



Berichte aus dem
Institut für Eisenhüttenkunde

Johannes M. Höffgen

**Vanadium in Konverterschlacken – Ein
Beitrag zur metallurgischen
Nachhaltigkeit und Kreislaufwirtschaft
eines integrierten Hüttenwerks**

Band 1/2025

Shaker Verlag

„Vanadium in Konverterschlacken - Ein Beitrag zur metallurgischen Nachhaltigkeit
und Kreislaufwirtschaft eines integrierten Hüttenwerks“

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Johannes Markus Höffgen, M.Sc.

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Dieter Georg Senk
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. (UA) Karl Bernhard Friedrich
Hon. Prof. Dr.-Ing. Jens Traupe

Tag der mündlichen Prüfung: 16.08.2024

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar



**Berichte aus dem
Institut für Eisenhüttenkunde**

Johannes M. Höffgen

**Vanadium in Konverterschlacken – Ein Beitrag zur
metallurgischen Nachhaltigkeit und Kreislauf-
wirtschaft eines integrierten Hüttenwerks**

Herausgeber:

Prof. Dr.-Ing. W. Bleck

Prof. Dr.-Ing. U. Krupp

Prof. Dr.-Ing. S. Münstermann

Prof. Dr.-Ing. D. Senk

Band 1/2025

Shaker Verlag

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2024)

Copyright Shaker Verlag 2025

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

Print-ISBN 978-3-8440-9911-9

PDF-ISBN 978-3-8191-0002-4

ISSN 0943-4631

eISSN 3052-007X

<https://doi.org/10.2370/9783819100024>

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Danksagung

Der erste Dank gebührt Hr. Prof. Senk, der mich auf meinem wissenschaftlichen Weg seit meiner Bachelorarbeit begleitet und diese Arbeit durch Diskussionen und kritisches Hinterfragen vorantrieb. Mein Dank gilt Hr. Prof. Friedrich, der mich als Berichter über diese Arbeit unterstützte.

Bei meinen Projektpartnern der Salzgitter AG, Salzgitter Flachstahl GmbH und Salzgitter Mannesmann Forschung möchte ich mich bei Hr. Prof. Traupe, Hr. Dr. Berghöfer, Fr. Kommallein, Hr. Dr. Wiener, Fr. Wunderlich, Hr. Pischke, Hr. Zenk sowie den Kolleginnen und Kollegen der Schicht und den Kollegen der Primärmetallurgie bedanken. Ohne ihre Hilfe und Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ich bedanke mich auch bei Firma Friedrich für die gute Zusammenarbeit.

Ebenso möchte ich meinen Kolleginnen und Kollegen am Institut für Eisenhüttenkunde der RWTH Aachen danken. Hier möchte ich stellvertretend Fr. Finken, Fr. Türke, Hr. Reuther und Hr. Büttner danken. Mein Dank gilt ebenso Fr. Prof. Vollpracht sowie Fr. Weiler vom Institut für Baustoffforschung für den Austausch und die Diskussion.

In meinem privaten Umfeld gilt mein Dank meiner Lebensgefährtin Fr. Brühl, die mich sowohl bei den Versuchen als auch im Anschluss beim Verfassen und Veröffentlichen der Arbeit unterstützte. Meine Zeit in Aachen wurde durch die Gemeinschaft meiner Studentenverbindung, der K.D.St.-V. Franconia Aachen für mich unvergesslich gemacht. Daher möchte ich mich hier stellvertretend bei Hr. Völker, Hr. Erlinghagen, Fr. Lörsch und Fr. Hoppe für Ihre Unterstützung bedanken.

Ebenfalls möchte ich mich bei Fr. Dr. Heinel und meinem Cousin Hr. Kump bedanken, die sich neben vielen anderen die Mühe gemacht haben, diese Arbeit auf Rechtschreibung und Grammatik zu prüfen.

Mein letzter und gleichzeitig größter Dank gilt meinen Eltern Fr. Helga Höffgen geb. Kump und Hr. Dipl. Ing. Hans Höffgen, die mich auf meinem Weg und insbesondere bei der Entscheidung zur Promotion stets unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	I
Summary.....	II
1. Einleitung und Motivation.....	1
1.1. Herausforderungen und Verwendung von Konverterschlacken	1
1.2. Rechtliche Rahmenbedingungen	4
1.2.1. Nationale und internationale Legislatur.....	5
1.2.2. Mantelverordnung und Ersatzbaustoffverordnung auf Bundesebene	7
1.3. Methodik der Untersuchungen	9
2. Theoretische Grundlagen	11
2.1. Thermodynamische Grundzüge	11
2.2. Konvertermetallurgie	18
2.2.1. Physikalische und chemische Grundlagen des Konverterprozesses.....	18
2.2.2. Konverterprozess.....	23
2.3. Kenntnisstand der Forschung im Umfeld von Schlacken	25
2.3.1. Theoretische Betrachtung einer Schlacke	25
2.3.2. Physikalische Eigenschaften von Schlacken	30
2.3.3. Einbau von Nebenelementen in die Schlackenmatrix.....	34
2.3.4. Schlackenkonditionierung	36
2.3.5. Freikalkgehalt und Raumbeständigkeit von Konverterschlacke.....	38
2.4. Auswaschungsverhalten von Mineralen in wässrigen Lösungen.....	39
3. Vanadium im Hüttenkreislauf	47
3.1. Aus dem Erz ins Roheisen	48
3.2. Aus dem Schrott in die Schlacke.....	51
3.3. Aus der Schlacke in wässrige Umgebung	52
4. Simulations- und Versuchsaufbau	54
4.1. Simulation des Konverterprozesses und der Schlackenbildung	54
4.1.1. Numerische Berechnung	54
4.1.2. Thermochemische Simulation mit <i>FactSage 7.3</i>	56
4.2. Untersuchung des Abbrandverhaltens	56
4.2.1. Versuchsablauf der Abbrandversuche	58
4.3. Schlackenkonditionierung im Labormaßstab.....	59
4.3.2. Schlackenkonditionierung im Graphitstabofen.....	64
4.4. Schlackenkonditionierung im Industriemaßstab	66
4.4.1. Versuche zur Temperaturmessung an Konverterschlacken	71
5. Ausgangssituation der Konverterschlacke	73
5.1. Chemismus der Konverterschlacken.....	73

5.1.1.	Konverterschlackenweg.....	76
5.1.2.	Sauerstoffpartialdruck einer unbehandelten Schlacke	80
5.2.	Mineralogie der Konverterschlacken	81
5.2.1.	Thermochemische Berechnungen	81
5.2.2.	Mineralogie einer erstarrten Konverterschlacke.....	83
5.3.	Einbau von Nebenelementen in die Schlackenmatrix	84
5.3.1.	Einbau des Vanadiums in die Schlackenmatrix	85
5.4.	Auswaschungsverhalten der Konverterschlacken	87
6.	Ergebnisse und Diskussion.....	89
6.1.	Thermodynamische und thermochemische Simulationen	89
6.1.1.	Simulationsaufbau der Konvertersimulation in C++	89
6.1.2.	Ergebnisse der Simulation in C++	91
6.1.3.	Diskussion der Konverter- und Schlackensimulation	98
6.2.	Abbrandverlauf der Elemente.....	106
6.2.1.	Ergebnisse der Abbrandversuche.....	106
6.2.2.	Diskussion der Ergebnisse der Abbrandversuche	110
6.3.	Konditionierung der Konverterschlacke im Labormaßstab	112
6.3.1.	Ergebnisse der Konditionierung im Labormaßstab	112
6.3.2.	Diskussion der Ergebnisse der Konditionierung im Labormaßstab.....	122
6.4.	Schlackenkonditionierung im Industriemaßstab	128
6.4.1.	Konditionierung mit Tonerde.....	128
6.4.2.	Konditionierung mit Quarzsand.....	143
6.4.3.	Konditionierung mit Phonolith	148
6.4.4.	Diskussion der Ergebnisse der Konditionierung im Industriemaßstab ...	151
6.5.	Weiterführende Untersuchungen.....	153
6.5.1.	Temperaturmessungen.....	153
6.5.2.	Untersuchungen der Konverterschlacke mit DTA/DTG und HTM	155
7.	Zusammenfassende Schlussfolgerungen	158
8.	Ausblick	170
	Literaturverzeichnis	171
	Abbildungsverzeichnis	192
	Tabellenverzeichnis	198

Zusammenfassung

Der effiziente Umgang mit einem quantitativ umfangreichen Nebenprodukt eines integrierten Hüttenwerks stellt eine wesentliche Herausforderung im Rahmen der Realisierung einer kreislauforientierten Wirtschaftsstrategie dar. Durch eine zweckbezogene Optimierung im Anschluss an den Konverterprozess kann die Linz-Donawitz-Konverterschlacke (LDS) im Sinne der *Circularity* wieder in die Kreislaufwirtschaft integriert werden. Die chemische und mineralogische Adaption der Schlacke hatte zwei primäre Aufgaben:

- Immobilisierung von Spurenelementen, insbesondere Vanadium (V)
- Volumenstabilisierung der LDS ($\Delta V \rightarrow 0$, $\text{CaO}_{\text{frei}} \rightarrow 0$ Gew.-%)

Zur Erreichung dieser Ziele wurde die flüssige Phase der LDS der **Salzgitter Flachstahl GmbH** (SZFG) behandelt. Dies erfolgte im Anschluss an den Rohstahlabstich nach dem Abgießen der LDS in den Schlackenkübel, wodurch die latente Wärme für die Injektion bzw. Lösung von folgenden Zusatzstoffen genutzt werden konnte:

- Tonerderegenerat (TE80)
- Quarzsand (S50T)
- Phonolith

Die flüssige, behandelte Schlacke wurde verkippt und kühlte an Umgebungsluft ab. Die Firma **Erich Friedrich** (EF) testete die Proben auf Raumbeständigkeit und Auswaschungsverhalten. Eine Untersuchung der chemischen Zusammensetzung und Mineralogie erfolgte bei **Salzgitter Mannesmann Forschung** (SZMF). Das Institut für **Eisenhüttenkunde** (IEHK) der RWTH analysierte die LDS auf den Phasenbestand und Einbau von Spurenelementen wie V. Die Untersuchungen ergaben, dass durch den Zusatz von S50T und TE80 eine Raumbeständigkeit erreicht werden konnte. Die Auswaschung von V wurde durch den Einsatz von S50T und TE80 beeinflusst. In einer unbehandelten Schlacke zeigte eine Analyse des Mikrogefüges den Einbau des V in die Larnit- und eine der Brownmilleritphasen. Die TE80-Injektion schuf neue potentielle Einbaustellen für V in vermutlich dreiwertiger Valenz und forcierte den Einbau in die Kalziumaluminatferritphase. Der diadoche Ersatz von V in dieses Mineral sorgte für eine verringerte Elution. Durch eine solche Behandlung hält die Schlacke die Grenzwerte der **Ersatzbaustoffverordnung** (EBV) ein und kann wieder erfolgreich in die Kreislaufwirtschaft als Produkt zurückgebracht werden.

