dendritische Struktur und die Grundmatrix erklären den sehr spröden Zustand der EOS.

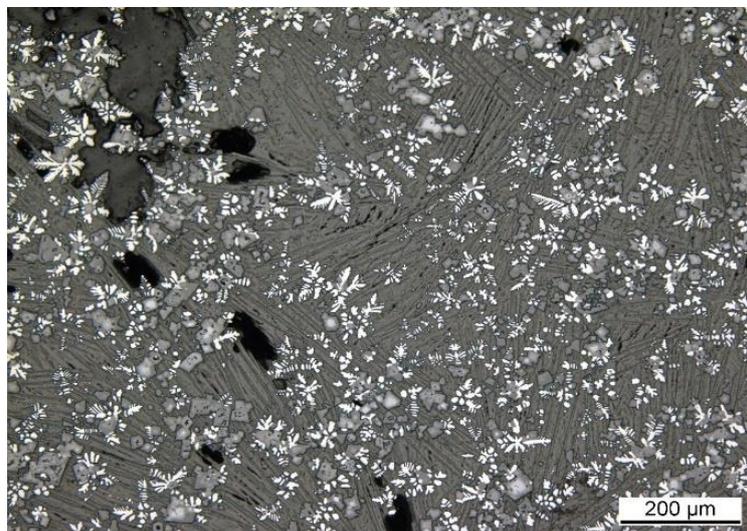


Abb. 5: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe TV 1.

Mithilfe des Rasterelektronenmikroskops wurde an dieser Stelle eine quantitative EDX-Analyse angefertigt. Der hierbei untersuchte Bildausschnitt ist in der Abb. 6 dargestellt.

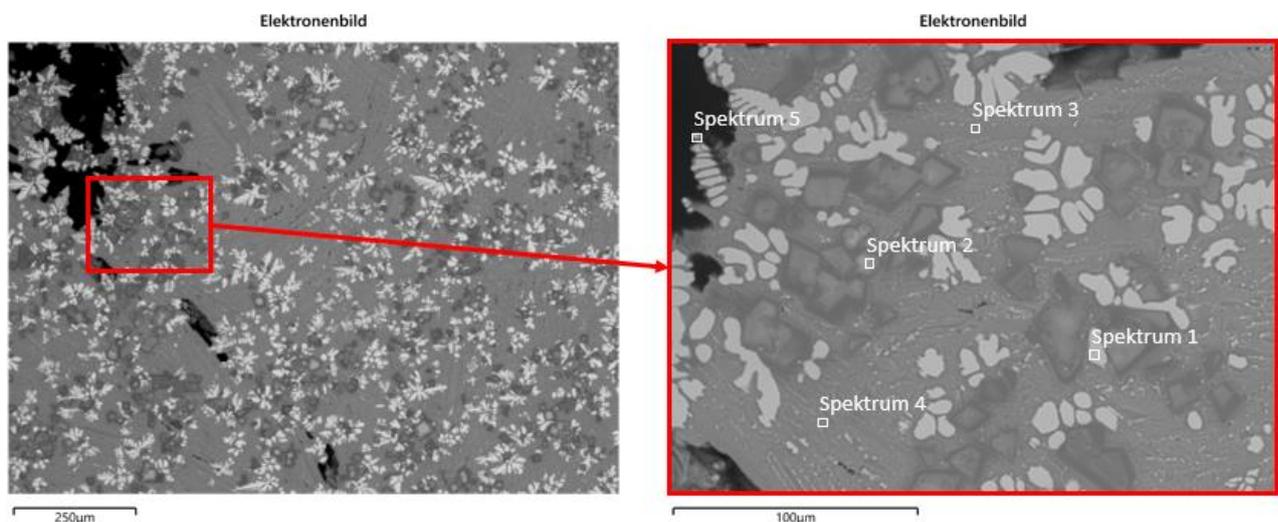


Abb. 6: REM- und EDX-Analyse bei einer 300 fachen-Vergrößerung der Probe TV 1.

Die jeweiligen Elementkonzentrationen der Spektren sind in der Tab. 2 aufgetragen.

Spektrumname	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Gesamt
Spektrum 1	6.28	25.64		4.28	5.34	3.52				5.85	0.20		1.07	7.39	40.45	100.00
Spektrum 2	7.94	31.49		4.79	7.58	3.01				5.39	0.12	0.23	20.37	3.70	15.38	100.00
Spektrum 3	9.15	32.48	0.17	4.20	3.55	11.69	0.29			24.23	0.18	0.14	0.60	2.51	10.81	100.00
Spektrum 4	8.11	33.50	0.14	2.64	9.47	10.78	0.06	0.15		20.62	0.27		0.67	2.40	11.18	100.00
Spektrum 5	31.82	24.03		2.82	2.57	2.07			0.08	3.55	0.19	0.06	0.34	4.94	27.53	100.00

Tab. 2: Chemische Zusammensetzungen ausgewählter Spektren der Probe TV 1.

Aus den Spektren der Detailaufnahme wird sichtbar, dass es sich bei dem Spektrum 1 um Wüstite handelt. Beim Spektrum 1 liegt der Eisengehalt bei 40,45 Massen-%. Das Spektrum 2 deutet auf Chromit hin. Chromite sind durch ihre spinellartige Kornform mit einem dunklen Rand, der zur Mitte hin heller wird, erkennbar. Bei den untersuchten Spektren 3 und 4 handelt es sich um ein Calciumsilikat, das die Grundmasse darstellt.

In der Abb. 7 ist die lichtmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Probe TV 2 dargestellt. Bei dieser Probe wurde die oxidische Schmelze mit der Zugabe von 5-% SiO_2 behandelt. Hier liegt wieder eine stark dendritische Ausprägung vor. Diese Probe weist ebenfalls ein sprödes Verhalten auf.

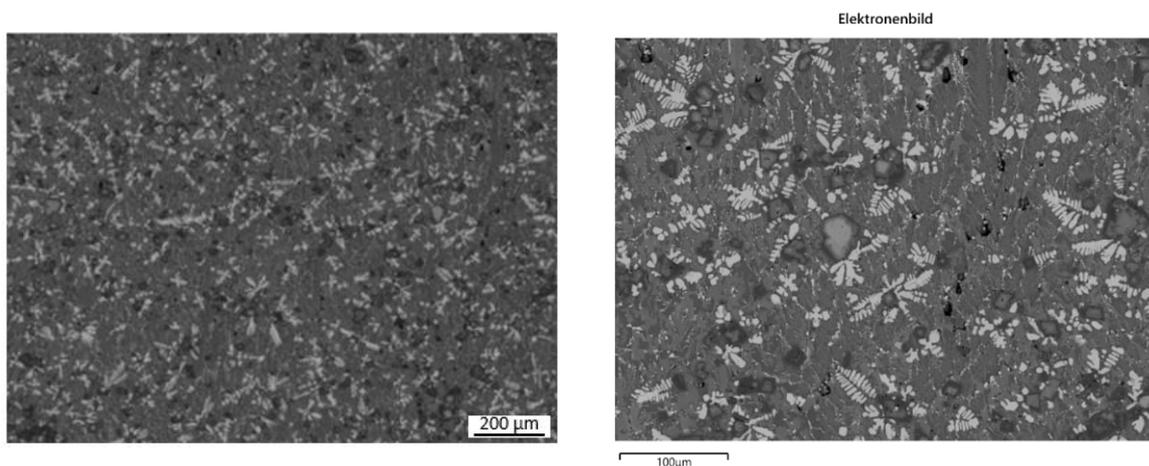


Abb. 7: Lichtmikroskopische und REM-Aufnahme der Probe TV 2.

Die EDX-Spektren wurden in dem Bildausschnitt, welcher in der Abb. 7 dargestellt ist aufgenommen.

Die quantitativen Analysen der jeweiligen Spektren, die im Rasterelektronenmikroskop untersucht wurden, sind in der Abb. 8 abgebildet.

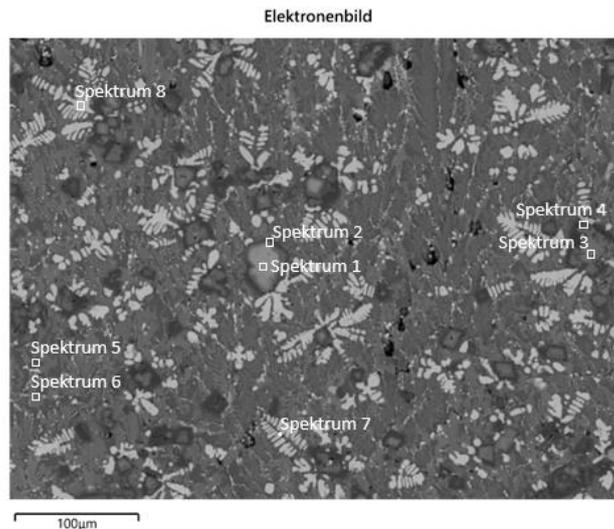


Abb. 8: Ausgewählte Spektren der REM-Aufnahme der Probe TV 2.

Die dazugehörigen Elementgehalte der Spektren sind in der Tab. 3 aufgeführt.

Spektrumname	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Gesamt
Spektrum 1	2.58	31.56		5.22	5.75	4.12	0.09	0.08	6.42	0.17	0.21	24.08	3.81	15.89	100.00
Spektrum 2	3.64	35.01		7.42	19.46	5.15			7.44	0.30	0.29	1.49	3.36	16.44	100.00
Spektrum 3	2.68	33.04		6.42	10.88	4.25			6.41	0.25	0.26	17.01	3.70	15.11	100.00
Spektrum 4	3.10	34.99		7.70	20.27	5.15			7.44	0.21	0.25	0.92	3.38	16.59	100.00
Spektrum 5	3.29	34.01	0.21	2.65	10.10	12.21	0.11	0.27	23.20	0.17		0.32	2.45	11.01	100.00
Spektrum 6	3.16	32.46		4.79	3.50	13.67	0.18	0.08	21.87	0.23		0.33	4.69	15.04	100.00
Spektrum 7	3.41	31.99	0.16	3.73	6.84	11.59			20.07	0.20		0.46	3.60	17.95	100.00
Spektrum 8	3.13	25.86		4.60	4.09	4.59			6.97	0.32	0.17	0.47	6.98	42.82	100.00

Tab. 3: Chemische Zusammensetzungen ausgewählter Spektren der Probe TV 2.

Das Spektrum 1 liegt in einer Chromit-Phase mit einem Chromgehalt von 24,08 %. Bei der dunklen Umrandung der Chromit-Phase handelt es sich um eine Phase aus Aluminium- und Magnesiumoxid.

Bei dem Spektrum 3 handelt es sich ebenfalls um Chromit mit hauptsächlich Aluminiumoxid an den Grenzflächen. Auffällig ist hier, dass das Zentrum dunkler ist als bei der Chromit-Phase zuvor. Das kann eventuell auf den niedrigeren Chromgehalt (17,01 M.-%) und den höheren Aluminiumgehalt (10,88 M.-%) zurückgeführt werden. Schwerere Elemente wie beispielsweise Chrom, sorgen für eine stärkere Rückstreuung des Elektronenstrahles und erscheinen deshalb heller in den REM-Aufnahmen.

In den Umrandungen der Spektren 2 und 4 sind die Magnesium-, Silizium- und Calciumgehalte etwas höher als in den Spektren 1 und 3. Bei der Phase in Spektrum 5 ist ein hoher Calciumgehalt (23,20 M.-%) vorzufinden. Der Siliziumgehalt liegt bei 12,21 M.-% und der Aluminiumgehalt bei 10,10 %. Bei den Spektren 6 und 7 handelt es sich aufgrund der Elementgehalte wieder um Calciumsilikate. Im Spektrum 8 sind ein sehr hoher Eisenanteil (42,82 M.-%) vorzufinden, demzufolge handelt es sich bei der Phase abermals um ein Gemisch aus Eisen- und Manganoxid handelt. Es fällt zudem auf, dass sich die dendritischen Strukturen in der Nähe der Chromit-Phase befinden.

In der Abb. 9 sind licht- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe TV 3 dargestellt.

Auf der linken Seite ist die lichtmikroskopische Aufnahme und auf der rechten Seite die dazugehörige REM-Aufnahme in 300-facher Vergrößerung des markierten Bereichs zu sehen. Es sind vereinzelt dendritische Ausprägungen zu sehen.

In der vergrößerten REM-Aufnahme sind Einschlüsse von Eisenpartikeln zu sehen. Im oberen linken Bildrand haben sich Eisen-Phasen um eine Chromit-Phase gebildet. Außerdem ist ein großer Eiseneinschluss im oberen Bereich des Gefüges zu sehen. Die grauen Phasen scheinen gerichtet in dieselbe Richtung zu verlaufen. Des Weiteren sind dunklere graue Phasen zu sehen.