Summary

The efficient handling of the quantitatively most extensive by-product of an integrated steelworks represents a significant challenge within the framework of implementing a circular economy strategy. Through purposeful optimization following the converter process, the **basic oxygen furnace (BOF)** slag can be reintegrated into the circular economy in line with circularity principles. The chemical and mineralogical adaptation served two primary objectives:

- immobilization of trace elements, particularly **Vanadium (V)**
- stabilization of the BOF slag ($\Delta V \rightarrow 0$, $\text{CaO}_{\text{frei}} \rightarrow 0$ Gew.-%)

For achieving these objectives, the liquid phase of the BOF slag from **Salzgitter Flachstahl GmbH (SZFG)** was processed. Subsequent to the tapping of raw steel, the BOF slag was poured into slag pots, and the latent heat was utilized for the injection or dissolution of the following additives:

- Reclaimed alumina oxide (TE80)
- Quartz sand (S50T)
- Phonolite

The treated slag was cooled in ambient air before being tested by **Erich Friedrich (EF)** for volume stability and leaching behaviour. Chemical composition and mineralogy were analysed by **Salzgitter Mannesmann Forschung (SZMF)**. The phase composition and incorporation of trace elements such as V were analysed by the Steel Institute (IEHK) at the RWTH. The tests demonstrated that volume stability could be achieved by adding S50T and TE80. The use of S50T and TE80 affected the leaching of V. In an untreated slag, V was found to be incorporated into the larnite and one of the brownmillerite phases, according to microstructure analysis. The injection of TE80 created new potential incorporation sites for V, presumably in trivalent valence, and accelerated its incorporation into the calcium aluminate ferrite phase. The replacement of V in this mineral via diadothic substitution resulted in reduced elution. Treating the slag in this manner ensures compliance with the limit values of the “Substitute Building Materials Ordinance (EBV)” and enables successful reintroduction into the circular economy as a product.

1. Einleitung und Motivation

Die Wissenschaft der Schlackenfahrweise der Metallurgie findet in nahezu jedem Metallgewinnungsprozess Anwendung. Im Bereich der Eisenhütenschlacken bildet die Roheisenraffinationsschlacke rund ein Viertel der anfallenden Schlacken [1]. Im Sinne einer nachhaltigen Metallurgie und der geschlossenen Kreislaufwirtschaft müssen die entstandenen Schlacken durch ihre unterschiedlichen Anwendungsfelder wieder in den Zyklus zurückgebracht werden. Durch dieses Rezirkulieren kann eine ökologisch und ökonomisch verträgliche Handlungsweise zum Umweltschutz und dem Erreichen höherer Standards in Qualität und Produktion beitragen. Dies gelingt durch ein Überdenken des Produkteinsatzes, der Intensivierung des Materialeinsatzes durch eine verlängerte Lebensdauer, der Kaskadennutzung und einem Fokus auf das Design für Kreislauffähigkeit [2].

Hierzu wurden Versuchen geplant und durchgeführt, deren Ziele eine Reduktion des Auswaschungspotentials von Vanadiumionen und das Erreichen der Raumstabilität einer Konverterschlacke waren. In einer wässrigen Lösung kann Vanadium (V) in der potentiell toxischen fünfwertigen Form (V^{5+}) aus den Schlackenmineralen in Lösung gehen [3]. Die 2023 in Kraft tretende Ersatzbaustoffverordnung unterteilt Stahlwerksschlacken in zwei Klassen und definiert diese unter anderem durch Grenzwerte für verschiedene Ionen, die sich im Eluat lösen können [3, 4].

Eine fehlende Raumstabilität ist ein Hinweis auf das Vorhandensein quellfähiger und ungebundener Oxide wie Kalk (CaO) beziehungsweise Magnesiumoxid (MgO). Diese bilden bei Kontakt mit Wasser und Wasserdampf (H_2O) Hydrate ($Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$). Dies geschieht als Hydratation, da im Kristallgitter H_2O -Dipole auf Grund der elektrostatischen Kräfte an geladene Ionen (Ca^{2+} , Mg^{2+}) angelagert werden, was zu einer Volumenzunahme führt. [5, 6]

1.1. Herausforderungen und Verwendung von Konverterschlacken

Die anfallende Menge aus der Oxygenstahlerzeugung, einer Kategorie, in welche die Konverterschlacken fallen, ging in den vergangenen Jahren in der Bundesrepublik Deutschland zurück.

Dieser Trend ist in **Abbildung 1** (I) an der Höhe der Balken zu erkennen. Ein Grund hierfür ist die kontinuierliche, metallurgische Arbeit mit dem Ziel die Mengen an Nebenprodukten, bei gleichzeitig gleicher Qualität und Quantität der Stahlproduktion, zu verringern. Ein weiterer Grund ist die produzierte Stahlmenge, von der die entstehende Schlackenmenge direkt abhängt. [7–15]

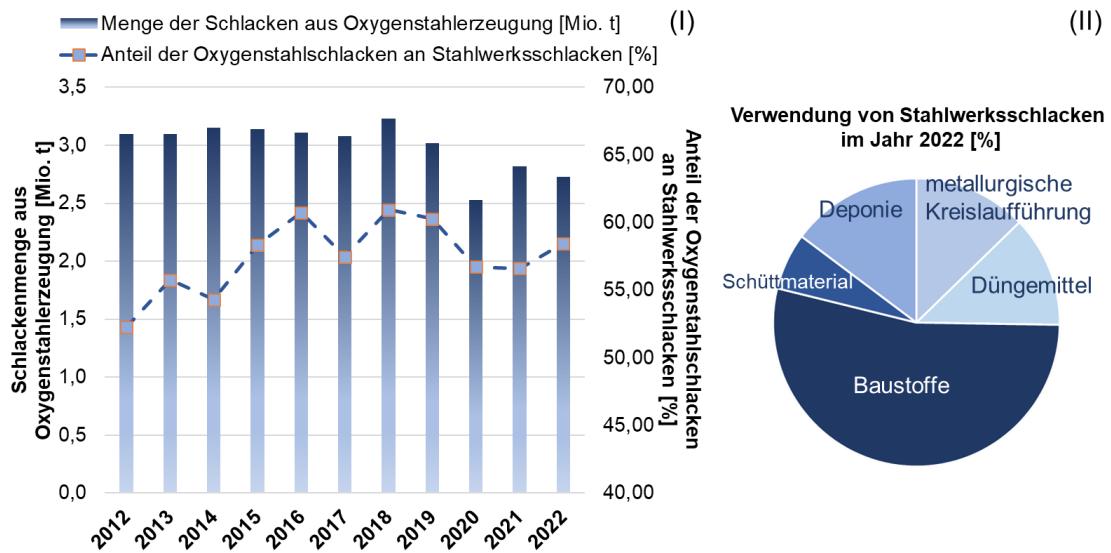


Abbildung 1: Schlackenmenge aus Oxygenstahlerzeugung (I) und Verwendungswege von Stahlwerksschlacken (II)

Die hellblauen Datenpunkte zeigen den prozentualen Anteil der Schlacken, die in der Oxygenstahlerzeugung anfallen, im Verhältnis zu der anfallenden Menge der Stahlwerksschlacken. Mit Ausnahme des Jahres 2016 entstand mehr als die Hälfte der Stahlwerksschlacken in Deutschland in der Oxygenstahlerzeugung.

Durch die Bestrebungen der europäischen Stahlindustrie zur Dekarbonisierung bis 2040 wird sich dieses Verhältnis in den nächsten Jahren voraussichtlich umkehren. Die geplanten Schritte der Salcos-Transformation (**Salzgitter Low CO₂ Steelmaking**) [16] sehen beispielsweise das Ersetzen je eines Konverters durch einen Elektrolichtbogenofen vor. Dieser Schritt verändert das prozentuale Verhältnis der anfallenden Schlacken in den Prozessen der Salzgitter AG.

Aus Abbildung 1 (II) geht hervor, dass der primäre Anwendungsbereich von Konverterschlacken im Feld der Baustoffe liegt [15]. Eine Erklärung hierfür liegt in der Ähnlichkeit der Zusammensetzung der Konverterschlacken mit natürlichen Ressourcen wie Hartgestein [17].

Primäre Ressourcen entstanden auf natürliche Weise und werden bergmännisch abgebaut. Im Falle des Quarzsandes zählen Deutschland und die Niederlande als größte Exporteure der europäischen Union [18]. Das linke Teilbild der **Abbildung 2** (I) zeigt ein Kies- und Sandabbaugebiet in Norddeutschland aus der Vogelperspektive. Der SiO₂-Träger Quarzsand wird in unterschiedlichen Qualitäten gewonnen und zählt bereits jetzt zu den begehrtesten Ressourcen. Sommerurlauber genießen diesen an Sandstränden, die von verstärktem Sandabbau bedroht sind. Als ein Beispiel der Umweltauswirkungen durch das intensive Nutzen von natürlichen Ressourcen kann Stranderosion genannt werden. Der im Meer abgebaute Sand fehlt an der Küste, wodurch der Sand des Strandes abrutscht und dieser entsprechend „erodiert“, also ins Meer abgetragen wird.

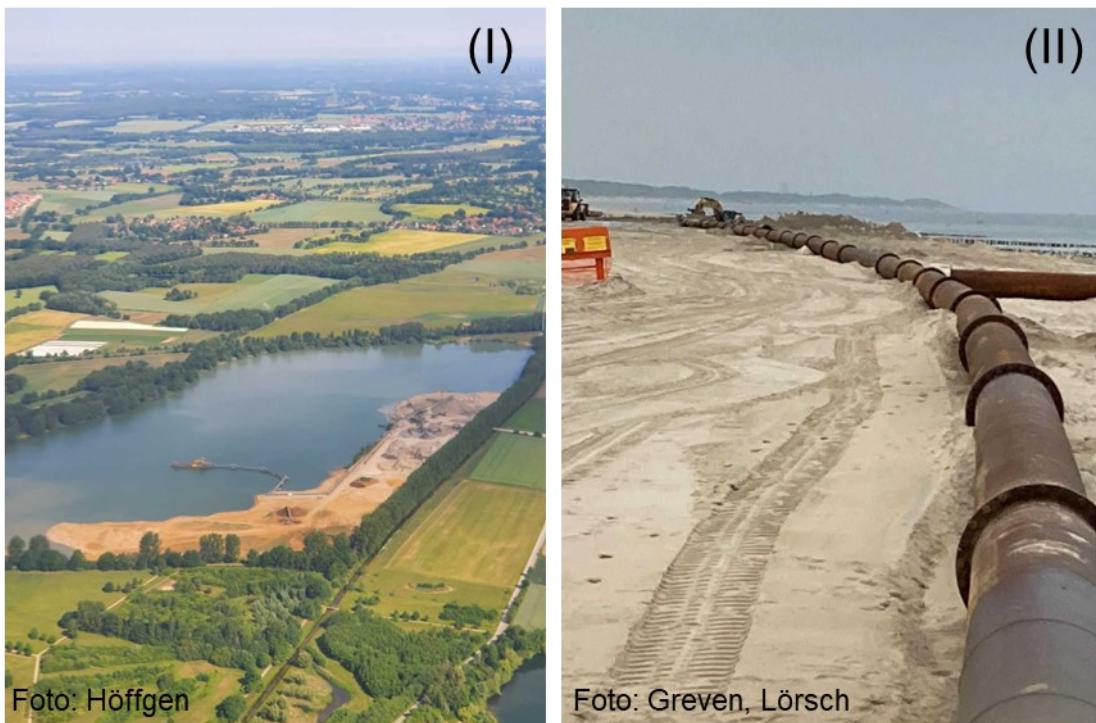


Abbildung 2: Kies- und Sandabbau in Norddeutschland (1) und Gegenmaßnahmen einer Stranderosion an der holländischen Küste (2)

Im rechten Teil der Abbildung 2 (II) ist eine Gegenmaßnahme gegen die Stranderosion zu sehen. Sand, der sich auf dem Meeresgrund befindet, wird über ein System aus Rohren und Pumpen wieder zurück an den Strand transportiert und dort verteilt.

Da Konverterschlacken als Ersatzbaustoff für Sand und Kies dienen können, liefern sie eine sekundäre Ressource als synthetisches Gestein [17]. Sie sind abriebfest wie natürliches Gestein und können dabei eine höhere Härte aufweisen. Im Straßenbau werden Schlacken auch verstärkt in der Asphaltdecke eingesetzt. Hierdurch kommt

es beim Befahren der Straße zu einem geringeren Lärmaufkommen [17]. Im Vergleich zum Naturstein liegt der Wert dieses Alternativbaustoffes dreimal niedriger [19]. Eine potentielle Gefahr, dass übergangsmetallhaltige Staub- oder Schlackenpartikel durch Straßenabrieb in die Luft gelangen, kann bei einem intakten Straßenbelag ausgeschlossen werden. Der Anteil der Schlacke am Straßenabrieb auf $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ geschätzt werden [17]. Dieser Wert basiert auf Literaturstellen [20, 21] zu Feinstaub- (PM_{10})-Werten und dem Anteil von Straßenabrieb daran [22]. Ebenfalls sorgt die rauhe Textur für die gewünschte und notwendige Sicherheit beim Befahren der Straße mit dieser Asphaltmischung [23].

Der Brechwert (ACV) von Konverterschlacken, welcher ein Maß für Druckfestigkeit ist, liegt nach Xue et al. [24], Motz und Geiseler [25] im Bereich von 12 bis 15 %. Je niedriger der Wert ist, desto höher ist die Druckfestigkeit. Konverterschlacken weisen eine entsprechend höhere Festigkeit auf als Kies mit 21 % [19]. Jene Materialien, die einen Wert von 25 % unterschreiten, sind für den Straßenbau geeignet. [19, 24, 25]

Bei der Verarbeitung der Schlacken zu Heißmischasphalt spielt die Porosität und damit einhergehendes Wärmespeicherpotential eine vorteilhafte Rolle. Bei der Verarbeitung bei niedrigen Temperaturen kann die Wärme länger gespeichert werden. [19]

Die indische Staatsbahn setzt beispielsweise Konverterschlacken als Schottermaterial auf Bahnstrecken ein [26]. Als weiteres Beispiel für erfolgreichen Schlackeneinsatz wird im japanischen Hafenbau Schlacke als Zuschlagstoff eingesetzt. Ebenso wird im deutschen Hafenbau Konverterschlacke als Wasserbausteine zur mechanischen Stabilisierung von Flussufern verwendet [23].

Ein weiteres Anwendungsfeld von Konverterschlacken stellen Düngemittel dar. Hier ist einerseits Phosphorgehalt attraktiv. Die Möglichkeiten des Einsatzes hängen von der Bioverfügbarkeit des Phosphors ab. Andererseits dient die Schlacke durch ihre basisch wirksamen Bestandteile als Bodenhilfsstoff, um einer Bodenübersäuerung entgegenzuwirken.

1.2. Rechtliche Rahmenbedingungen

Technische Fragestellungen zur Nutzung von Eisenhütten schlacken können durch Versuche zur Konditionierung oder Experimente zur Bioverfügbarkeit von Phosphor beantwortet werden. Der legislative Rahmen ist entscheidend für die schlussendliche

und weitsichtige Nutzung dieser und versucht ökologische und ökonomische Interessen zu vereinen.

1.2.1. Nationale und internationale Legislatur

Konverterschlacken unterliegen nationalen und teilweise regionalen legislativen Bestimmungen. Nachfolgend sind ausgewählte, rechtliche Rahmenbedingungen verschiedener, stahlproduzierender Länder beschrieben.

1.2.1.1. Rechtliche Situation in Japan

Basis für die Handhabung der Schlacken in Japan sind *Basic Environment Law* und *Basic Law for Establishing the Recycling-based Society*. Schlacke wird hier entweder als Industrieabfall kategorisiert (verankert im *Waste Management Law*) oder, falls möglich, als nutzbares Material zugelassen. Letztgenannte Möglichkeit wird priorisiert, da das *Law for Promotion of Effective Utilities of Resources* die Stahlindustrie dazu anhält, ressourcenschonend zu arbeiten und die Schlacke als verwertbares Nebenprodukt zu nutzen. [27]

1.2.1.2. Rechtliche Situation in China

Es gibt vier allgemeine Gesetze, die das Schlackenrecycling betreffen. Das Umweltschutzgesetz macht sich drei Prinzipien zur Einschränkung der Umweltbelastung zu Eigen: das Verbraucherprinzip, die Verminderung der Umweltverschmutzung und die Verbraucherverantwortung. Bei den weiteren drei Gesetzen handelt es sich um *Law on the Prevention and Control of Environmental Pollution by Solid Waste*, *Cleaner Production Promotion Law* und *Circular Economy Promotion Law*. [28]

Ein spezifisches Gesetz für das Schlackenrecycling gibt es nicht, weshalb verschiedene Regierungsbehörden eigene Regelungen getroffen haben. Beispielsweise wird die Steuer auf die Schlacke um 10 % reduziert, wenn sie komplett wiederverwertet werden kann [28]. Die Regelungen der Regierungen haben sich zwar etabliert, ihre Umsetzung jedoch nicht. Beispielsweise ist Stahlwerksschlackendünger in China verboten und die Recyclingrate von Stahlwerksschlacken gering. [28]

1.2.1.3. Rechtliche Situation in Europa

Die EU-Initiative „Ressourcenschonendes Europa“ [29], sowie das Ressourceneffizienzprogramm der Bundesregierung Deutschlands [30–32] sehen in der Schlackenaufbereitung und -verwertung großes Potential. Die „REACH-Verordnung“ (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*) [33] regelt auf EU-Ebene die Registrierung, Bewertung, Beschränkung und Zulassung von Chemikalien. Diese Verordnung ist seit 2007 wirksam, reglementiert jedoch lediglich Produkte und keine Abfälle. Da das Sekundärprodukt der Eisen- und Stahlindustrie als ein solches vermarktet werden soll, ist dieses verpflichtend zu registrieren. Dadurch können Schlacken wieder zurück in den Kreislauf der Rohstoffe fließen [34].

Das oben erwähnte Ressourceneffizienzprogramm der Bundesregierung ist die Grundlage, an welcher sich die sonst bisher bundeslandspezifischen Erlasse, Merkblätter, Richtlinien und Andere ausrichten. In diesen Papieren sind die notwendigen Rahmenbedingungen für den Einsatz des synthetischen Gesteins determiniert. Das Regelwerk der LAGA, der **Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall** oder die Erlasse in NRW, wie die Abfallentsorgungssatzung 2017 Duisburgs [35] sind Beispiele für derartige Gesetze und Richtlinien. Die LAGA wird in mehreren Bundesländern, darunter auch Niedersachsen, angewendet. Bevor das Auge der Öffentlichkeit für ökologische Fragestellungen geschärft war, lag der Fokus solcher Richtlinien auf den technischen Eigenschaften, die von Schlacken zu erzielen waren. Dies änderte sich mit der Zeit und der Fokus wurde auf die Umweltverträglichkeit des sekundären Rohstoffs als Basis für die Verwendbarkeit verlegt. Wie in der oben erwähnten Ersatzbaustoffverordnung bezieht sich dies auf das Auswaschungspotential anorganischer Stoffe mit etwaiger ökologischer Relevanz. Es ist anzunehmen, dass umweltrelevante Parameter mineralisch stabilisiert werden können und so die Auswaschungskonzentration verkleinert wird.