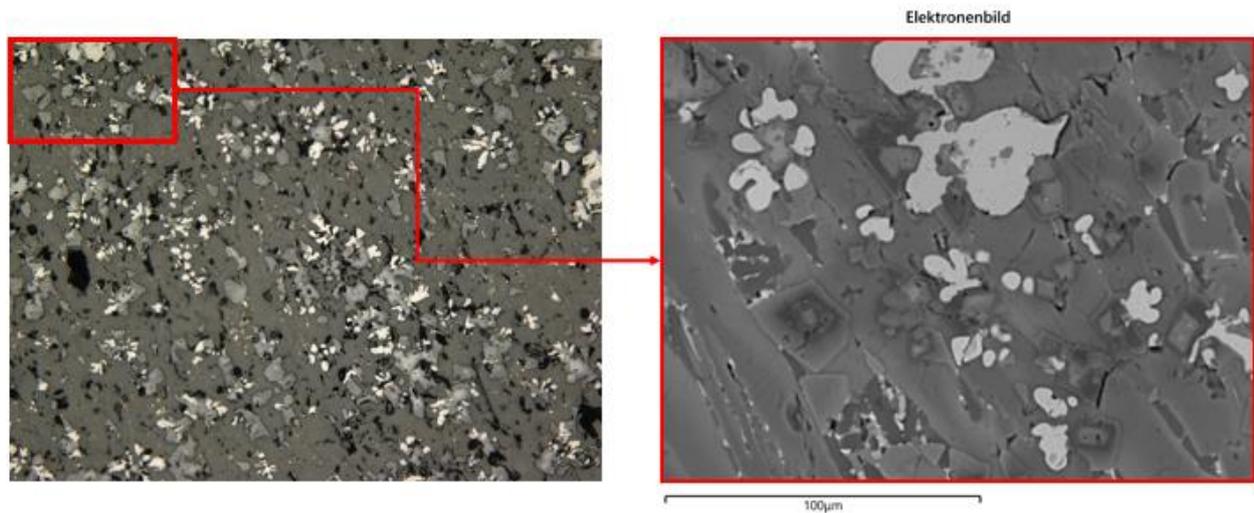


Abb. 9: Lichtmikroskopische Aufnahme und REM-Aufnahme, Probe TV 3.

Die quantitative EDX-Analyse wurde an ausgewählten Stellen, wie in der Abb. 10 dargestellt, durchgeführt.

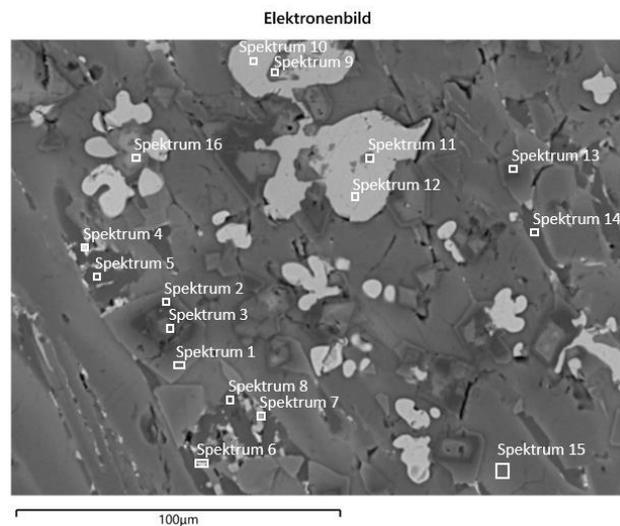


Abb. 10: Ausgewählte Spektren in der REM-Aufnahme zum Gefüge 2, Probe TV 3.

Die dazugehörigen Elementgehalte sind in der Tab. 4 aufgeführt.

Spektrumname	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Cu	Ba	Gesamt
Spektrum 1	3.03	32.86		3.99	15.31	5.52				7.15	0.47	0.35	0.56	4.40	26.37			100.00
Spektrum 2	3.06	34.78	0.10	7.11	17.57	5.55				7.22	0.22	0.16	1.63	3.64	18.94			100.00
Spektrum 3	2.92	34.34		5.84	11.65	5.29				7.71	0.29	0.14	8.90	3.78	19.13			100.00
Spektrum 4	4.03	19.76	0.40	2.00	3.82	6.62	0.20	11.89	0.15	10.12	0.27		0.53	2.75	36.55	0.91		100.00
Spektrum 5	2.93	34.44	0.42	1.82	9.24	12.52	0.18	0.18		21.88	0.24		0.57	2.61	12.96			100.00
Spektrum 6	4.70	19.27	0.28	1.80	4.39	7.72	0.12	12.64	0.29	10.65			0.45	2.45	32.23	0.71	2.29	100.00
Spektrum 7	2.86	30.73		2.13	5.30	6.58	1.22	0.12		12.74	3.29	0.43	0.43	4.21	29.97			100.00
Spektrum 8	3.05	34.15	0.51	1.81	8.91	12.70	0.11			21.65	0.30		0.59	2.70	13.52			100.00
Spektrum 9	2.77	32.33		6.45	10.79	4.70				6.32	0.24	0.16	8.67	4.00	23.57			100.00
Spektrum 10	2.73	26.60		6.10	2.89	4.95				6.43	0.19	0.15	0.83	5.99	43.14			100.00
Spektrum 11	2.80	31.38		6.05	9.97	4.77				6.00	0.22	0.27	6.77	4.47	27.30			100.00
Spektrum 12	2.93	26.33		5.64	2.93	4.70				6.05	0.16		1.03	5.91	44.32			100.00
Spektrum 13	2.88	34.39		7.19	17.00	5.72				7.39	0.23	0.19	1.79	3.67	19.55			100.00
Spektrum 14	3.58	34.11	0.41	2.05	8.55	12.68	0.23	0.06		21.81			0.59	2.82	13.11			100.00
Spektrum 15	3.64	33.26		5.08	2.27	13.94				20.04			0.51	4.75	16.53			100.00
Spektrum 16	2.40	31.07		5.03	4.99	4.76				6.39	0.12	0.26	21.67	4.60	18.71			100.00

Tab. 4: Chemische Zusammensetzungen der ausgewählten Spektren, Probe TV 3.

In den Phasen, in denen die Spektren 1 und 2 positioniert wurden, sind Aluminiumoxide und Calciumoxide vermehrt vertreten. Dabei weist Spektrum 1 hierbei höhere Eisen- und Mangangehalte auf. In diesem Bereich liegen geringere Gehalte an Magnesium, Aluminium und Chrom vor. Im Zentrum dieser Phase, hier Spektrum 3, sind neben einer Aluminiumoxidverbindung auch Chrom- und Calciumoxid vorhanden. Die weißgrauen Phasen in den Spektren 4 und 6 weisen den geringsten Anteil an Sauerstoff (19,76 M.-% beziehungsweise 19,27 M.-%) auf. Auffallend ist hier der hohe Schwefelanteil von über 10 %, was auf die Bildung von Sulfiden hindeutet. In beiden Spektren ist Kupfer in geringen Anteilen (<1 %) enthalten. Außerdem befindet sich im Spektrum 6 Barium (2,29 M.-%). Die grauen Phasen, in denen die Spektren 5, 8, 14 und 15 positioniert wurden, bestehen aus einer calciumsilikatischen Grundmasse.

In den Spektren 9 und 13 liegen überwiegend Aluminiumoxidverbindungen vor. Bei den Spektren 10 und 12 liegen, wie schon zuvor beobachtet, Phasen vor, die aus Eisen- und Manganoxiden bestehen. Das Spektrum 16, zeigt ein Chromoxid.

In diesem Abschnitt wird die Probe 5 lichtmikroskopisch und rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Die oxidische Schmelze dieser Probe wurde mit einer Zugabe von 15 M.-% SiO₂ behandelt. In der Abb. 11 ist die Aufnahme im Lichtmikroskop zu sehen.

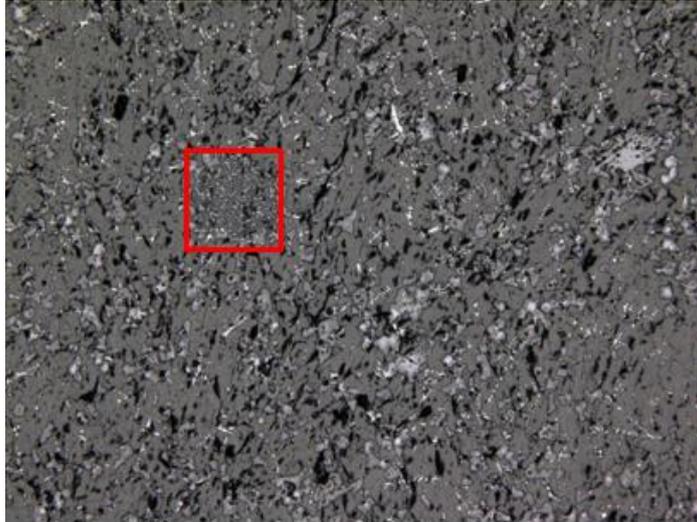


Abb. 11: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe TV 4.

Es sind kaum eisenhaltige Phasen, wie in den Proben zuvor, auszumachen. Die sonst dendritische Ausprägung des Eisenoxides ist nun fein dispergiert vorzufinden.

In der REM-Aufnahme, welche in der Abb. 12 dargestellt ist, tritt weitestgehend eine graue Phase in der Grundmatrix auf. In dieser befinden sich lange, hellgraue Strukturen. Des Weiteren ist eine kreisförmige Phase zu erkennen. Auf diese wird im EDX-Mapping und in der EDX-Analyse (bei 360-facher Vergrößerung) genauer eingegangen.

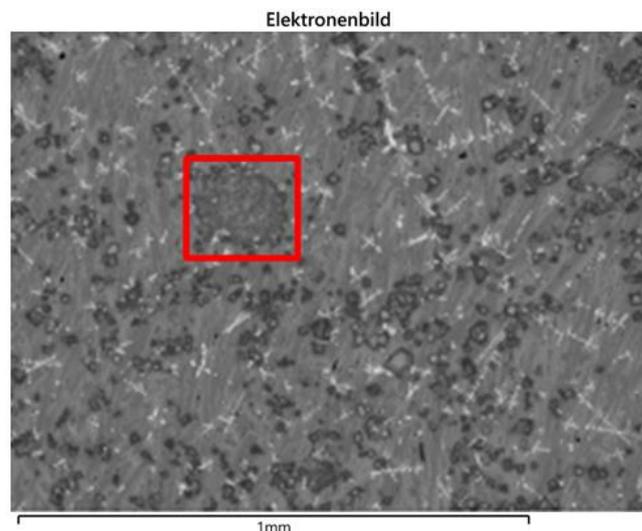


Abb. 12: REM-Aufnahme der Probe TV 4.

Die Spektren, welche zur quantitativen Bestimmung der Elementgehalte, gewählt wurden, sind in der Abb. 13 dargestellt.

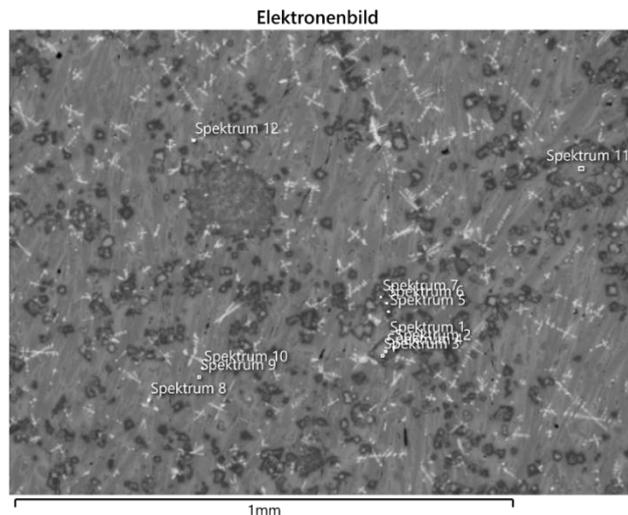


Abb. 13: Ausgewählte Spektren in der REM-Aufnahme der Probe TV 4.

Die jeweiligen Elementgehalte sind in der Tab. 5 aufgeführt.

Spektrumname	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Cu	Nb	Ba	Gesamt
Spektrum 1	2.87	35.23		7.40	20.65	5.32				6.18	0.25	0.28	1.67	3.35	16.81				100.00
Spektrum 2	2.66	33.39		6.54	13.62	5.01				6.09	0.21	0.18	11.95	3.56	16.78				100.00
Spektrum 3	2.57	32.06		5.97	9.63	4.67				5.70	0.19	0.28	18.68	3.99	16.25				100.00
Spektrum 4	2.34	31.69		5.65	7.53	4.61				5.61	0.15	0.21	22.50	4.02	15.69				100.00
Spektrum 5	3.60	34.69		7.44	20.02	5.56				6.67	0.20	0.33	1.61	3.29	16.59				100.00
Spektrum 6	3.01	34.98		6.39	16.55	6.08	0.09			8.15	0.13	0.26	4.04	3.61	16.71				100.00
Spektrum 7	3.09	32.95		5.68	12.18	4.61				5.58	0.21	0.17	14.61	3.52	17.40				100.00
Spektrum 8	2.70	25.40		2.23	3.38	5.94		0.10		7.19	0.31	0.14	0.38	4.03	48.21				100.00
Spektrum 9	2.92	32.27		3.58	2.95	14.11	0.14	0.11		19.36	0.23		0.45	4.87	19.01				100.00
Spektrum 10	2.87	33.14	1.20	2.06	7.66	13.15	0.58	0.26	0.42	17.68	0.66		0.49	3.22	15.63		0.27	0.71	100.00
Spektrum 11	2.39	31.98		6.31	9.50	4.29				5.23	0.23	0.26	20.99	3.98	14.85				100.00
Spektrum 12	4.77	17.42		1.81	4.12	5.72	0.24	15.45		7.87	0.34		0.54	2.35	38.63	0.75			100.00

Tab. 5: Chemische Zusammensetzungen der ausgewählten Spektren, Probe TV 4.