Diese Faktoren der Ersatzbaustoffverordnung wurden aus den Sitzungen der Bund-/Länder AG mitgenommen. In diesen wurden bereits die Einführung von Abfallschlüsselnummern, Einsatzbeschränkungen bei hohen Schwermetallgehalten im Feststoff und eine regelmäßige Kontrolle technischer Sicherungsmaßnahmen diskutiert. Weitere Punkte dieser Diskussionen waren die Beschränkung des Einsatzes von Stahlwerksschlacken bei Baumaßnahmen > 1500 m³ oder die Verankerung von Obergrenzen für den Schwermetallgehalt. [36]

In Frankreich wurde 2011/12 das nationale Regelwerk für körnige Abfälle verabschiedet, das deren Wiederverwendungsmöglichkeiten und Umweltkriterien festlegt. In diesem Regelwerk werden die einzelnen Schlacken nicht unterschieden. Für Schlacken gibt es eine Detailregelung für Grenzwerte und mögliche Einsatzgebiete im Straßenbau. [37]

Hochofenschlacken sind im ehemaligen EU-Mitgliedsstaat Großbritannien als Nebenprodukt anerkannt. Die Reglementierung für Konverterschlacken ist in Form einer Abfallende-Festlegung in Diskussion. Als Basis hierfür soll das Produktrecht dienen und nicht spezifische, abfallrechtliche Grenzwerte der ökologischen Verträglichkeit. [37]

1.2.2. Mantelverordnung und Ersatzbaustoffverordnung auf Bundesebene

Die Vereinheitlichung der in Deutschland geltenden Richtlinien für Ersatzbaustoffe wurde mit der Mantelverordnung (MantelV) [38] der Ersatzbaustoffverordnung (EBV) [4] festgelegt und hatte ab August 2023 in den entsprechenden Unternehmen umgesetzt zu sein. Die deutsche Bundesregierung legte am 17. Juli 2017 dem Bundesrat einen Vorschlag für eine Verordnung zur Einführung einer Ersatzbaustoffverordnung vor. Dieser Vorschlag wurde angestoßen, da von den in der Bundesrepublik anfallenden Abfällen, die mineralischen mit 240 Mio. t das Gros ausmachen. [39] Mit Hinblick auf die Erfüllung der Anforderungen der Agenda 2030 für nachhaltige Entwicklung der Vereinten Nationen soll eine bundesweit einheitliche Regelung für die Wiederverwertung und Beseitigung dieses Abfallstroms definiert werden. Bisher konnten in solchen Fragen die allgemein gehaltenen Regelwerke „LAGA-Mitteilung 20“ [40], „Technische Regel Boden“ [41] oder die auf Europaebene gültige REACH-Verordnung aus dem Jahr 2007 [33] zu Rate gezogen werden. Hierneben ist zusätzlich das Kreislaufwirtschaftsgesetz [42] zu erwähnen. Dieses zentrale Bundesgesetz des Abfallrechts dient dem Schutz von natürlichen Ressourcen, der Stärkung der Kreislaufwirtschaft und steuert die Entsorgung von Abfällen [42].

Die Ersatzbaustoffverordnung der Mantelverordnung setzt sich aus den Neufassungen der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung, der Einführung einer Ersatzbaustoffverordnung und der Änderung der Deponie- und Gewerbeabfallverordnung zusammen.

Sie besteht aus 27 Paragraphen. Die sechs Abschnitte gliedern sich in:

1. Allgemeine Bestimmungen
2. Annahme von mineralischen Bau- und Abbruchabfällen
3. Herstellen von mineralischen Ersatzbaustoffen
4. Einbau von mineralischen Ersatzbaustoffen
5. Ausbau von mineralischen Ersatzbaustoffen
6. Gemeinsame Bestimmung

In Anlage 1 der Verordnung sind die Grenzwerte für Stoffe festgelegt, die eine Schlackenprobe nicht überschreiten darf, damit diese als Produkt und nicht als Abfall definiert wird. In der Verordnung werden neben Stahlwerksschlacken, Hochofenstückschlacke, Hütten sand, Kupferhüttenmaterial, Gießerei-Kupolofenschlacke und weitere alternative Baustoffe geregelt. **Stahlwerksschlacken (SWS)** werden, wie beispielsweise Hochofenstückschlacke, in zwei Klassen I und II unterschieden. In einer früheren Version wurde eine weitere Klasse für Stahlwerksschlacken geführt. In den festgeschriebenen beiden Klassen ist Vanadium mit 180 und 450 µg/l begrenzt. Diese Grenzwerte werden durch Elutionsverfahren ermittelt, sind anwendungsspezifisch und werden in [µg/l] angegeben. Der Kontakt zwischen deionisierten Wasser und den Proben in einem festen Verhältnis von zwei Teilen Flüssigkeit zu einem Teil Feststoff sollen Aufschluss über die Auswirkung der Freisetzung anorganischer Verbindungen auf den Wirkungspfad Boden-Grundwasser geben. Die Grenzwerte wurden nach den 2:1-Ergebnissen (Wasser zu Feststoff) unbelasteter Böden und den Geringfügigkeitsschwellen entlehnt. Die Werte wurden 2016 durch die „Bund-Länderarbeitsgemeinschaft Wasser“ niedergeschrieben. [4, 38]

Als vorgeschriebene Untersuchungsverfahren sind der Säulentest (DIN 19528) [43] und der Schütteltest (DIN 19529) [44] genannt. Der statische Säulenversuch ermittelt das Auswaschungsverhalten von organischen und anorganischen Elementen und Komplexen aus Feststoffen mittels eines Perkolationsverfahrens, auch Sickerlaugung genannt im Aufwärtsstrom. Das 2:1-Verhältnis bezieht sich auf den Anteil von Flüssigkeit zu Feststoff. Als Flüssigkeit soll deionisiertes Wasser gewählt werden. Während der Perkolation stehen Wasser und Feststoff fünf Stunden in Kontakt. Die Korngröße des Feststoffes darf eine Größe von 32 mm nicht überschreiten. Für den Perkolationsvorgang selbst durchtränken $2 \pm 0,05$ l/kg Flüssigkeit den Feststoff in

einer Glassäule mit einem Innendurchmesser von 5 bis 10 cm. Das Verhältnis von Säulenhöhe zu Innendurchmesser beträgt Faktor vier. Das Eluat wird gefiltert und anschließend auf seine organischen und anorganischen Bestandteile geprüft. [43, 44]

Der Unterschied zwischen dem statischen Säulenversuch und dem Schütteltest liegt in der mechanischen Beanspruchung der Probe. Während im Säulentest die Probe ruhend belassen wird, befindet sie sich im Schüttelversuch für 24 h in einem Überkopfschüttler. Das zu untersuchende Kornband bestimmt in dieser Art der Auswaschungsuntersuchung die Größe des Versuchsaufbaus. Nach Beendigung des Verfahrens wird die Suspension 15 min ruhen gelassen, bevor eine Filtration vorgenommen wird, damit sich die vorhandenen Feststoffe absetzen können. Die Flüssigkeit wird dekantiert und auf ihre Zusammensetzung untersucht. [43, 44]

1.3. Methodik der Untersuchungen

In diesem Unterkapitel werden die Versuche und Untersuchungsmethoden kurz präsentiert, mit denen die oben genannten Ziele erreicht wurden.

Zum Verständnis von Vanadiumbindungen in Konverterschlacken wurden im 50 kg Induktionsofen Schmelzversuche durchgeführt. Es wurde das Abbrandverhalten von Vanadium aus einer Stahlschmelze und das Bindungsverhalten in Schlacken untersucht. Der verflüssigte Stahl wurde mit unterschiedlichen Mengen des Legierungselements **Ferrovanadium** (FeV) legiert. Die Oxidation erfolgte durch das Aufblasen von Druckluft und wurde im weiteren Verlauf der Experimente durch ein Sauerstoff-Argon-Gemisch ersetzt. Es wurden Stahl- und Schlackenproben entnommen. Die Zusammensetzung der Stahlproben wurde durch eine Funkenspektralanalyse ermittelt. Die Schlackenproben wurden mittels **Rasterelektronenmikroskopie** (REM), einer energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) und Röntgenbeugung untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass durch die Anwesenheit von Aluminiumoxid (Al_2O_3) in der Schlacke eine Veränderung des Phasenbestandes und der Gitterplätze des Vanadiums stattgefunden hatte. Neben den Gitterpositionen innerhalb der kalksilikatischen Phasen konnte Vanadium ebenso in kalkaluminatferritischen Phasen festgestellt werden.

Diese Ergebnisse konnten durch das gezielte Beeinflussen einer Konverterschlacke der **Salzgitter Flachstahl GmbH** (SZFG) im Graphitstabofen verifiziert werden. In diesen Experimenten wurden der Ausgangsprobe, die aus dem Schlackenbeet

gezogenen wurde, unterschiedliche Zusatzstoffe beigemischt. In definierten Mengenverhältnissen wurden folgende Stoffe im festen Zustand zugegeben:

- Tonerderegenerat (80 Gew.-% Al₂O₃)
- Quarzsand (99 Gew.-% SiO₂)
- Phonolith (60 Gew.-% SiO₂, 20 Gew.-% Al₂O₃, 20 Gew.-% Alkalien)
- Kristalline Hochofenschlacke
- Hütten sand
- Oxygenpfannenschlacke

Dieses Gemisch wurde aufgeschmolzen und in Masseln, einer barrenförmigen Gießereiform, abgegossen. Das so konditionierte Material wurde durch Rasterelektronenmikroskopie (REM), energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), Röntgendiffraktometrie (XRD) und Alterungsversuche untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigten, dass Quarzsand und Phonolith das Abbinden von quellfähigen Oxiden ermöglichen. Die Oxygenpfannenschlacke und das Tonerderegenerat wirkten sich zusätzlich positiv auf das Auswaschungsverhalten aus.

Basierend auf dieser Erkenntnis wurde eine Versuchsreihe im industriellen Maßstab entwickelt. Zum Erreichen der oben genannten Ziele wurden drei Einsatzmaterialien ausgewählt und im direkten Anschluss an das Abstechen der Schlacke aus dem Konverter injiziert:

- Tonerderegenerat
- Quarzsand
- Phonolith

Durch das Einblasen in die flüssige Phase der Schlacke wurde die latente Wärme genutzt und eine Lösung der Zusatzstoffe mit einer anschließenden Bildung neuer Phasen angeregt.

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen erläutert, mit deren Hilfe die Ausführungen der späteren Kapitel verständlich werden.

2.1. Thermodynamische Grundzüge

Unter Thermodynamik versteht man die Lehre von Zuständen eines Systems, den Gleichgewichtszuständen und den Variablen, die auf diese Zustände Einfluss nehmen. Der Zustand eines Systems kann durch die energetischen Eigenschaften beschrieben werden, die durch Faktoren wie Arbeit (w) oder Wärme (q) zusammengesetzt sind. Es können drei Freiheitsgrade definiert werden: [45]

- Temperatur
- Volumen
- Druck

Generell wird die Thermodynamik von drei Gesetzmäßigkeiten bestimmt. Der erste Hauptsatz legt fest, dass die innere Energie eines Systems (U) eine eindeutige Funktion seines Zustands ist. Beeinflusst wird die innere Energie durch Änderungen von Wärmemenge oder Volumen in Form von Arbeit. Der zweite Hauptsatz besagt, dass Wärme nicht ohne fremde Einwirkung von einem kälteren zu einem heißeren Körper fließt. Das Nernst-Theorem, auch als dritter Hauptsatz bekannt, drückt aus, dass ein System nicht zum absoluten Nullpunkt (0 K) gekühlt werden kann [46]. Diese thermodynamischen Grundsätze sind die Grundlage für alle folgenden Formeln und Berechnungen. Die notwendigen Bausteine für thermodynamische Kalkulationen werden in den folgenden Zeilen kurz beschrieben. [45]

Enthalpie (H) und Entropie (S) bilden die zentralen Grundpfeiler der mathematischen Beschreibung eines energetischen Systems. Der Wärmeinhalt eines solchen Systems ist die Enthalpie und wird nach **Gleichung 1** definiert. Sie ist die Summe der inneren Energie (U) und der Volumenarbeit (pV). Die innere Energie wird als gesamte Energie betrachtet, die dem System zur Änderung des Zustandes zur Verfügung steht. Die Multiplikation der Boltzmann-Konstante (k) mit dem natürlichen Logarithmus der möglichen Konfigurationen der Atome (ω) ergibt die Entropie, wie in **Gleichung 2** gezeigt wird. Die Entropie ist eine Maßzahl dafür, ob die Zustandsänderung freiwillig erfolgt. Der zweite Hauptsatz definiert zudem, dass die Entropie eines Systems bei einer spontan ablaufenden Reaktion ansteigt. [46, 47]

Der Zusammenhang zwischen der Temperaturänderung (dT) und der Modifikation der Wärmemenge (dq) eines Körpers mit der spezifischen Masse (m) wird als Wärmekapazität (c_p) definiert. [48]

Die Veränderung eines Systems kann wie durch eine beispielhafte **Reaktionsgleichung 3** auftreten. Die Modifikation des energetischen Zustandes kann durch die Kalkulation der Änderung der freien Enthalpie (G), auch Gibbs-Energie genannt, berechnet werden und ist in **Gleichung 4** formuliert. [49]

$$H = U + pV \quad 1$$

$$S = k * \ln(\omega) \quad 2$$



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 4$$

H	Enthalpie [J mol^{-1}]
U	innere Energie [J mol^{-1}]
p	Druck [Pa]
V	Volumen [m^3]
S	Entropie [$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]
k	Boltzmann-Konstante = $1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
ω	Anzahl der Möglichkeiten der Energieverteilung im System auf Atome und Moleküle
a, b, c, d	stöchiometrische Faktoren
A, B, C, D	chemische Verbindungen oder Elemente
ΔG	Änderung der freien Enthalpie [J mol^{-1}]
ΔH	Änderung der Enthalpie [J mol^{-1}]
ΔS	Änderung der Entropie [$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]

Der positive oder negative Wert der Reaktionsenthalpie gibt Aufschluss über die Natur der Reaktion. Bei einem positiven Wert handelt es sich um eine endotherme Reaktion ($\Delta_{\text{R}}H > 0$), das bedeutet, dass Energie dem System zugeführt wird. Die Reaktionsenthalpie bei den Standardbedingungen 25 °C (298,15 K) und 1 bar (10^5 Pa) ist in der Thermodynamik von besonderer Bedeutung. Bei einer exothermen Reaktion ($\Delta_{\text{R}}H < 0$) wird Energie aus dem System freigesetzt und der Wert ist negativ. Die Änderung der freien Enthalpie gibt diesbezüglich Auskunft, ob die Reaktion endergonisch ($\Delta_{\text{R}}G > 0$), also nicht freiwillig abläuft, oder exergonisch ($\Delta_{\text{R}}G < 0$) und damit spontan ist. [49]

Die Quantifizierung des chemischen Reaktionspotentials eines Stoffes X wird als Aktivität (a) bezeichnet. Sie wird als Produkt in **Gleichung 5** aus dem Aktivitätskoeffizienten (γ) und der prozentualen Menge des vorliegenden Stoffes gebildet. Der Aktivitätskoeffizient beschreibt die mathematische Beziehung zwischen dem betrachteten Stoff X und anderen vorliegenden Elementen.

Der Aktivitätskoeffizient ist eine logarithmierte Größe, wie in **Gleichung 6** zu sehen ist. Dieser Koeffizient setzt sich aus Wechselwirkungsparametern (e) zusammen, die quantitativ ermittelt wurden. [46, 50, 51]

$$a_X = \gamma * \%[X] \quad 5$$

$$\log_{10} \gamma_X = e_X^X \cdot \% X + \sum e_X^j \cdot \% j \quad 6$$

a	Aktivität
γ	Aktivitätskoeffizient
X	gelöste Komponente
γ_X	Aktivitätskoeffizient der Komponente X [-]
e_X^X	Wechselwirkungsparameter der Komponente X auf X [-]
e_X^j	Wechselwirkungsparameter der Komponente j auf X [-]

Das Verhältnis der chemischen Wirksamkeit von X im gelösten Zustand zum Standardzustand wird durch die Aktivität beschrieben. Die Verknüpfung des Aktivitätskoeffizienten mit der molaren beziehungsweise gewichteten Konzentration drückt das Abweichen von einer idealen Lösung aus. Bei der Annahme einer idealen Lösung, kann die Aktivität mit der prozentualen Zahl der Konzentration des Stoffes gleichgesetzt werden. Eine ideale Lösung ist eine Vereinfachung zur theoretischen Betrachtung, da ein solcher Zustand in Metallschmelzen und Schlacken selten auftritt. Durch zwei Standardzustände und den Einfluss der chemischen Wirksamkeit, auf welche diese bezogen werden, ist die Aktivität definiert. Die Abgrenzung dieser erfolgt zum Standardzustand eines reinen Stoffes nach Raoult (1) und einer unendlich verdünnten Lösung nach Henry (2), die in **Abbildung 3** eingezeichnet sind. [52]

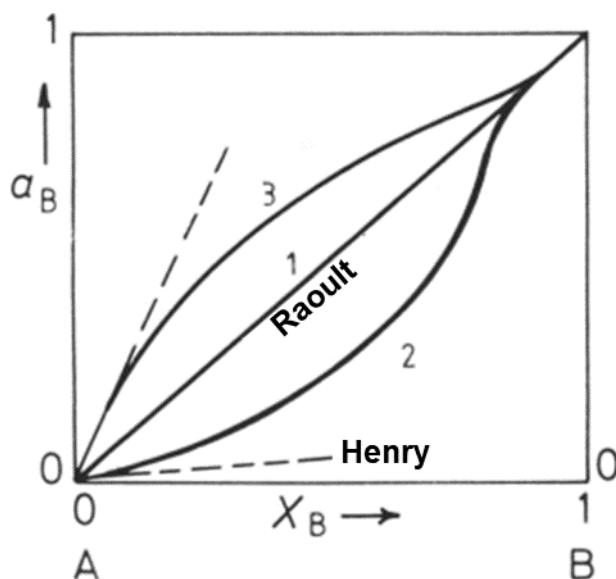


Abbildung 3: Aktivitätsverlauf idealer und realer Lösungen [52]

Der nach Henry definierte Zustand wird als mathematische Annäherung für unlegierte Schmelzen herangezogen, solange der Massengehalt der anderen Elemente unter einem Gewichtsprozent liegt. Das nicht ideale Verhalten einer Stahl- oder Schlackenschmelze ist dafür verantwortlich, dass diese von den Geraden nach Raoult und Henry abweichen. Die Größe der Abweichung wird durch die Aktivitätskoeffizienten bestimmt. Falls dieser Koeffizient Werte von größer eins annimmt, so deutet dies auf eine Entmischungsneigung hin und drückt sich in einer positiven Abweichung der Geraden (1) aus. Falls die Abweichung in negativer Richtung erfolgt, nimmt der Aktivitätskoeffizient negative Werte an und es liegt ein Hinweis auf eine Tendenz zur Verbindungsbildung vor. [52]

Das Massenwirkungsgesetz für die Reaktionsgleichung 3 wird durch die Gleichgewichtskonstante (K) ausgedrückt, welche mit den Quotienten der Produkt- und Eduktaktivitäten gleichgesetzt und wie in **Gleichung 7** errechnet wird [46]. Die Änderung der Gibbs-Energie im Laufe einer Reaktion erfolgt wie in **Gleichung 8**. Hier wird zur Standard-Gibbs-Energie eines Systems die Änderung, die das System erfährt und durch den logarithmierten Term ausgedrückt ist, addiert. [49]

$$K = \frac{a_C^c * a_D^d}{a_A^a * a_B^b} \quad 7$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln (K) \quad 8$$

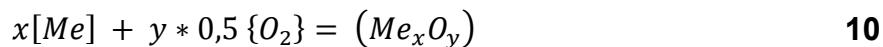
- K Gleichgewichtskonstante
- G Gibbs-Energie [J mol^{-1}]
- ΔG° Standard-Gibbs-Energie [J mol^{-1}]
- R ideale Gaskonstante [$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]
- T Temperatur [K]
- K Gleichgewichtskonstante
- $^\circ$ symbolisiert eine Standardgröße

Wenn sich die Reaktion im Gleichgewicht befindet, so ist ergibt sich keine Änderung, wie oben beschrieben. Dadurch lässt sich Gleichung 8 zu **Gleichung 9** umschreiben [46].

$$-RT \ln \left(\frac{a_C^c * a_D^d}{a_A^a * a_B^b} \right) = \Delta G^\circ \quad 9$$

In der Praxis wird dieser Sachverhalt als Abschätzungsmethode für die Oxidierbarkeit von Elementen verwendet.