Die EDX-Analyse bestätigt die Erkenntnisse aus den Proben zuvor. So handelt es sich bei den Spektren 2 bis 4 und 7 um Chromite. Die Randgebiete haben demnach einen sehr hohen Aluminium- (etwa 20 M.-%) und erhöhten Magnesiumanteil (etwa 7,40 M.-%). In den Randgebieten liegt dafür aber ein geringerer Chromanteil (etwas höher als 1,60 M.-%) vor. Im Zentrum der Chromite sind sehr hohe Chromanteile zu finden, mit niedrigeren Aluminium- und Magnesiumanteilen. Bei Spektrum 11 handelt es sich ebenfalls um Chromit. Wie im EDX-Mapping gezeigt, sind in den Phasen zwar auch die Silizium- und Calciumanteile vorhanden, aber dafür sind diese niedriger als in den calciumsilikatischen Phasen (Spektrum 9 und 10). Diese machen das graue Grundgefüge der Probe aus. Beim Spektrum 8 ist ein Eisengehalt von 48,21 M.-% vorzufinden, dementsprechend liegt hier eine eisenreiche Oxidphase vor. Das Spektrum 11 weist ebenfalls einen hohen Eisenanteil (38,63 M.-%) auf. Auffällig hierbei ist der Schwefelanteil von 15,45 M.-% und der niedrige Anteil von Sauerstoff (17,42 M.-%). Daraus lässt sich hier auf die Bildung von Eisensulfid schließen. Die Elemente Natrium, Phosphor, Kalium, Titan, Vanadium, Kupfer, Niob und Barium wurden nicht erwähnt, da diese in nur sehr geringen Mengen vorhanden sind.

In der Abb. 14, ist das kreisförmige Gebilde im Detail abgebildet. Es handelt sich um die Phase, die in den vorherigen Aufnahmen markiert wurde.

Elektronenbild

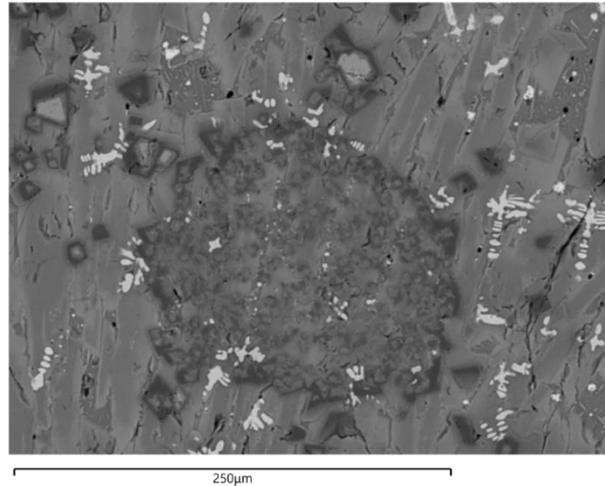


Abb. 14: REM-Aufnahme, 360-fache Vergrößerung, Probe TV 4.

Aus beiden Aufnahmen lässt sich aus vorhergehenden Erkenntnissen vermuten, dass diese Phase auf eine Chromanreicherung zurückzuführen ist. Zum einen deutet die Farbe und zum anderen die Form der einzelnen Strukturen darauf hin. Des Weiteren sind weitere Chromite im Gefüge zu sehen. In den Vergrößerungen wird ebenfalls ersichtlich, dass Eisenoxide dendritisch erscheinen.

In der Abb. 15 sind die ausgewählten Spektren, die zur quantitativen Analyse des Bildausschnittes gewählt wurden, dargestellt.

Elektronenbild

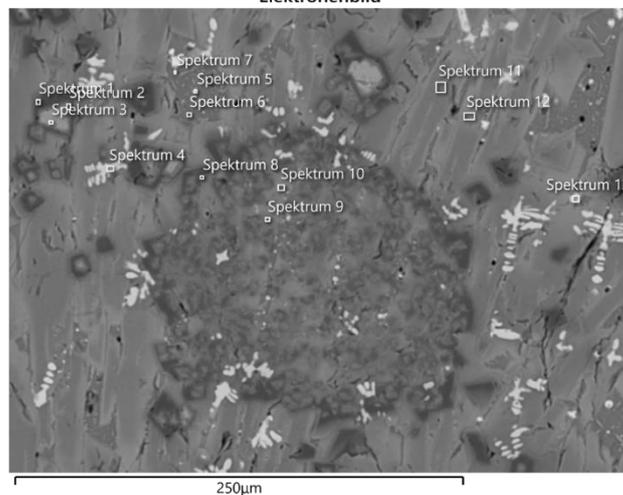


Abb. 15: Ausgewählte Spektren bei 360-facher Vergrößerung, Probe TV 4.

In der Tab. 6 sind die Elementgehalte der jeweiligen Spektren aufgeführt.

Spektrumname	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Cu	Ba	Gesamt
Spektrum 1	2.91	35.10		7.26	19.66	5.99				7.07	0.25	0.28	1.02	3.46	17.00			100.00
Spektrum 2	2.60	33.89		6.66	15.31	5.64				6.88	0.13	0.24	8.75	3.57	16.34			100.00
Spektrum 3	2.21	31.41		5.04	6.12	5.15				6.52	0.15	0.23	23.18	4.50	15.49			100.00
Spektrum 4	2.88	25.78		2.94	3.98	5.68				6.85	0.38	0.15	0.65	4.65	46.06			100.00
Spektrum 5	4.64	20.18	0.40	1.75	5.15	7.46	0.24	12.23	0.16	10.28	0.54		0.49	2.55	33.40	0.54		100.00
Spektrum 6	2.71	33.74	1.08	1.69	8.57	13.34	0.41	0.31	0.40	17.68	0.79		0.65	3.00	15.04		0.60	100.00
Spektrum 7	3.01	32.29	0.57	1.88	8.42	9.55	0.31	0.37	0.28	12.67	2.50		0.50	3.39	23.71		0.54	100.00
Spektrum 8	2.71	35.08		7.51	20.41	5.39				6.55	0.22	0.25	2.16	3.27	16.47			100.00
Spektrum 9	2.93	34.21		5.70	12.39	6.37				8.36	0.25	0.25	8.74	3.75	17.04			100.00
Spektrum 10	2.87	32.24	0.23	2.73	6.14	12.08	0.30	0.14	0.20	15.68	0.57		1.84	4.19	20.78			100.00
Spektrum 11	2.97	33.26		5.32	2.99	14.20				19.49	0.17		0.59	4.74	16.27			100.00
Spektrum 12	2.77	32.14		2.65	3.37	13.75	0.13	0.13		19.32	0.26		0.51	4.84	20.14			100.00
Spektrum 13	4.46	15.74		1.89	3.45	5.53	0.10	16.68		7.61	0.17		0.39	2.52	40.62	0.86		100.00

Tab. 6: Chemische Zusammensetzungen der ausgewählten Spektren, Probe TV 4.

Aus den Spektren ist zu entnehmen, dass sich das kreisförmige Gebilde durch eine Anreicherung von Phasen auszeichnet, die höhere Aluminium-, Sauerstoff-, Magnesium- und Siliziumgehalte aufweisen.

Silizium und Calcium hingegen befinden sich in den Zwischenräumen und sind in den umliegenden Phasen hochkonzentriert vorzufinden. Schwefel weist in punktuellen Bereichen ebenfalls eine hohe Konzentration auf. Bei den anderen Elementen gibt es keine signifikanten Änderungen zu vorhergehenden Proben.

Spektrum 3 weist eine Chromit-Phase auf, welche in den vorherigen Proben ebenfalls identifiziert werden konnte. Das Spektrum 4 befindet sich in einer eisenreiche Phase. Bei den Spektren 5 und 13 fallen die hohen Schwefelgehalte auf. In beiden Spektren ist wie zuvor der Eisenanteil ebenfalls hoch und der Sauerstoffanteil geringer im Vergleich zu anderen Spektren. Die Spektren 6, 7, 10, 11 und 12 zeichnen sich durch höhere Calcium- und Siliziumgehalte aus.

Die Probe TV 5 wurde ebenfalls licht- und rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Die lichtmikroskopische Aufnahme ist in der Abb. 16 dargestellt.

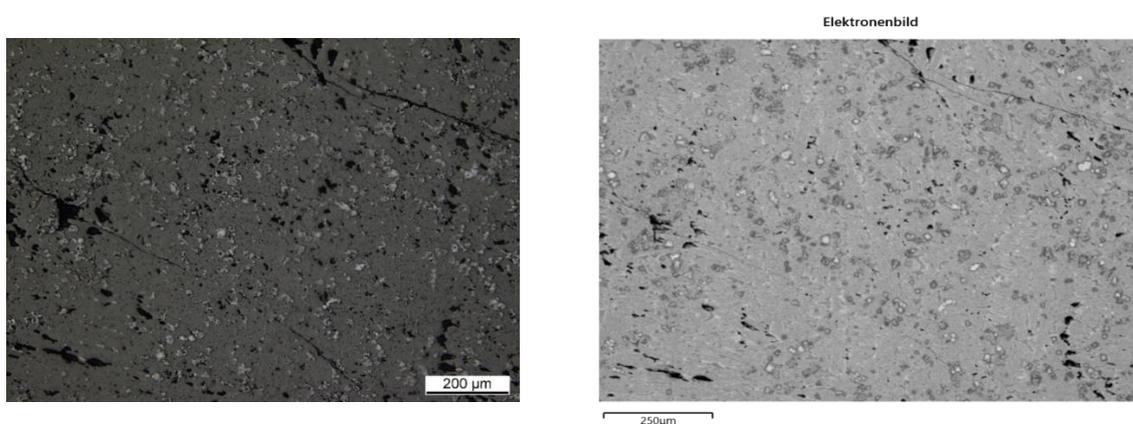


Abb. 16: Lichtmikroskopische und REM-Aufnahme, Probe TV 5.

Um die vorliegenden Phasen genauer betrachten zu können, wurde eine weitere Aufnahme mit einer höheren Vergrößerung angefertigt. Die Aufnahme und die gewählten Spektren sind in der Abb. 17 dargestellt.

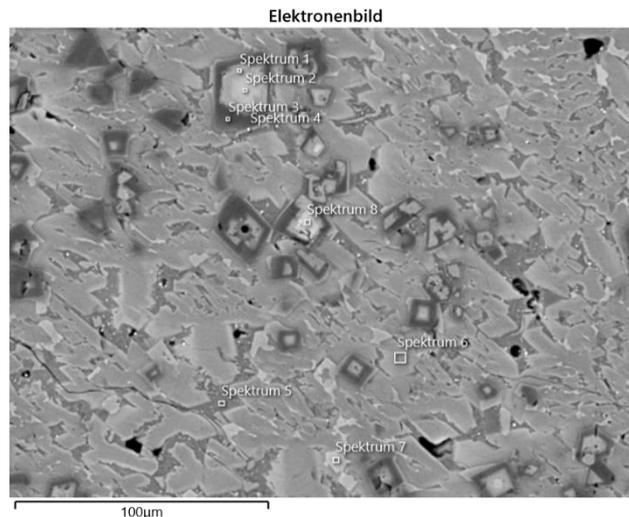


Abb. 17: REM Aufnahme mit ausgewählten Spektren, Probe TV 5.

Die Elementgehalte der jeweiligen Spektren sind in der Tab. 7 dargestellt.

Spektrumname	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Gesamt
Spektrum 1	3.02	32.77		5.33	9.76	5.88			5.66	0.17	0.24	16.15	3.67	17.35	100.00
Spektrum 2	2.54	32.06		5.45	5.75	5.45			5.50	0.15	0.19	23.72	4.42	14.76	100.00
Spektrum 3	3.01	34.74		6.70	19.36	6.21			5.86	0.29	0.41	1.10	3.15	19.16	100.00
Spektrum 4	3.42	33.38		3.67	15.34	7.18	0.10	0.10	6.67	0.42	0.29	0.97	3.34	25.11	100.00
Spektrum 5	2.90	34.79	0.44	1.69	7.23	16.20	0.32	0.41	15.09	0.38		0.38	3.43	16.75	100.00
Spektrum 6	3.44	33.01		5.41	2.61	14.72			16.51	0.20		0.45	4.89	18.76	100.00
Spektrum 7	3.33	32.04		3.03	12.20	6.73			6.47	0.83	0.32	0.25	3.65	31.14	100.00
Spektrum 8	2.68	31.75		5.01	6.11	5.49			5.46	0.17	0.18	21.79	4.02	17.35	100.00

Tab. 7: Chemische Zusammensetzungen der ausgewählten Spektren, Probe TV 5.

Ein Vergleich der Spektren 1,2 mit den Spektren 3,4 zeigt sehr deutlich wie die chromoxidreiche Phase von der aluminiumoxidreichen Phase umschlossen wird. Die Spektren 5 und 6 zeigen die typischen Zusammensetzungen der calciumsilikatischen Grundmasse.

Aus dem Spektrum 7 ist zu entnehmen, dass es sich hier um eine eisenreiche Phase mit höheren Aluminiumgehalten handelt. Das Spektrum 8 zeichnet sich durch höhere Chrom- und Eisengehalte bei geringeren Aluminiumgehalten aus.

Bei der metallographischen Auswertung ist ersichtlich, dass sich die Gefügestruktur ändert und die zunächst dendritischen Ausprägungen sich mit zunehmendem SiO₂ Gehalt vermindern. Vor allem bei den Proben mit 20% SiO₂-Gehalt sind kaum Dendriten in der Struktur der Elektrolichtbogenofenschlacke zu erkennen.

3.1.1.2 Erstarrungsmethode

In der Abb. 18 sind die Abkühlkurven ausgewählter labortechnischer Versuche dargestellt. Die in der Abbildung genutzten Versuchsbezeichnungen TV 1 (0% SiO₂), TV 2 (5% SiO₂), TV 3 (10% SiO₂), TV 4 (15% SiO₂) und TV 5 (20% SiO₂), beziehen sich auf die im vorherigen Kapitel durchgeführten Laborversuche.