Dabei wird Reaktion 3 zu **Reaktion 10**, der Oxidationsreaktion, verändert [46].



[Me]	gelöstes Metall in Schmelze
{O ₂ }	molekularer Sauerstoff
(Me _x O _y)	Oxid gelöst in Schlacke

Da die Reaktion hier mit der gasförmigen Komponente Sauerstoff abläuft, kann die Gleichgewichtskonstante aus Gleichung 7 zu **Gleichung 11** umformuliert werden und damit als Term in **Gleichung 12** einfließen [46, 53].

$$K = \frac{a_{(Me_xO_y)}}{a_{[Me]} * \sqrt{p_{O_2}}} \quad 11$$

$$-RT \ln(K) = dG^o \quad 12$$

p_{O₂} Sauerstoffpartialdruck [Pa]

Diese Möglichkeit findet Anwendung im Richardson-Ellingham Diagramm, wie in **Abbildung 4** und **Abbildung 5** dargestellt. Hier ist auf der Haupt-x-Achse die Temperatur [°C] aufgetragen, während die Haupt-y-Achse die Werte der negativen, freien Standardenthalpie [kJ mol⁻¹] angibt. Die Nebenachsen geben den Sauerstoffpartialdruck [bar] an, bei dem die Reaktionen ablaufen. Weiteres können die Verhältnisse von H₂/H₂O und CO/CO₂ aufgetragen sein. Diese geben einen Anhaltspunkt über die Oxidations- und Reduktionsfähigkeit einer Reaktion. Die Reaktionen, die weiter unten im Diagramm stehen, oxidieren eher als jene, die weiter oben stehen. [46, 54]

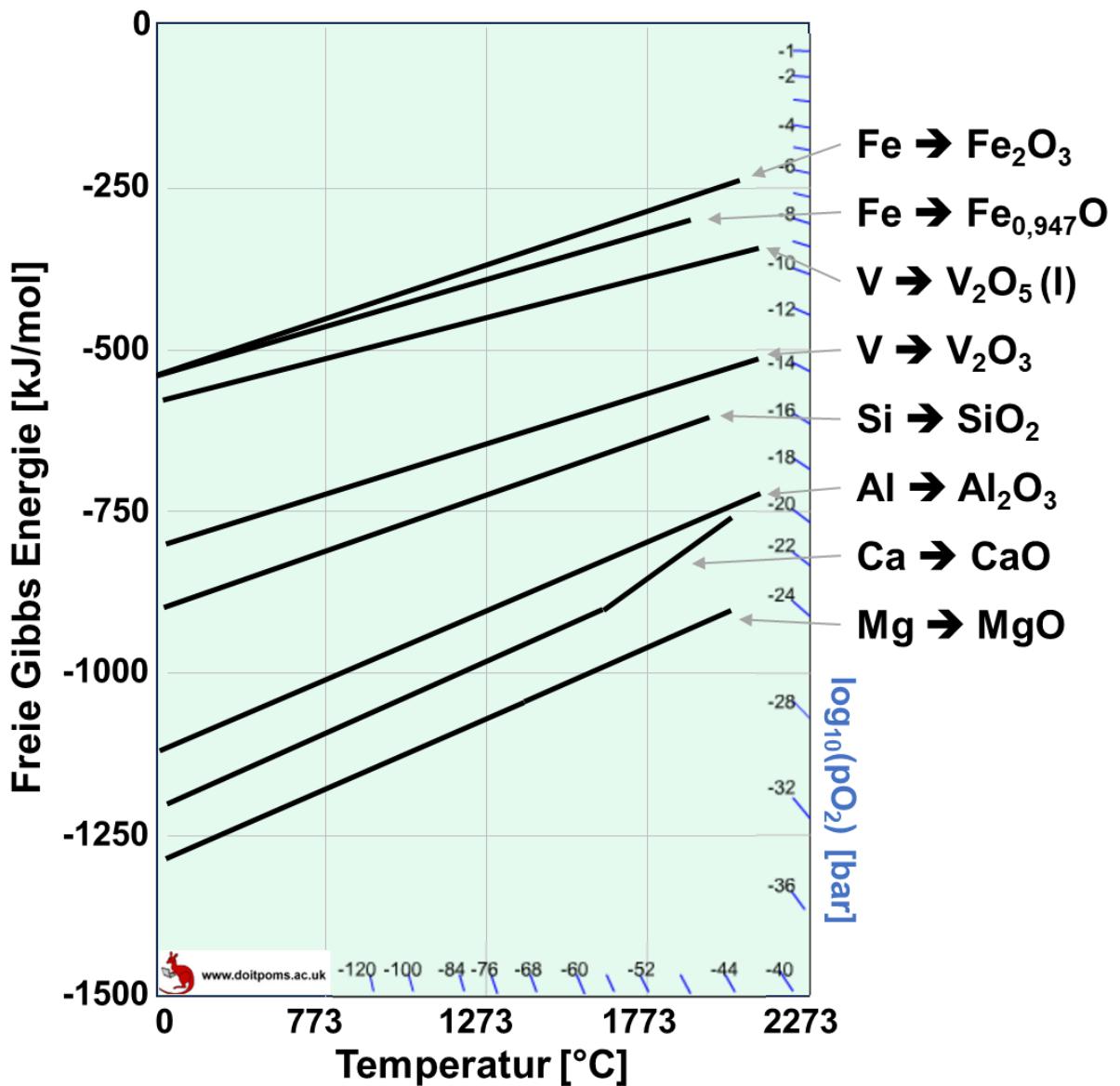


Abbildung 4: Richardson-Ellingham Diagramme von Ca, Mg, V, Si, Al, Fe und deren Oxide nach [54]

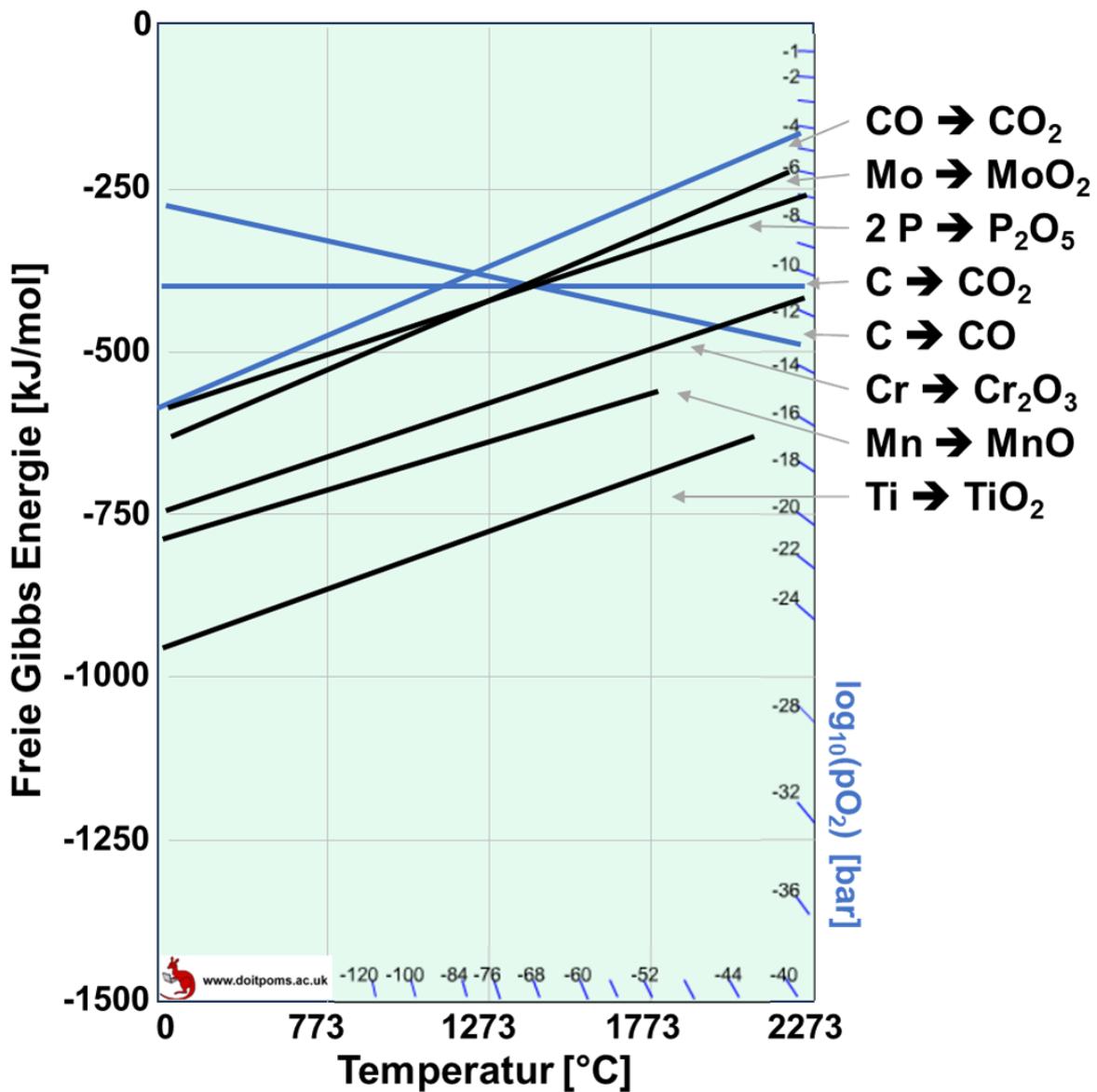


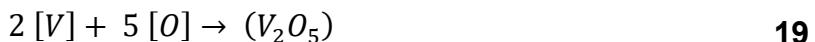
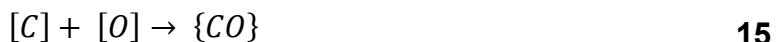
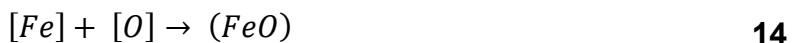
Abbildung 5: Richardson-Ellingham Diagramme von Mo, P, C, Ti, Mn, Cr und deren Oxide nach [54]