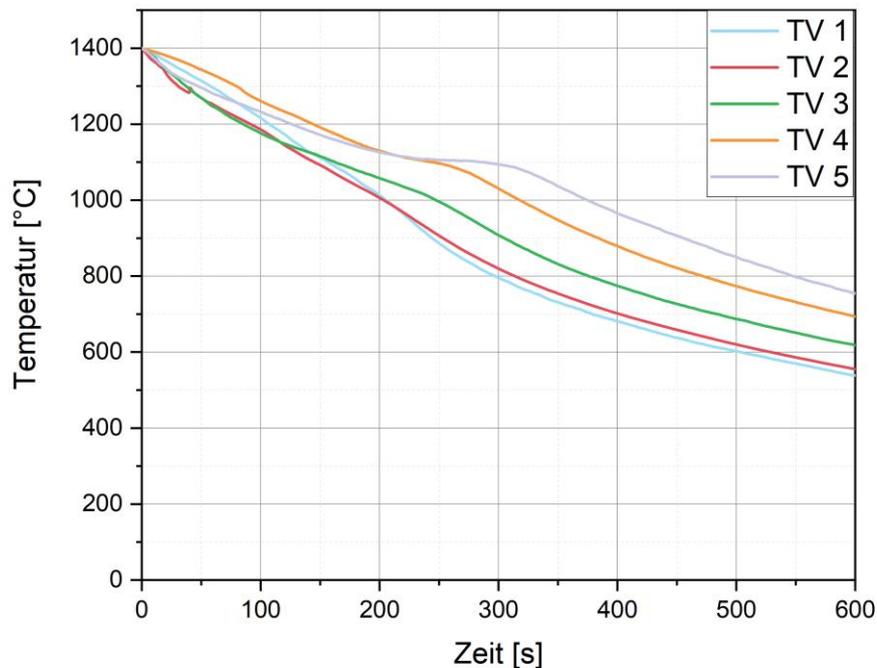


Abb. 18: Abkühlkurven TV 1 – TV 5 in einem Diagramm

Zunächst wird ersichtlich, dass die Schlacken mit niedrigerem SiO₂-Gehalt schneller abkühlen, als jene mit hohen Gehalten an Siliziumdioxid. Die Versuche mit einem geringen Gehalt an SiO₂ sind in der Abbildung in rot und hellblau dargestellt. Die Versuche mit höheren Gehalten an SiO₂ (ab 10 Gew.-% SiO₂) sind in der Darstellung in grün, orange und hellgrau abgebildet. Die Umwandlungsintervalle, die durch eine Stagnation der Abkühlung zu erkennen sind, werden nach rechts verschoben und finden zu späteren Zeitpunkten und bei höheren Temperaturen statt.

Die Behandlung mit SiO₂ hat einen positiven Effekt auf das Schmelzverhalten der Schlacke, wodurch die Schlacke bei einer konstanten Temperatur mit steigendem SiO₂-Gehalt dünnflüssiger wird, da die Schlacke zunehmend früher verflüssigt. Beim Abkühlen mit erhöhter SiO₂ Zugabe erstarrt die flüssige Schlacke langsamer und bei höheren Temperaturen.

Zur Untersuchung der Abkühlbedingungen wurden weitere labortechnische Untersuchungen durchgeführt. Hierzu wurden ein Versuchsaufbau mit einer über einem Duschkopf angebrachten Kupferplatte realisiert. Der Versuchsaufbau, der in der Abb. 19 dargestellt ist, soll die schnelle Abkühlung der Schlacke auf einer wassergekühlten Platte nachstellen.



Abb. 19: Versuchsaufbau, wassergekühlte Kupferplatte

Auf die Kupferplatte wurde mittig ein Thermoelement aufgeschweißt, um somit den Temperaturverlauf erfassen zu können. Der Temperaturverlauf ist in der Abb. 20 dargestellt.

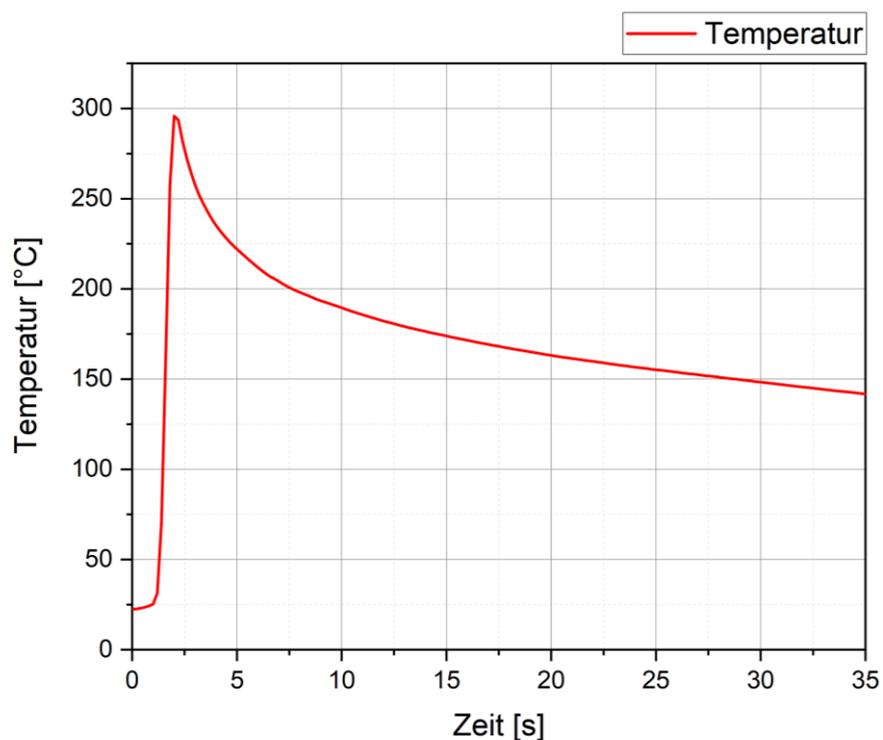


Abb. 20: Temperaturverlauf, wassergekühlte Kupferplatte

Die Schmelze wurde, wie bei den vorherigen Versuchen, bei einer Temperatur von ca. 1500 °C aus dem Ofen entnommen und anschließend auf die gekühlte Kupferplatte gekippt. Es ist zu erkennen, dass die Temperatur der Kupferplatte nur kurzzeitig ansteigt und eine Temperatur von knapp 300 °C erreicht. Anschließend kühlt die auf der Messstelle befindliche Schlacke schnell ab. Nach etwa 20 Sekunden geht der exponentielle Abfall der Temperatur in eine lineare Abnahme der Temperatur über.

In der Abb. 21 ist eine Schlacke, die auf diesem Weg abgekühlt wurde abgebildet. Die Schlacke wurde mit einem SiO_2 -Anteil von 10% behandelt.



a.)



b.)

Abb. 21: a.) Schlacke nach der Erstarrung, b.) Rückseite der Schlacke

Es ist zu erkennen, dass die Schlacke relativ brüchig wird. Feinstkristalline Phasenanteile lassen sich relativ deutlich auf der makroskopischen Aufnahme, die in Abb. 21 b.) dargestellt ist zu erkennen.

Eine mikroskopischen Aufnahme ist in der Abb. 22 dargestellt.

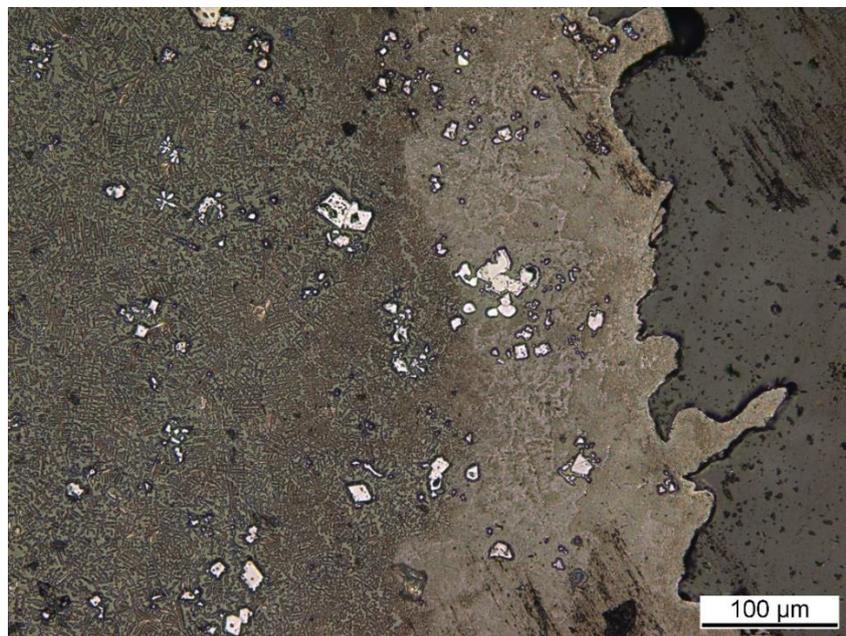


Abb. 22: Mikroskopische Aufnahme der Schlacke (10% SiO_2 -Zugabe)

Der graue Bereich am rechten Bildrand stellt das Einbettmittel dar. Der feinstkristalline Phasenanteil, der durch die schnelle Abkühlung entstanden ist, ist auf der rechten Seite der Aufnahme, als beige Phase zu erkennen.

Auf der linken Seite ist die bereits vorgestellte Grundmatrix der Schlacke zu erkennen. Zudem sind die eckigen Chrom-Spinelle deutlich sichtbar.

3.1.2. Bewertung der Reaktionsprodukte

Die Bewertung der Reaktionsprodukte aus den Laborversuchen fokussierte sich auf die Nutzung als Strahlmittel. Da für die Ermittlung der technischen Eigenschaften zur Anwendung im Asphalt deutlich größere Probemengen notwendig sind, als im Labor erzeugt werden könnten, konnte dies erst bei den Technikumsversuchen (3.1.3) durchgeführt werden.

3.1.2.1 Chemische und mineralogische Zusammensetzungen

Die chemischen Analysen der Ausgangs- sowie der behandelten Elektroofenschlacken erfolgte, je nach Element, mit unterschiedlichen Prüfeinrichtungen:

- Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA) nach DIN EN 12677, angegeben als Oxid
- Atomemissionsspektroskopie (ICP-OES) nach DIN EN 11885 für die Elemente Sb, As, Be, Pb, Cd, Co, Ni, Zn, Mo als Spurenbestandteile
- Photometrische Analytik nach DIN 38 405 Teil 24 für Chromat
- Photometrische Titration für Fluorid nach DIN 51084
- Brom-Methanol-Extraktion für Eisen gesamt, metallisch und zweiwertig nach dem Handbuch Eisenhüttenlabor

Allen Analysen geht eine Aufbereitung <90 µm in einer Scheibenschwingmühle voran. Für die Analyse mittels ICP-OES wurden die Proben vollständig mit HNO₃, HF, H₂O₂ und H₃BO₃ in einer Mikrowelle aufgeschlossen.

Zur Bestimmung der Mineralphasen wurde die aufgemahlene Probe <63 µm durch die Röntgenbeugungsanalyse untersucht. Mittels Röntgenstrahlung einer Kupferröhre wurden die Intensitäten im Bereich 5-75 °2-theta aufgenommen, worüber im Anschluss auch die halbquantitative Auswertung erfolgte.

Ergebnisse

Eine Auswahl der Hauptbestandteile der Schlacken sowie die daraus resultierenden Basizitäten sind in folgender Tabelle dargestellt:

	Ref	TV1	TV2	TV3	TV4	TV5	EHP-1	EHP-2
Tiegel:	-	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	MgO
Al ₂ O ₃	5,88	12,0	13,2	9,85	14,1	11,3	5,93	5,4
CaO	24,2	22,4	20,7	21,9	19,5	18,9	24,4	23,4
MgO	7,96	7,98	6,86	6,87	6,95	6,72	7,75	7,10
SiO ₂	9,98	14,3	17,4	20,1	20,3	25,6	10,0	13,8
B ₁	2,42	1,57	1,19	1,09	0,96	0,74	2,44	1,70
B ₃	2,03	1,16	0,90	0,96	0,77	0,69	2,02	1,59
<i>B₁: CaO / SiO₂</i>		<i>B₃: (CaO + MgO) / (SiO₂ + Al₂O₃)</i>						

Tab. 8: Chemische Zusammensetzungen der Laborversuche

Es konnte gezeigt werden, dass das neutrale Aufschmelzen ohne Konditionierung im Tonerdetiegel zu einer deutlichen Erhöhung des Al₂O₃-Gehalts führt. Da dies jedoch ebenfalls einen Netzwerkbildner darstellt wurde die Untersuchungsreihe fortgesetzt.

3.1.2.2 Elution und Umwelteigenschaften

Verfahren

Zur Einhaltung der Strahlmittelnorm nach DIN EN ISO 11126-6 wurde jeweils 2x 100 g des Strahlmittels in der Korngröße 1-2 mm entsprechend der ISO 11127-6 ausgelaugt und die Leitfähigkeit des Eluats bestimmt. Weiterhin wurden die wasserlöslichen Chloride entsprechend der Norm ISO 11127-7 analysiert.

Ergebnisse

Die Ergebnisse in Tab. 9 zeigen, dass ein neutrales Aufschmelzen eine hohe Leitfähigkeit von über 415 $\mu\text{S}/\text{cm}$ im Eluat zeigt (EHP-1). Durch Zugabe von 5 % SiO_2 (EHP-2), aber auch etwa 6 % Al_2O_3 (TV1) zeigt sich eine deutliche Reduzierung der Leitfähigkeit, welche mit zunehmendem SiO_2 -Gehalt weiter abnimmt (TV2 bis TV5).