2.2. Konvertermetallurgie

Die Idee, eine Roheisenschmelze mit Sauerstoff zu behandeln, stammt aus der Mitte des 19. Jahrhunderts. Hier wurde im Thomas- und Bessemer-Konverter mit angesogener Luft gearbeitet. Diese brachte einen Sauerstoffanteil von rund 21 % mit sich. In der Mitte des 20. Jahrhunderts gelang es den Wissenschaftlern durch neue Technologie reinen Sauerstoff zu nutzen und das LD-Verfahren (**Linz-Donawitz-Verfahren**) wurde entwickelt, das sich bis heute durchgesetzt hat. Beim LD-Verfahren wird reiner Sauerstoff von oben auf die Schmelze mit Überdruck aufgeblasen, um einen Abbrand der Begleitelemente in die Schlacke oder Gasphase zu provozieren. Hierbei gibt es für die verschiedenen Elemente bestimmte, stöchiometrisch definierte Reaktionen.

2.2.1. Physikalische und chemische Grundlagen des Konverterprozesses

Die Dissoziation des reinen Sauerstoffs innerhalb des Konverters läuft nach **Reaktionsgleichung 13** ab. Die **Reaktionsgleichungen 14** bis **19** zeigen hier die Oxidationsreaktionen mit den zu erwartenden Elementen einer Roheisenschmelze [48, 55].



O...Sauerstoff
Fe...Eisen
C...Kohlenstoff
Mn...Mangan
Si...Silizium

P...Phosphor
V...Vanadium
{...gasförmiger Zustand
[]...gelöst in Eisenschmelze
()...gelöst in Schlacke

Die Reaktionen des Konverterprozesses charakterisieren sich durch ihre Geschwindigkeitsraten [56]. Als Einflussfaktoren auf diese Raten gelten:

- Thermodynamische Affinität der verschiedenen Oxidationsreaktionen
- Massentransport der oxidierten Komponenten zur Badoberfläche

Die Diffusion durch die Grenzschicht zweier Phasen kann durch drei Theorien beschrieben werden: [57, 58]

- Filmtheorie
- Grenzschichttheorie
- Penetrations- und Grenzflächenerneuerungstheorie

Nach der Filmtheorie kann angenommen werden, dass der Massentransport beziehungsweise Stoffdurchgang zwischen Stahlschmelze und Schlacke bestimmt ist. Der Transport durch die Grenzschicht zweier benachbarter Phasen läuft über Konvektion ab [59].

Die Grenzschichttheorie geht ebenfalls von einer Schicht zwischen den Phasen aus, in welcher der Massenaustausch stattfindet. Die Geschwindigkeits- und Konzentrationsprofile können sich im Unterschied zur Filmtheorie in den Raumrichtungen unterscheiden. Die Stofftransportkoeffizienten werden in der Grenzschichttheorie mit Sherwood-, Reynolds-, und Schmidt-Zahl aus empirischen Beziehungen definiert. [57]

Die Penetrationstheorie geht von dynamischen Verhältnissen aus, wodurch sie sich zu den beiden erst genannten Theorien unterscheidet. Der Stofftransportkoeffizient wird um die Kontaktzeit erweitert, wodurch die Erhöhung des Koeffizienten bei kurzen Kontaktzeiten miteinbezogen werden kann. Die Oberflächen- oder Grenzflächenerneuerungstheorie ist eine Erweiterung der Penetrationstheorie. Die Kontaktzeitverteilung fließt mit in die Berechnung ein, da diese temporär und lokal variabel ist. [57, 58, 60]

Die Teilchenstromdichte (j) beschreibt den Teilchenfluss durch eine bestimmte Fläche (A), der in einem bestimmten Zeitintervall (dc/dt) ein bestimmtes Volumen (V) durchläuft. Sie kann nach **Gleichung 20** definiert werden [49].

$$j = \frac{1}{A} \cdot V \cdot \frac{dc}{dt} \quad 20$$

j Teilchenstromdichte [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]

A Fläche der Grenzschicht [m^2]

V Volumen [m^3]

$\frac{dc}{dt}$ zeitliche Konzentrationsänderung [$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$]

Der Teilchenfluss, der parallel zur z-Achse eines Kontrollvolumens diffundiert, ist proportional zum Konzentrationsgradienten derselben Richtung. Dies hat Fick in seinem ersten Gesetz nach experimentellen Daten formuliert [61]. Der Diffusionskoeffizient (D) beschreibt die Proportionalitätskonstante in **Gleichung 21**. Der Konzentrationsgradient ist die thermodynamisch treibende Kraft, die den Teilchenfluss verursacht. Dies geschieht, wie oben erwähnt, unter der Annahme, dass die Grenzschichtdicke konstant ist. Dies ist durch **Gleichung 22** ausgedrückt [49].

$$j = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad 21$$

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c(t) - c_i}{\delta} \quad 22$$

D Diffusionskoeffizient [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]

c_i Oberflächenkonzentration [mol m^{-3}]

$c(t)$ Konzentration im Bad [mol m^{-3}]

x Ortskoordinate [m]

δ Grenzschichtdicke [mol m^{-3}]

Der Zweifilmtheorie folgend, kann der Stoffübergangskoeffizient (k_m) nach **Gleichung 23** definiert werden [58].

$$k_m = \frac{D}{\delta} \quad 23$$

δ Schichtdicke [m]

k_m Massentransportkoeffizient in der Metallschmelze [m s^{-1}]

Die Kombination von Gleichung 22 und 23 führt zu **Gleichung 24**. Durch das Gleichsetzen der Gleichungen 20 und 24 kann der Abbrandverlauf der Elemente im Konverterprozess nach Klein et al. [62] in **Gleichung 25** beschrieben werden. Eine Vereinfachung der Gleichung kann durch das Einsetzen der Gleichgewichtskonzentration (c_{gl}) für die Oberflächenkonzentration (c_i) erreicht werden.

$$j = -D \cdot \frac{c(t) - c_i}{\delta} = -k_m \cdot (c(t) - c_i) \quad 24$$

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{A \cdot k_m}{V_m} \cdot (c(t) - c_{gl}) \quad 25$$

$c(t)$ derzeitige Konzentration der metallischen Komponente [Gew.-%]

c_{gl} Gleichgewichtskonzentration [Gew.-%]

A Reaktionsoberfläche [m^2]

k_m Massentransportkoeffizient in der Metallschmelze [m s^{-1}]

V_m Schmelzvolumen [m^3]

Die Kalkulation des Massentransportkoeffizienten ist für eine mathematische Näherung der Reaktionsgeschwindigkeit hilfreich. Kitamura et al. [63] beschreiben ein empirisches Modell, das auf der Grundlage der Rührwirkungsenergie und der Konvergeometrie aufgestellt wurde. Die Rührwirkungsenergie wird dabei durch den aufgeblasenen Sauerstoff sowie das Gas beschrieben, das durch die Bodendüsen eingeleitet wird. Aus **Gleichung 26** folgen die Massentransportkoeffizienten der Stahl- (k_m) und Schlackenschmelze (k_s) [63, 64]. Der Massentransportkoeffizient der Stahlschmelze kann mit einem Faktor von sieben bis zehn größer als der Koeffizient der Schlacke angenommen werden [62].

$$\log_{10} k_m = 1,98 + 0,5 \cdot \log_{10} \left(\frac{\dot{\varepsilon} \cdot H^2}{\frac{D}{100}} \right) - \frac{125000}{R \cdot T} \quad 26$$

$\dot{\varepsilon}$ Rührwirkungsenergie [W kg^{-1}]

H Badhöhe [cm]

D Konverterdurchmesser [cm]

R allgemeine Gaskonstante [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]

T Temperatur [K]

Iso et al. [65] haben die Rührwirkungsenergie wie in **Gleichung 27 bis 29** beschrieben. Wie oben erwähnt setzt sich diese aus der eingebrachten Zirkulationsenergie des Sauerstoffstrahls und des Spülgases zusammen. [65]

$$\dot{\varepsilon}_{VB} = \frac{6,18 \cdot F_B \cdot T_L}{V_L} \cdot \left\{ 2,3 \cdot \log \frac{P_a + \rho \cdot H}{P_a} + \eta \left(1 - \frac{T_n}{T_L} \right) \right\} \quad 27$$

$$\dot{\varepsilon}_{VT} = \frac{0,632 \cdot 10^{-6} \cdot \cos(\alpha)}{V_L} \cdot \frac{F_T^3 \cdot m}{n^2 \cdot d^3 \cdot h} \quad 28$$

$$\dot{\varepsilon}_T = \dot{\varepsilon}_{VB} + \lambda \dot{\varepsilon}_{VT} \quad 29$$