		TV1	TV2	TV3	TV4	TV5	EHP-1	EHP-2
Tiegel:		Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	MgO	MgO
SiO_2 Zugabe:		0 %	5 %	10 %	15 %	20 %	0 %	5 %
el. LF	$\mu\text{S}/\text{cm}$	245	156	155	71	50	415	177
pH-Wert		10,4	9,8	9,5	8,8	8,2	11,2	10,4
Chlorid	%	0,00020	0,0001	0,0004	0,0010	0,009	0,007	0,008

Tab. 9: Elutionsergebnisse der Laborversuche im Schüttelverfahren 1:1, 1-2 mm

3.1.2.3 Ermittlung Versuchsoptimierungen

Die in den Laborversuchen erzielten Erkenntnisse sind direkt in die Technikumsversuche bei der Georgsmarienhütte GmbH eingeflossen. Die hohen Abkühlgeschwindigkeiten konnten zunächst nur während der Probennahme durch das FEhS erzielt werden. Während der Betriebsversuche wurde die Schlacke in ein Schlackenbeet gekippt. Da die Gegebenheiten vor Ort eine schnelle Abkühlung nur mit einem aufwendigen Aufbau zulassen, wurde die schnelle Abkühlung durch Eintauchen einer Baggerschaufel in den Schlackenkübel, gefüllt mit noch schmelzflüssiger Schlacke, realisiert, da am kalten Metall eine Schlackenschicht schnell erstarrt, welche im Anschluss beprobt werden kann.

3.1.3. Technikumsversuche zur Erzeugung eines Strahlmittels

3.1.3.1 Behandlung in industrieller Umgebung

Für die Umsetzung der im Labor erprobten Behandlungsmethoden, musste für die Technikumsversuche bei der Georgsmarienhütte eine großtechnische Einblasanlage genutzt werden, welche es ermöglicht die notwendigen 5-10 M.-% SiO_2 in den Schlackenkübel einzubringen. Dies entspricht einer Menge von bis zu 1,5 t, welche homogen in die schmelzflüssige EOS eingebracht werden mussten. Die vollständige Auflösung des eingebrachten Sands wurde mittels Röntendiffraktometrie überprüft, da für die Nutzung als Strahlmittel <1 M.-% an freien SiO_2 Verbindungen nachweisbar sein dürfen.

Unter Koordination der Firma Rauen wurden die so erzeugten EOS zur Aufbereitungsanlage transportiert, in welcher ein Brechen, Magnetscheiden und eine Klassierung stattfand, Abb. 23 und Abb. 24. Die durch die Behandlung geänderten physikalischen Eigenschaften der Schlacke erforderten eine gesonderte Einstellung der Aggregate, um eine gute Magnetseparation und ein gleichmäßiges Kornband zu erzeugen.



Abb. 23: Rohschlacke vor der Aufbereitung, separiert nach Chargen



Abb. 24: Aufbereitung der behandelten EOS mittels mobiler Anlagen

3.1.3.2 Normative Eignung als Strahlmittel

Die Nutzung als Strahlmittel erfordert die Einhaltung der in der ISO 11126-6 geregelten Parameter sowie die Einhaltung der Spurenelemente im Feststoff nach BGR 500 [DGU21].

Dementsprechend wurden die bei der Georgsmarienhütte und durch die Fa. Rauen aufbereiteten Materialien gemäß der in 3.1.2.1 sowie 3.1.2.2 beschriebenen Verfahren untersucht.

Dabei zeigte sich, dass gemäß der BGR 500 die Spurenbestandteile einzeln sowie auch die Summenparameter sicher eingehalten wurden, Tab. 10. Auch die wasserlöslichen Chloride lagen sicher unter dem Grenzwert mit maximal 0,0010 % und durchschnittlich 0,0005 %. Die größte Herausforderung war die Einhaltung der Leitfähigkeit, welche maßgeblich aufgrund des Vorhandenseins von Calcium oft zu einer Überschreitung führte.

		Mittelwert	Max.	Grenzwerte BGR 500
Antimon	mg/kg	0,2	0,7	
Arsen	mg/kg	1,0	2,6	
Beryllium	mg/kg	0,4	1,0	1.000
Blei	mg/kg	3,9	22,7	
Cadmium	mg/kg	0,1	0,6	1.000
Cobalt	mg/kg	28,1	55,7	1.000
Nickel	mg/kg	31,0	199,0	
Zinn	mg/kg	3,1	7,0	
Chrom(VI)	mg/kg	0,4	1,5	1.000
Σ(Sb, Pb, Cd, Sn, As, Be, Cr(VI), Co, Ni)	mg/kg	64,5	253,7	20.000
Σ(As, Be, Cr(VI), Co, Ni)	mg/kg	58,3	234,5	2.000

Tab. 10: Spurenelemente im Feststoff und Grenzwerte nach BGR 500

Die in Abb. 25 dargestellten Leitfähigkeiten zeigen, dass es zwischen den Abkühlmethoden deutliche Unterschiede gibt. Die ersten Versuche mit Wassergranulation wurden der Vollständigkeit halber analysiert, wären jedoch nicht als Strahlmittel geeignet, da die notwendige Festigkeit für den Einsatz als Strahlmittel (>6 Mohs) nicht gegeben war. Es ist erkenntlich, dass eine schnelle Abkühlung deutlich bessere Ergebnisse liefert als die langsame Beetabkühlung. Eine Sandbehandlung fand bei allen Proben statt. Unbehandelte Proben liegen in der elektrischen Leitfähigkeit bei 1.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und darüber. Der Grenzwert ist durch die ISO 11127-6 vorgegeben und liegt bei 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

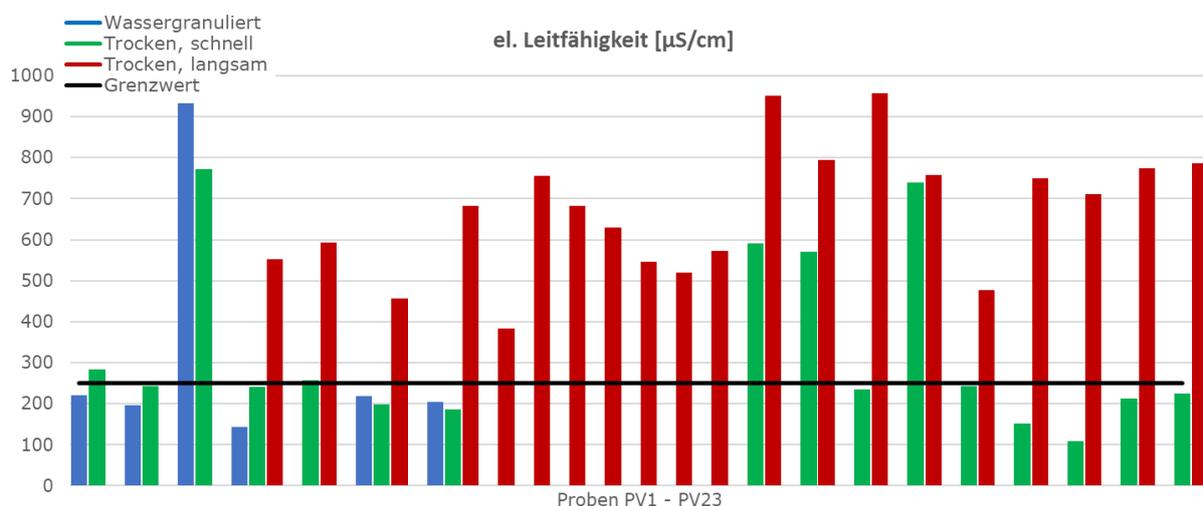


Abb. 25: Elektrische Leitfähigkeit der untersuchten Strahlmittelkörnungen in Abhängigkeit der Abkühlung.

3.1.3.3 Physikalische Eigenschaften zur Nutzung als Strahlmittel

Um eine Alternative zum Schmelzkammergranulat aufzuzeigen, werden in dieser Untersuchung Strahlmittel, hinsichtlich ihrer abrasiven Eigenschaften, miteinander verglichen.

Daher ist es notwendig, einen Versuchsstand zu entwickeln, welcher die gleichen Randbedingungen für jedes Strahlmittel bietet, um eine Vergleichbarkeit der Strahlmittel untereinander zu ermöglichen. Eine Probenentnahme muss deshalb standardisiert erfolgen. Der entwickelte Versuchsaufbau, der in einer Strahlanlage aufgestellt wird, ist in der Abb. 26 dargestellt.

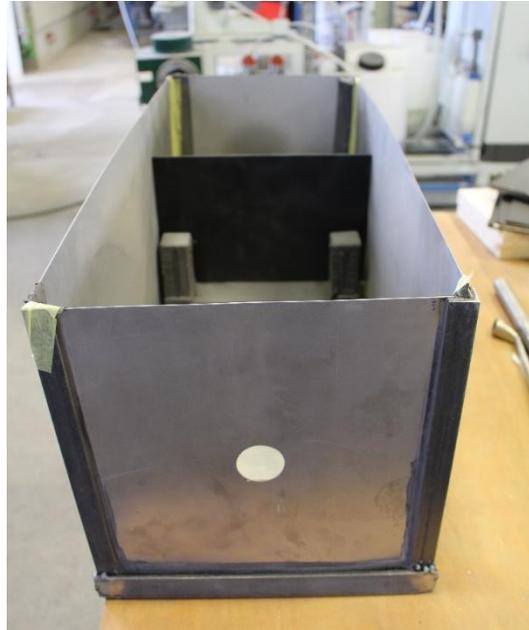


Abb. 26: Entwickelter Versuchsstand.

Der Versuchsstand besteht aus einem Rahmen aus Baustahl und Wandpaneelen aus Aluminium und einem dazugehörigen Deckel aus Aluminium. Alle Kontaktflächen des Baustahls und des Aluminiums sind mit Silikon abgedichtet. Durch die vordere Bohrung wird die Düsenspitze der Strahlpistole positioniert. Das Strahlgut wird über die Strahlpistole in die Strahlbox eingebracht und somit auf die Oberfläche gestrahlt. Sobald der Versuch abgeschlossen ist, kann die Kiste samt Strahlmittel aus der Strahlanlage entnommen werden. Es kann dadurch ausgeschlossen werden, dass eine Kontamination durch andere Strahlmittel erfolgt. Zudem kann gewährleistet werden, dass jedes Strahlmittel, welches aus dieser Box entnommen wurde, auch wirklich auf die Oberfläche gestrahlt wurde. Der dazugehörige Halter für die Versuchsoberflächen sorgt dafür, dass der Abstand von der Düsenspitze bis zur Oberfläche konstant bleibt.

Um eine Vergleichbarkeit der Versuche zu gewährleisten, muss neben der Versuchsdurchführung auch ein besonderer Fokus auf die Probenvorbereitung gelegt werden.

Die industriell aufbereiteten Strahlmittel Normalkorund, Schmelzkammergranulat, Kupferhüttenschlacke und das EOS-Strahlmittel der Charge PV 1-3 konnten direkt für Versuchszwecke verwendet werden.

Die Elektrolichtbogenofenschlacke der Charge PV 12-14 wurde bei Versuchen der GMH entnommen und musste im Labor zu einem Strahlmittel aufbereitet werden. Hierzu wurde die Schlacke zunächst im Backenbrecher gebrochen. Zeitgleich wurde die Charge PV 12-14 magnetisch separiert. Neben einem Trommelmagnetabscheider wurde auch eine Magnetrinne verwendet.

Bei der Aufbereitung der Charge PV 12-14 wurde bei einem Startgewicht von rund 38,85 kg ein magnetischer Anteil von 27,5 M.-% gemessen. Anschließend wurde der nichtmagnetische Anteil für die Probenvorbereitung der Strahlmittelversuche genutzt.

Eine schematische Übersicht der Versuchsdurchführung ist in der Abb. 27 dargestellt.

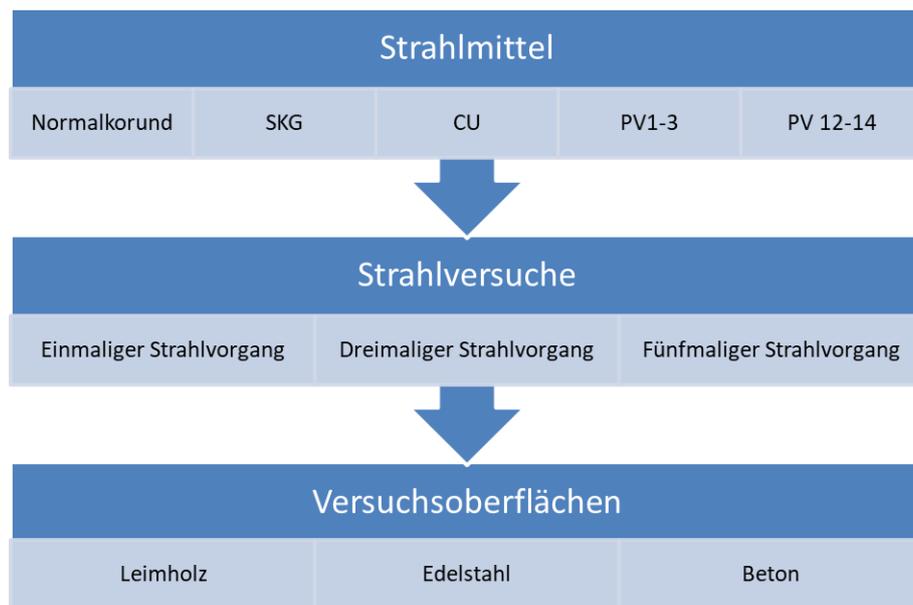


Abb. 27: Schematische Darstellung der Versuchsdurchführung.

Um den Verschleiß der jeweiligen Strahlmittel zu untersuchen, werden die Strahlmittel jeweils einmal, dreimal und fünfmal auf die Versuchsoberflächen gestrahlt. Die Versuchsoberflächen wurden nach den typischen Anwendungsfällen der Strahltechnik ausgewählt. Neben der primären Bearbeitung von Stahloberflächen, werden häufig auch Betonoberflächen und seltener Holzoberflächen mit Strahlmitteln bearbeitet. Um diese Anwendungsfälle nachzustellen, wurden Holzplatten aus Leimholz (Fichte/Tanne), Gehweg-Platten aus Beton und Edelstahlplatten der Güte V2A, mit den Maßen 20 cm x 30 cm (Höhe x Breite) angefertigt.

Die Strahlmittel werden in dieser Untersuchung in Hinblick auf ihren Abrieb mittels Siebanalyse bewertet.

Es wurden von jeder Probe drei Siebanalysen durchgeführt und anschließend wurde der Mittelwert gebildet um eine repräsentative Aussage über die erhaltenen Kennwerte zu treffen.

Zur Analyse der chemischen Zusammensetzung der Strahlmittel wurden die Strahlmittel mithilfe der Röntgenfluoreszenzspektroskopie analysiert.

Das aufbereitete Schlackenstrahlmittel der Charge PV 1-3 stammt aus den Technikumsversuchen bei der Georgsmarienhütte. Die Schlacke wurde nach dem Abschlacken des Elektrolichtbogenofens mit Siliziumdioxid behandelt.

Die Elektrolichtbogenofenschlacke wurde industriell durch die Firma Tebbe-Neuenhaus zu Strahlmittel aufbereitet. Neben der Charge PV 1-3, wurde auch die Charge PV 12-14 als Schlackenstrahlmittel untersucht. Diese wurde im Labor auf das untersuchte Kornband gebrochen und gesiebt. Zudem wurden die Strahlmittel Normalkorund, Schmelzkammergranulat und Kupferhüttenschlacke untersucht. Für diese Untersuchungen wurde das branchenübliche Kornband von 200 µm bis 1400 µm genutzt. Normalkorund wird nur in feineren Kornbändern angeboten, sodass hier ein Kornband von 500 µm - 1000 µm verwendet werden musste.

Die Strahlmitteluntersuchungen haben ergeben, dass die Strahlmittel aus Nebenprodukten unterschiedlicher Prozesse und das primär erzeugte Normalkorund ähnliche Charakteristiken aufweisen. Das Referenzmaterial Normalkorund ist aufgrund seines Einsatzzweckes als Mehrwegstrahlmittel, den Einwegstrahlmitteln deutlich überlegen. Da die Versuchsoberfläche Edelstahl die größte Verschleißwirkung auf die Strahlmittel hat, wird diese im Folgenden zum Vergleich der Strahlmittel genutzt. In der Abb. 28 sind die normierten relativen Veränderungen der zur Verfügung stehenden Strahlmittelmasse nach den Strahlvorgängen auf der Versuchsoberfläche Edelstahl gegenübergestellt. Die verwendeten Abkürzungen stehen für die untersuchten Strahlmittel Normalkorund (NK), Kupferhüttenschlacke (Cu), Schmelzkammergranulat (SKG) und die beiden Schlackenstrahlmittel der Chargen PV 1-3 und PV 12-14.

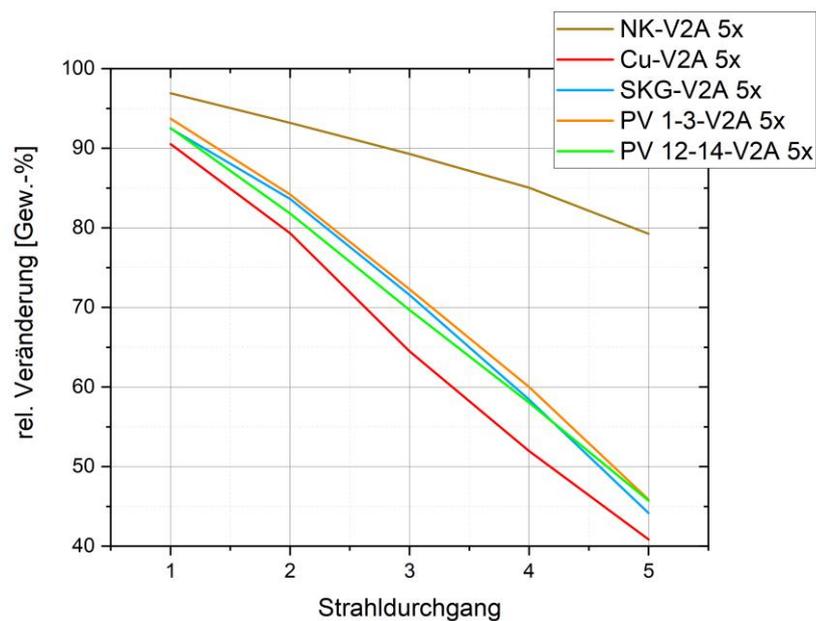


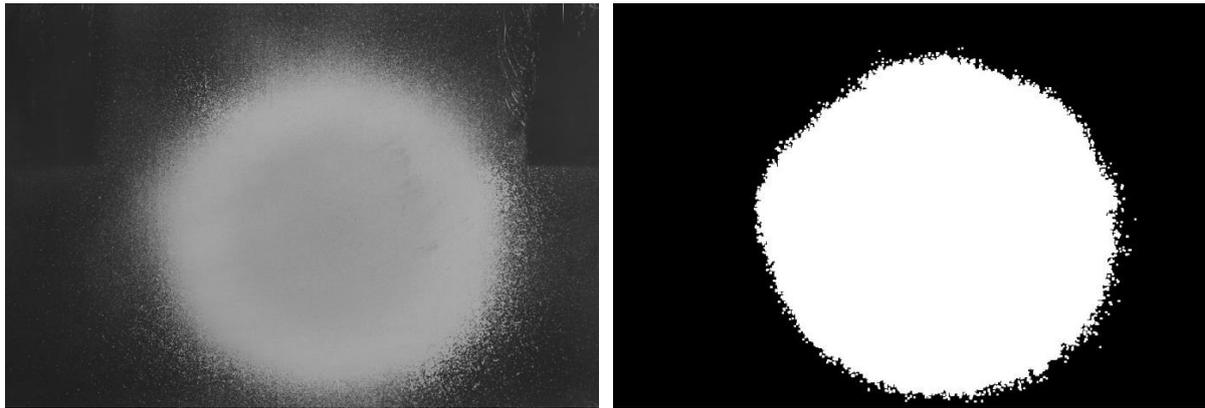
Abb. 28: Vergleich der relativen Veränderungen der Strahlmittelmasse nach den Strahldurchgängen.

Die hier aufgezeigten Daten stellen die Veränderungen der Gewichte während der Strahldurchgänge dar. Es ist deutlich zu sehen, dass sich zwei Gruppen herauskristallisieren. Das Mehrwegstrahlmittel Normalkorund weist einen geringen Verbrauch auf und kann somit länger in Strahlprozessen eingesetzt werden. Die Einwegstrahlmittel zeigen alle ähnliche Gewichtsveränderungen während der verschiedenen Strahldurchgänge auf.

Das Strahlmittel Kupferhüttenschlacke zeigt die größte Gewichtsveränderung. Die Schlackenstrahlmittel der Chargen PV 1-3 und PV 12-14 zeigen vergleichbare Ergebnisse, wie das Schmelzkammergranulat.

Wird darüber hinaus die flächenmäßige Strahlmittelleistung betrachtet, die aus den gestrahlten und anschließend binarisierten Oberflächen berechnet wurde, zeigt sich ein ähnliches Ergebnis. Der Vorgang der Berechnung der flächenmäßigen Strahlmittelleistung stellt sich wie folgt dar. Zunächst werden makroskopische Aufnahmen der gestrahlten Versuchsoberflächen erstellt. Anschließend werden mithilfe der Software ImageJ, die Aufnahmen in ein Schwarz-Weiß-Bild umgewandelt. Die Software berechnet daraus, den flächenmäßigen Abtrag für den jeweiligen Strahldurchgang, welcher als heller Anteil in den Bildern dargestellt wird. Exemplarisch wird für diesen Vorgang der fünfte Strahlversuch des Strahlmittels Schmelzkammergranulats auf einer Edelstahloberfläche dargestellt.

Die makroskopische Aufnahme, als auch die binarisierte Darstellung sind in der Abb. 29 abgebildet.



a.)

b.)

Abb. 29: Flächenmäßige Strahlmittleistung, a.) makroskopische Aufnahme, b.) binarisiertes Bild.

Die Strahlmittleistungen sind in der Abb. 30 dargestellt.

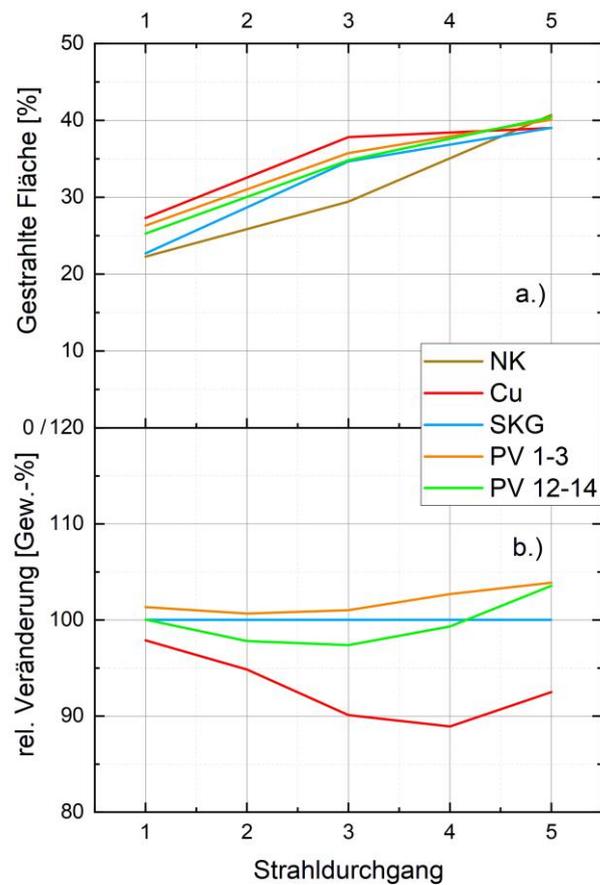


Abb. 30: a.) Flächenmäßige Strahlmittleistung, b.) relative Veränderung bezogen auf Schmelzkammergranulat.

In der Abb. 30 a.) ist zu erkennen, dass die Strahlmittel allesamt eine ähnliche Leistung aufweisen. Lediglich das Strahlmittel Normalkorund zeigt in den ersten Strahldurchgängen eine schlechtere Leistung. Dies ist auf das feinere Kornband zurückzuführen.

Darüber hinaus ist in der Abb. 30 b.) ein Vergleich der Einwegstrahlmittel aufgeführt. Hierbei wurden die relativen Veränderungen auf das Strahlmittel Schmelzkammergranulat normiert.

Dadurch lässt sich ein Vergleich des Zerfalls der Strahlmittel darstellen. Es ist zu erkennen, dass die Schlackenstrahlmittel PV 12-14 und PV 1-3 ähnliche und sogar bessere Werte als das Schmelzkammergranulat aufweisen. Die Kupferhüttenschlacke zeigt auch hier eine etwas schlechtere Leistung.

Diese Beobachtung lässt sich auch anhand der Siebanalysen bestätigen. Die Summenverteilungskurven Q_3 der jeweiligen Strahlmittel nach fünf Strahldurchgängen sind in der Abb. 31 dargestellt.

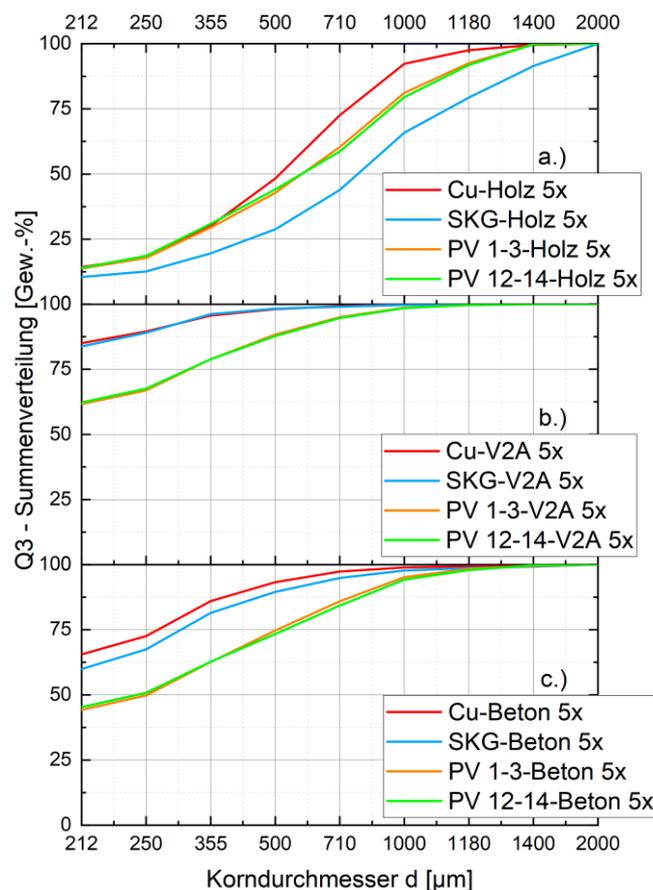


Abb. 31: Summenverteilungskurven der untersuchten Einwegstrahlmittel
a.) Leimholz, b.) Edelstahl, c.) Beton.

Diese Summenverteilungskurven stellen die Kornverteilung, sowie den Durchgang durch die jeweiligen Analysesiebe dar. Hierbei sind einerseits die Steigungen der einzelnen Abschnitte, sowie die Startpunkte der Kurven interessant. Flache Steigungen zeigen an, dass ein hoher Anteil der Probe das Sieb passieren konnte. Ist der Anstieg steil, so ist hier ein hoher Anteil der Probe als Rückstand auf dem Sieb verblieben. Starten die Kurven bereits am Anfang in Bereichen von 50 – 60 M.-%, so ist ein erhöhter Feinanteil vorhanden.

Es ist zu erkennen, dass auf der Holzoberfläche das Einwegstrahlmittel Schmelzkammergranulat die besten Ergebnisse aufweist. Jedoch zeigen die beiden Schlackenstrahlmittel der Chargen PV 1-3 und PV 12-14 einen geringeren Verschleiß auf den Oberflächen Edelstahl und Beton. Der geringere Verschleiß ist auf einen kleineren Siebdurchgang zurückzuführen bei dem Feinanteile, das Analysesieb 212 µm passieren müssen.

Es ist kaum ein Unterschied während der Versuchsreihe zwischen den Schlackestrahlmittel der Chargen PV 1-3 und PV 12-14 auszumachen. Die Charge PV 12-14 wurde labortechnisch aufbereitet. Durch die labortechnische Aufbereitung und die aufwendige magnetische Trennung, kann garantiert werden, dass sich keine magnetischen Anteile, wie Fe₃O₄ in dem Strahlmittel befinden. Dementsprechend sind keine Unterschiede der beiden Eisenoxidphasen Hämatit und Magnetit in der Strahlwirkung auszumachen.

Die Schlackenstrahlmittel wurden zudem noch am Rasterelektronenmikroskop untersucht. Das REM-Bild des Schlackenstrahlmittels der Charge PV 1-3 ist in der Abb. 32 dargestellt.

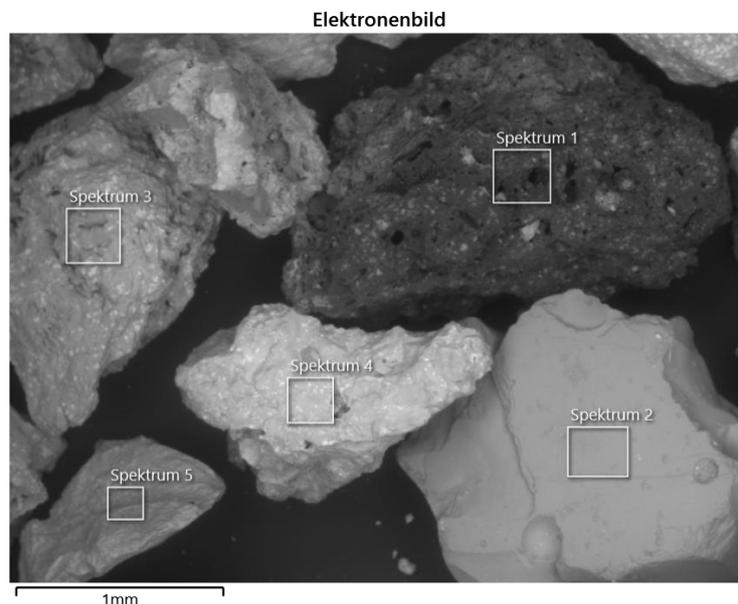


Abb. 32: REM-Bild PV 1-3, Nullprobe.

Das REM-Bild zeigt die Oberflächenstruktur des Materials. Für diese Untersuchung wurden Partikel der Nullprobe auf ein Kohlenstoffpad geklebt. Über Spektren können die Elementkonzentrationen der einzelnen Partikel analysiert werden. In der Tab. 11 sind die Elementkonzentrationen der in der Abb. 32 dargestellten Spektren aufgeführt.

Bezeichnung	C	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Mn	Fe
Spektrum 1	66,84	17,53	0,30	2,49	3,55	3,60	-	0,75	3,63
Spektrum 2	7,49	40,03	2,48	5,71	17,94	20,82	-	1,43	0,96
Spektrum 3	6,45	37,12	3,47	2,93	9,77	21,75	1,23	3,41	13,59
Spektrum 4	11,45	31,93	3,53	2,10	9,89	13,31	2,21	3,87	21,72
Spektrum 5	12,18	42,32	2,77	3,36	9,69	14,20	0,81	2,30	11,73

Tab. 11: Elementkonzentrationen in M. %, PV 1-3, Nullprobe.

Das Spektrum 1 zeigt ein kohlenstoffreiches Partikel, welches einen gewissen Anteil an Silizium, Calcium und Eisen enthält. Diese Elemente liegen als Oxide vor. Spektrum 2 zeigt eine Phase aus Silizium- und Calciumoxid.

Das Spektrum 3 zeigt eine calciumreiche Phase, bei der ein erhöhter Anteil an Eisenoxid ausgemacht werden kann. Spektrum 4 zeigt eine Phase mit einem erhöhten Anteil an Eisenoxid. Hier liegen auch Anteile an Silizium und Calcium vor. Zudem ist der Chromoxid-Gehalt erhöht. Das Spektrum 5 zeigt eine Phase, welche einen erhöhten Anteil an Kohlenstoff, Silizium, Eisen und Calcium aufweist. Die fünf untersuchten Partikel lassen sich anhand der Kornform einfach unterscheiden.

3.1.3.4 Prüfung der Produktherstellung

Während der Aufbereitung der in den Technikumsversuchen behandelten Schlacke wurde beobachtet, dass ein gewisser magnetischer Anteil anfällt. Dabei handelt es sich um Fe_3O_4 , eine magnetische Eisenoxidverbindung. Bei den Technikumsversuchen zur Erprobung der Strahlmittel, wurde ein Anteil von magnetischem Eisenoxid von rund 27 % bei der labortechnischen Aufbereitung gemessen. Dieser Anteil kann zu Problemen bei der Aufbereitung der EOS, aufgrund der Belastung der zur Separation genutzten Überbandmagneten führen. Des Weiteren können die magnetischen Anteile im Strahlmittel zur unerwünschten Rostbildung an bestimmten Oberflächen führen.

Die an der Universität Duisburg-Essen gestrahlten Edelstahlplatten wurden regelmäßig auf Rostflecken untersucht. Es konnte während der Versuchslaufzeit kein Rost festgestellt werden.

3.1.4. Bewertung der Eigenschaften der EOS im Hinblick auf ihre Anwendung als Gesteinskörnung in Asphalt

Zur Bestimmung der allgemeinen Eigenschaften der EOS für den Einsatz im Verkehrswegebau gelten unter anderem die Prüfvorschriften und Anforderungen der TL Gestein-StB 04 [FGS18]. Die Erfüllung der Anforderungen der TL Gestein-StB 04 müssen im Rahmen der werkseigenen Produktionskontrolle (WPK) sowie einer kontinuierlichen Fremdüberwachung nachgewiesen werden. Die Überprüfung der Eigenschaften gliedert sich in geometrische, chemisch-thermische und mechanisch-physikalische Kategorien.

3.1.4.1 Chemisch-thermische Eigenschaften

Ein wichtiges Kriterium für den Einsatz von EOS ist ihre Volumenbeständigkeit, die sich durch Umwelteinflüsse (insb. Feuchtigkeit) nicht ändert. Für die Bestimmung der Volumenbeständigkeit wurden die Schlacken aus den Betriebsversuchen im Dampfversuch nach DIN EN 1744-1 für 168 h untersucht. Maßgabe für den Einsatz im Asphalt ist die Einhaltung der Klasse $V_{3,5}$, entsprechend einer Volumenzunahme von maximal 3,5 Vol.-%.

Der Widerstand gegen Frost wurde nach DIN EN 1367-1 und Frosttausalz-Beanspruchung nach DIN EN 1367-6 bestimmt.

Der Widerstand gegen Frost- und Frosttausalz-Beanspruchung (FTW) wurde nach DIN EN 1367-1 bestimmt und muss für eine Asphaltanwendung die Klasse F_1 , entsprechend einem maximalen Verlust von maximal 1 M.-% einhalten.

Ergebnisse

Die Ergebnisse der Untersuchungen zu den chemisch-thermischen Eigenschaften der EOS aus den Technikumsversuchen sind in Tab. 12 dargestellt.

	Volumenzunahme [Vol.-%]	FTW [M.-%]
PV 4	0,5	<0,1
PV 5	1,2	<0,1
PV 6	1,1	<0,1
PV 7	1,2	<0,1
PV 9	1,1	<0,1
PV 10	0,7	<0,1
PV 11	0,7	<0,1
PV 12-14	0,1	<0,1
PV 15-18	0,6	<0,1
PV 19-22	0,5	<0,1
PV 23	0,2	<0,1

Tab. 12: Ergebnisse zu den Volumenzunahmen im Dampfversuch nach 168 h und zum Widerstand gegen Frosttausalz-Beanspruchung

3.1.4.2 Mechanisch-physikalische Eigenschaften

Der Widerstand gegen Polieren PSV (polished stone value) wurde gemäß DIN EN 1097-8 nur an ausgewählten Schlackenchargen durchgeführt, da die Bestimmung des Polierwertes sehr aufwendig und kostenintensiv ist. Je nach Asphaltsschicht müssen die Klassen zwischen PSV₄₄ und PSV₅₅ eingehalten werden.

Der Widerstand gegen Zertrümmerung wurde als Schlagzertrümmerungswert gemäß DIN EN 1097-2 an der Splittkörnung 10-12 mm ermittelt und stellt einen wichtigen Parameter für die Nutzung im Asphalt dar. Je nach Asphaltsschicht müssen die Klassen zwischen SZ₁₈ und SZ₂₆, entsprechend 18 M.-% sowie 26 M.-%, eingehalten werden.

Ergebnisse

Die Bestimmung der Rohdichte erfolgte mittels Tauchwägung oder Pyknometer nach DIN EN 1097-6, abhängig von der Korngröße.

Ergebnisse

Die Ergebnisse der physikalischen Untersuchungen sind in Tab. 13 dargestellt.

	SZ [M.-%]	PSV	Rohdichte [Mg/m ³]
PV 4	21,5	54	3,34
PV 5	21,9	57	3,29
PV 6	22,0	55	3,42
PV 7	20,9	60	3,59
PV 9	21,3	59	3,54
PV 10	20,4	62	3,75
PV 11	19,8	54	3,68
PV 12-14	20,2	55	3,58
PV 15-18	19,6	-	-
PV 19-22	19,1	-	-
PV 23	20,4	-	-

Tab. 13: Ergebnisse der physikalischen Untersuchungen der Technikumsversuche

3.1.4.3 Umwelteigenschaften

Verfahren

Für die Ermittlung der Umwelteigenschaften zur Anwendung im Asphalt wurde das Schüttelverfahren 10:1 gemäß DIN EN 12457-4, entsprechend der TL Gestein-StB 2004, genutzt, um ein Eluat zu erzeugen, welches die wasserwirtschaftlichen Merkmale der Klasse SWS-3 einhalten muss.

Die umfasst die folgenden Parameter:

- pH-Wert zwischen 10-13
- Elektrische Leitfähigkeit $\leq 1.500 \mu\text{S}/\text{cm}$
- Fluorid $\leq 2 \text{ mg}/\text{L}$
- Chrom $\leq 100 \mu\text{g}/\text{L}$
- Vanadium $\leq 250 \mu\text{g}/\text{L}$

Für die Erzeugung eines Eluats im Schüttelverfahren wurden 190 g Probe in einer Korngröße von 8-11 mm in einem Überkopfschüttler für 24 h, gemeinsam mit demineralisiertem Wasser in einem W/F-Verhältnis von 10/1, geschüttelt. Das Eluat wurde im Anschluss mittels ICP-MS zur Analyse der Konzentrationen von Chrom und Vanadium sowie potentiometrisch nach DIN 38405-4 für die Analyse der Konzentration von Fluorid bestimmt. Der pH-Wert wurde nach EN ISO 10523 und die elektrische Leitfähigkeit nach DIN EN 27888 bestimmt.

Ergebnisse

Es zeigte sich, dass es für Chrom und Fluorid keine Überschreitungen des Grenzwerts der Klasse SWS-3 gab. Bei Vanadium konnte in 33 von 36 Fällen der Grenzwert von $250 \mu\text{g}/\text{l}$ eingehalten werden.

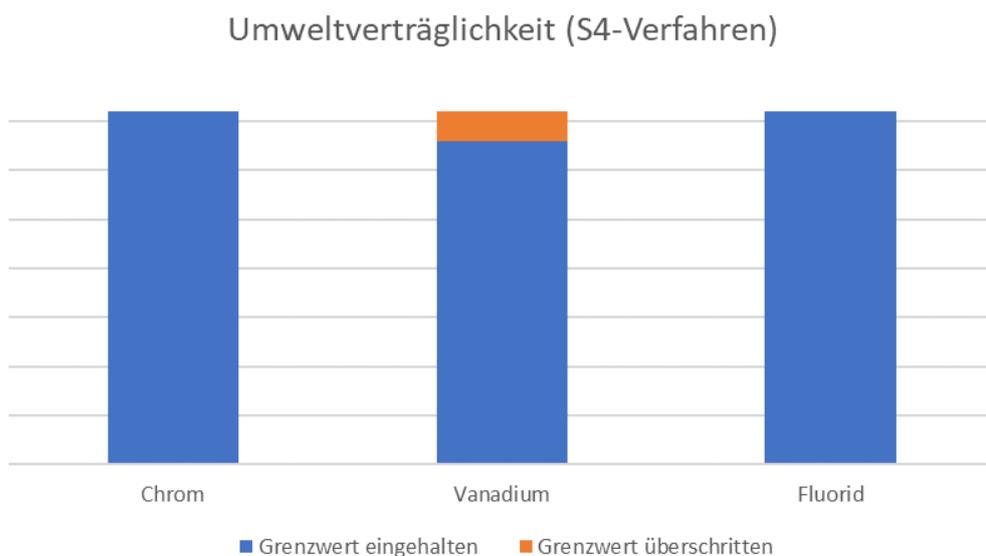


Abb. 33: Grenzwerte der Umweltverträglichkeit nach S4-Verfahren

3.2 Diskussion der Ergebnisse

3.2.1. Nutzung als Strahlmittel

Es konnte gezeigt werden, dass die als Strahlmittel untersuchten Körnungen technisch einen guten Ersatz für das Schmelzkammergranulat darstellen. Auch die notwendigen Spurenbestandteile im Feststoff gemäß BGR 500 werden sicher eingehalten. Nur die Leitfähigkeit im Eluat konnte im Rohmaterial noch nicht sicher eingehalten werden. Dieser Grenzwert resultiert daraus, dass für gestrahlte Oberflächen das Eindringen von Salzen zu einer späteren Korrosion führen kann, die es zu vermeiden gilt. Salze tragen üblicherweise zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit bei. Jedoch führen auch andere Elemente, wie im Fall der Elektroofenschlacken z.B. Calcium, zu einer erhöhten Leitfähigkeit, welches keinen korrosiven Angriff wie Salze verursacht.

Dass bei der EOS die erhöhte Leitfähigkeit eben nicht aus Salzen resultiert, zeigt sich in den wasserlöslichen Chloriden, welche den Grenzwert sicher einhalten.

Dennoch wurden weitere Untersuchungen durchgeführt, um ein normgerechtes Strahlmittel zu erzeugen. Dabei konnte ermittelt werden, dass eine trockene und schnelle Abkühlung zu einem ausreichend harten Material führt, welches in 2/3 der Fälle zu einer Einhaltung des Grenzwertes der elektrischen Leitfähigkeit führt.

Diese Ergebnisse beziehen sich alle auf das Strahlmittel Vormaterial, welches im Labor auf die gemäß Norm zu untersuchende Korngröße gesiebt wurde. Bei einer betrieblichen Aufbereitung des Materials erfolgt eine Nasssiebung, um das enge Kornband für das Produkt Strahlmittel einhalten zu können. Durch das Waschen wird die Leitfähigkeit weiter reduziert, und die Strahlmittelnorm wird im Endprodukt erfüllt, Tab. 14.

Schüttelverfahren 1:1, 1-2 mm, gemäß ISO 11127-6		PV 1	PV 2	PV 3	PV 1-3	Grenzwert
		Original	Original	Original	Gewaschen/ Gesiebt	
el. Leitfähigkeit	[μ S/cm]	284	243	772	174	250

Tab. 14: Elektrische Leitfähigkeit in der Originalprobe sowie der betrieblich gewaschen und gesiebten Mischprobe

Bei der betrieblichen Aufbereitung des Strahlmittels zeigte sich jedoch nachteilig, dass die Schlacke aufgrund ihrer Magnetit-Anteile nicht mittels Magneten von Stahlgranalien gesäubert werden kann, welche einen negativen Effekt auf die zu strahlende Oberfläche haben können. Dazu zählt beispielsweise das Haftenbleiben von Granalien auf der Oberfläche verbunden mit einem anschließenden Hydratisieren.

3.2.2. Nutzung im Asphalt

Die durch die Firma Rauen erzeugten Asphaltkörnungen wurden entsprechend der Technischen Lieferbedingungen für Gesteinskörnungen im Straßenbau (TL Gestein-StB 04) untersucht und bewertet. Dabei konnten die Umwelanforderungen in nahezu allen Proben eingehalten werden. Durch die chargengenaue Beprobung wurden Schwankungen ermittelt, welche bei einer betrieblichen Umsetzung des Verfahrens nicht auftreten, da dort durch die Mischung über mehrere Chargen hinweg (Tage und Wochen) eine gleichbleibende Qualität erzielt wird, welche die Grenzwerte der SWS-3 einhält.

Die Volumenbeständigkeit im Dampfversuch konnte sicher eingehalten werden. Einzelne Chargen zeigten eine maximale Zunahme von 1,2 Vol.-%, wodurch der Grenzwert von 3,5 Vol.-% für Asphaltsschichten sicher eingehalten wurde. Ähnliches gilt auch für den Widerstand gegen Frost, welcher immer <0,1 M.-% lag sowie den Widerstand gegen Frost-Tausalz mit maximal 0,7 M.-%.

Je nach Anwendungsfall müssen für den Einsatz im offenporigen Asphalt, die Kategorie mit den höchsten Anforderungen im Asphalt, PSV Werte von 55 erreicht werden. Bis auf 2 Ausnahmen mit einem Wert von 54, konnte diese Anforderung bei den untersuchten Proben eingehalten werden. Größere Schwankungsbreiten gab es bei den SZ-Werten für den Widerstand gegen Zertrümmerung. Von anfänglichen SZ-Werten um die 22 M.-% konnten durch eine Optimierung der Beet- sowie Aufbereitungstechnik die Werte auf ca. 19-20 M.-% verbessert werden. Damit ist ein Einsatz in fast allen Asphalt Anwendungen möglich, wie Asphalttragschicht, -tragdeckschicht, -binder, Splittmastixasphalt. Lediglich der Einsatz im offenporigen Asphalt erfordert die Einhaltung der Klasse SZ₁₈, welche während der Projektlaufzeit nicht erreicht werden konnte.

3.3 Ökologische und ökonomische Betrachtung

Ökologisch

Ziel des Projektes war es die entstehende Marktlücke für mineralische Strahlmittel, aufgrund des zeitnahen Wegfalls des Schmelzkammergranulats, mit einem neuen Produkt, der EOS, zu schließen. Gleichzeitig sollte auch die Eignung in weitere hochwertige Anwendungsgebiete, wie der Nutzung im Asphalt, überprüft werden, um zukunftssicher die EOS ökologisch nachhaltig vermarkten zu können. Durch den direkten Anwendungsbezug ermöglicht die Entwicklung von neuen Anwendungsfeldern einen Konsens mit einer nachhaltigen Kreislaufwirtschaft. Allen voran müssen die so entwickelten Produkte aus EOS den höchsten umwelt- und technischen Anforderungen gerecht werden.

Weiterhin wird eine Vermarktbarkeit der gesamten EOS Menge gemäß der kürzlich beschlossenen Ersatzbaustoffverordnung, welche im August 2023 in Kraft tritt, derzeit kritisch gesehen, sodass der derzeitige Hauptanwendungsbereich, die Tragschichten für den Verkehrswegebau, wegfallen könnte. Eine Deponierung der EOS wäre die kontraproduktivste Konsequenz im Sinne der Kreislaufwirtschaft.

Mit der Behandlung der schmelzflüssigen Schlacke ist eine hochwertige Verwendung der EOS in den Marktsegmenten Strahlmittel- und Asphaltindustrie möglich. Bei Zugrundelegung der jährlichen Produktionszahlen von bis zu 5,0 Mio. t Stahlwerksschlacke [Mer20] wird dadurch nicht nur Deponieraum eingespart, sondern auch nachhaltig der Einsatz von natürlichen Baustoffen in diesen anspruchsvollen Marktsegmenten substituiert.

Die Herstellung der behandelten EOS ist aus ökologischer Sicht gegenüber einer Deponierung mit kostenintensivem Aufwand eine gewisse Substitution für natürliche Ressourcen, die geschont werden müssen. Der ökologische Fußabdruck für die Herstellung von Produkten aus behandelter EOS im Vergleich zu den Produkten natürlicher Herkunft für die erwähnten Marktsegmente und der Deponierung der EOS sollte ermittelt werden.

Ökonomisch

Mit der Einführung der Ersatzbaustoffverordnung wird die Verwendung der unbehandelten EOS in technischen Bauwerken, wie zum Beispiel im Straßen- und Wegebau, als kritisch gesehen. Die Konsequenz könnte die Deponierung der EOS sein, welche durch knappe lokaler Deponiekapazitäten und hohen Logistikkosten zu einer weiteren Kostenbelastung der Stahlerzeugung führt und die Notwendigkeit eines Schlackenaufbereiters obsolet macht. Somit kann die fehlende Vermarktungs- und Verwertungssicherheit der EOS auf Basis der EBV die Stahlerzeugung am Standort der GMH sowie der Schlackenaufbereiter gefährden.

Mit der Behandlung der schmelzflüssigen Schlacke ist es möglich, höherwertige Produkte herzustellen, welche in den Marktsegmenten Asphaltstraßenbau und Strahlmittelindustrie Verwendung finden können. Zudem ist aufgrund einer Revision der Strahlmittelnorm (DIN EN ISO 11126-6 von 12/2018) die Voraussetzung geschaffen worden, dass die Elektroofenschlacke als ein normkonformes Strahlmittelprodukt eingesetzt werden kann. Beide Marktsegmente sind perspektivisch von knapper werdenden Ressourcen, einhergehend mit steigenden Beschaffungspreisen, betroffen.

Als Produzent von EOS-Splitten für den Asphaltbereich und EOS-Vorprodukten für die Strahlmittelindustrie können die Industriepartner im Projekt den nationalen Markt bedienen. Die regionale Nähe zu den Kunden und die dauerhafte Verfügbarkeit von EOS bringt einen weiteren Wettbewerbsvorteil.

Ein besonders ökonomischer Vorteil besteht darin, dass die entwickelte Behandlungsmethode für beide Produkte grundsätzlich positiv ist und mit einer Methodik zwei neue Märkte bedient werden können.

3.4 Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse

Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens wurden bereits während der Laufzeit in den Gremien des FEhS-Instituts vorgestellt. Im Arbeitskreis Sekundärrohstoffe / Schlackenmetallurgie sowie im wissenschaftlichen Beirat sind die Mitgliedswerke des FEhS-Instituts vertreten, welche sich aus Unternehmen der deutschen, niederländischen, österreichischen und schweizer Stahlindustrie sowie Aufbereitungsunternehmen zusammensetzen. Darunter auch KMU, wie beispielsweise dem Projektkoordinator Hermann Rauen GmbH & Co.

Die Ergebnisse wurden bereits während der Projektlaufzeit auf dem BW-Kongress im Oktober 2020 vorgestellt sowie auf dem online ESTEP Workshop „Resi4Future“ im November 2021 mit einer großen Anzahl an internationalen Teilnehmern.

Die wichtigsten Ergebnisse werden auf der Internetseite der Universität Duisburg-Essen im Bereich des Lehrstuhls für Metallurgie der Eisen- und Stahlerzeugung präsentiert. Weiterhin ist eine wissenschaftliche Veröffentlichung im Winter-Report des FEhS-Instituts geplant, welcher an einen großen technisch-wissenschaftlichen Verteiler versandt wird sowie online kostenfrei heruntergeladen werden kann.

4. Fazit

Im Rahmen des Projekts wurden eine Vielzahl an Untersuchungen und Versuchen durchgeführt, um die Einhaltung der jeweiligen Regelwerke für die hochwertigen Anwendungsbereiche Strahlmittel und Asphalt zu gewährleisten. Basierend auf den Laborversuchen konnte eine Methodik entwickelt werden, welche zeigte, dass eine Behandlung von etwa 5 M.-% SiO_2 bereits ausreichend ist, um die elektrische Leitfähigkeit im Eluat zu verringern. Dank der 23 Technikumsversuche bei der Georgsmarienhütte GmbH konnte diese Methodik mittels einer Einblasanlage erprobt und sukzessive optimiert werden.

Somit konnten größere Mengen Material erzeugt werden, welche durch eine Aufbereitungsanlage, unter Koordination der Firma Rauhen, zu den Produktkorngrößen für den Strahlmittel- und Asphaltbereich gebrochen und fraktioniert wurden. Dabei stellte sich das Material durch die chemische Veränderung herausfordernd für die Aufbereitungstechnik dar, welche schrittweise dahingehend optimiert wurde, um ein gleichmäßiges Kornband zu erzeugen.

Die auf strahlmittelübliche Korngrößen aufbereitete Schlacke zeigt im Vergleich zum Schmelzkammergranulat ähnlich gute abrasive Eigenschaften und könnte als Alternative auf dem Strahlmittelmarkt angeboten werden. Auch eine Einhaltung der normativ geforderten Grenzwerte wird mit der entwickelten Prozesstechnik positiv gesehen. Für die betriebliche Erzeugung eines Strahlmittels besteht jedoch für die Aufbereitungstechnik weiterer Forschungsbedarf, da durch die Fe_3O_4 -Gehalte (Magnetit) in der EOS eine magnetische Separation von den Granalien nicht möglich ist.

Die Aufbereitung der EOS zu einer Asphaltkörnung zeigte gute Ergebnisse in Bezug auf die hohen technischen Anforderungen für solch ein Material sowie auf die einzuhaltenden Grenzwerte zur Umweltverträglichkeit. Mit den erzeugten Materialien konnten sehr raumstabile EOS erzeugt werden, welche geringe Schlagzertrümmerungswerte aufwiesen. Somit zeigte sich für die Schlacken eine Eignung für fast alle Asphaltsschichten, bis auf den offenporigen Asphalt, welcher besonders hohe Ansprüche stellt.

Der besondere Vorteil der entwickelten Prozesstechnik besteht darin, dass durch das Einbringen von Sand, in Kombination mit einer schnellen, trockenen Abkühlung, zwei neue Märkte bedient werden können und nicht, je nach Anwendungsfall, die stahlwerksseitige Behandlung geändert werden muss. Es wird somit positiv gesehen, dass das Bedienen dieser Märkte mittelfristig möglich ist, sobald die testweise durchgeführten Behandlungsmaßnahmen sowie die Aufbereitungstechnik auch für den dauerhaften, betrieblichen Einsatz umgesetzt werden.

Literaturverzeichnis

- [DGU21] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV): DGUV Regel 100-500 Betreiben von Betriebsmitteln, April 2008/Fassung Mai 2021
- [FGS18] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen (FGSV): Technische Lieferbedingungen für Gesteinskörnungen im Straßenbau, 2004/Fassung 2018
- [Ley17] LEY, P.: Rohstoff verabschiedet sich, JOT Journal für Oberflächentechnik – Special Korrosionsschutz, 2017
- [Mer20] Merkel, Th.: Produktion und Nutzung von Eisenhüttenschlacken im Jahr 2019, Report des FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V., 27 (2020) Nr. 1, S. 29
- [Sti94] Stieglitz, U.: *Strahlmittel aus Schlacke*. JOT Journal für Oberflächentechnik 34 (1994) 4, S. 96-98