$\dot{\varepsilon}_{VB}$	Rührwirkungsenergie durch das eingespülte Gas aus Bodendüsen [W m^{-3}]
$\dot{\varepsilon}_{VT}$	Rührwirkungsenergie durch aufgeblasenen Sauerstoff [W m^{-3}]
$\dot{\varepsilon}_T$	gesamte Rührwirkungsenergie [W m^{-3}]
F_B	Fließrate des eingeblasenen Argons [$\text{Nm}^3 \text{ min}^{-1}$]
T_L	Badtemperatur [K]
V_L	Badvolumen [m^3]
P_a	Druck auf die Badoberfläche [kg m^{-2}]
ρ	Dichte des Bades [kg m^{-3}]
H	Badhöhe [m]
η	Effizienz der Energieübertragung [-]
T_n	Temperatur des eingespülten Gases aus Bodendüsen vor Einblasen [K]
α	Lanzenwinkel [deg]
F_T	Fließrate des aufgeblasenen Sauerstoffs [$\text{Nm}^3 \text{ min}^{-1}$]
m	Stoffmenge [mol]
n	Lanzenanzahl [-]
d	Lanzendurchmesser [m]
h	Abstand zwischen Lanze und Bad [m]
λ	Energieübertragungseffizienz des aufgeblasenen Sauerstoffs [-]

Die durch den Sauerstoffstrahl eingebrachte Rührwirkungsenergie wird durch einen Faktor (λ) gewichtet, wobei dieser ein Energieübertragungskoeffizient ist. So wie es von Iso et al. [65] beschrieben wurde, kann durch die Addition der beiden Faktoren ($\dot{\varepsilon}_{VB}$) und ($\dot{\varepsilon}_{VT}$) die Gesamtrührwirkungsenergie ($\dot{\varepsilon}_T$) gebildet werden.

2.2.2. Konverterprozess

Eine schematische Darstellung eines LD-Konverters ist in **Abbildung 6** nach Jalkanen [56] zu sehen. Die von oben geführte Blaslanze leitet den technisch reinen Sauerstoff in das Konvertergefäß. Zur Verdeutlichung der oben genannten Reaktionen können diese im Konverter lokal unterschieden werden und sind in Abbildung 6 wie folgt gekennzeichnet:

- I) Brennflecken
- II) Emulsionszone
- III) Metallbad

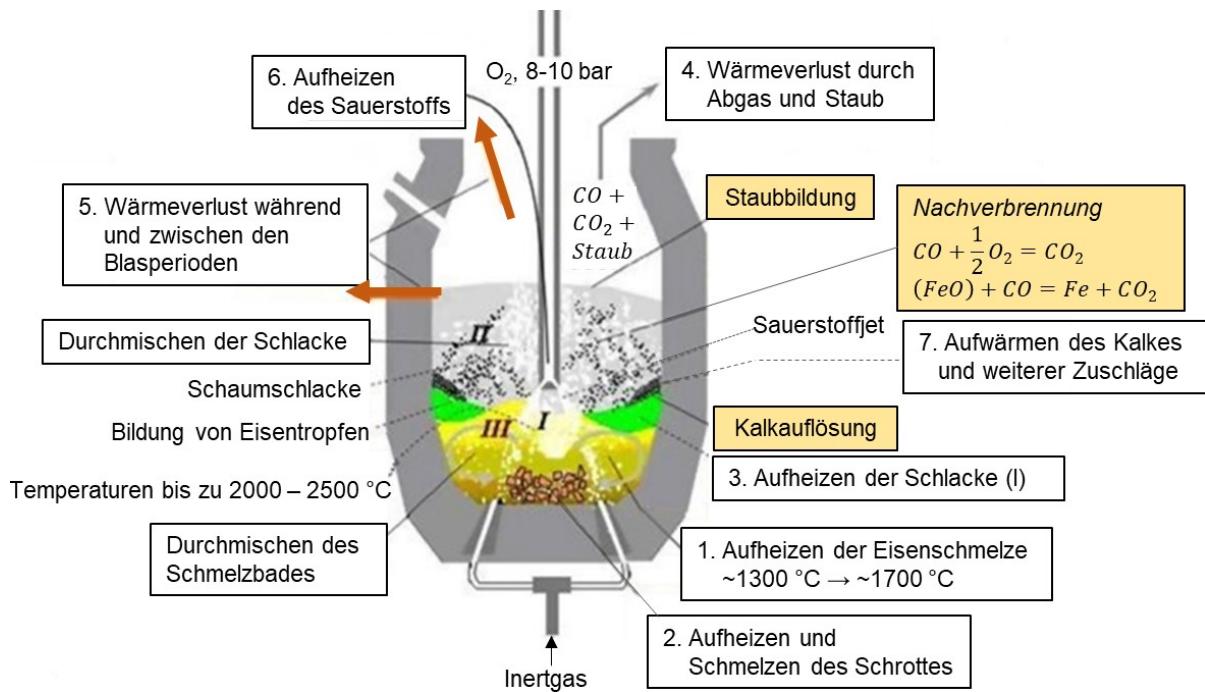


Abbildung 6: Schematische Darstellung eines LD-Konverters mit den unterschiedlichen Reaktionszonen nach [56]

Beim Austritt des Sauerstoffs aus der Lanze trifft dieser mit 8-10 bar auf die Oberfläche der Emulsion aus Schrott und Roheisen. Das Gas wird durch eine in einem kupfernen Lanzenkopf verbaute Lavaldüse geleitet und erreicht hierbei eine gleichbleibende Schallgeschwindigkeit [55, 66]. Die Düsen werden aus Kupfer gefertigt, damit die Wärme besser abgeleitet werden kann.

Die Lanze wird zu Beginn auf eine Position von beispielsweise 2,5 m Abstand von der Badoberfläche verfahren. Bei einem solchen Abstand kann von „weichem Blasen“ gesprochen werden [55]. Dies dient dazu eine frühe Schlackenbildung einzustellen. Die hierbei entstehende Schlacke verhält sich sauer, wodurch die Auflösung des Kalks

angeregt wird. Die Zentren, in denen der Sauerstoff auftritt, werden Brennflecken (I) genannt. In diesem Bereich werden Temperaturen von über 2000 °C gemessen und es kann von einer Plasmabildung ausgegangen werden. Neben dem dissoziierenden Sauerstoff wie in Reaktion 13 können auch Eisenatome und Begleitelemente der Schmelze verdampfen [55].

Der Verlauf eines Konverterprozesses kann in drei Kategorien beschrieben werden:

- I) Anfangsphase
- II) Hauptentkohlungsphase
- III) Endphase

Die Anfangsphase des Prozesses ist durch verschiedene Merkmale gekennzeichnet. Die oben beschriebene Anfangsschlackenbildung wird durch das Oxidieren des Siliziums wie in Reaktionsgleichung 17 erzeugt. In den Brennflecken kann sich der Sauerstoff gasförmig als $\{O_2\}$ mit dem Silizium zum Siliziumdioxid binden, was durch die Temperaturen begründet ist. Eisen kann in dieser Phase ebenfalls verschlacken. Durch das Auftreffen und Einbringen der Energie des Sauerstoffstrahls wird die Schmelze in Bewegung gesetzt. Die einsetzende Rührwirkung lässt die Schmelze radial von außen nach innen wandern, wodurch eine stetig neue Badoberfläche entsteht und auf den Sauerstoffstrahl in den Brennflecken trifft.

Sobald die Hauptnebenelemente wie Silizium oxidiert sind, startet die Hauptentkohlungsphase (II). Die Sauerstoffflanke steht zu diesem Zeitpunkt näher am Metallbad als zu Beginn des Blasvorgangs. Der Sauerstoff ist im Metallbad gelöst und es erfolgt eine $\{CO\}$ -Gasblasenbildung nach Reaktion 15. Durch die Viskosität der Konverterschlacke und den nun aufsteigenden Gasblasen bildet sich eine Schaumschlacke. Dies ist die Emulsionszone (II), die aus Oxiden, Metalltropfen und Gasblasen besteht. Die kinetische Energie des Sauerstoffstrahls ist so stark, dass einzelne Metalltropfen aus der Schmelze geschlagen werden und in der Schaumschlacke auf Grund des geringen Gewichts hängen bleiben. Hier kann das in der Schlacke vorhanden FeO durch den Kohlenstoffgehalt der Metalltropfen reduziert werden. Die Metalltropfen reichern sich mit Eisen an und fallen in die Schmelze zurück.

Der Übergang der Hauptentkohlungsphase zur Endphase (III) ist durch eine Verringerung der Entkohlungsgeschwindigkeit gekennzeichnet und wird durch den

Manganbuckel charakterisiert. Hierbei ist der Sauerstoffpartialdruck des Systems so gelagert, dass Mangan und Phosphor zurück in die Schmelze reduziert werden.

Die Endphase des Konverterprozesses ist durch eine intensive Eisenverschlackung gekennzeichnet. Durch die Oxidationsreaktion des Eisens wird die Schlacke verflüssigt und der zuvor reduzierte Phosphor kann in der Konverterschlacke gebunden werden. Ebenfalls wird hierdurch die benötigte Abstichtemperatur der jeweiligen Stahlgüte erreicht.

2.3. Kenntnisstand der Forschung im Umfeld von Schlacken

Im Verhüttungsprozess eines eisentragenden Erzes entsteht durch den Raffinationsprozess eine Ansammlung von Nebenelementen, die ursprüngliche Gangart. Diese Ansammlung wird auf Grund unterschiedlicher physikalischer Eigenschaften wie der Dichte vom Metallbad getrennt. In den nachfolgenden Unterkapiteln werden die grundlegenden Charakteristika von Schlacken vorgestellt.

2.3.1. Theoretische Betrachtung einer Schlacke

Die vom Metallbad abgeschiedenen Elemente bilden eine neue Phase. Zur Beschreibung von deren Eigenschaften wurden im Laufe der Zeit unterschiedliche Theorien formuliert. Die Betrachtung des Chemismus einer Schlacke ist nicht ausreichend, um deren physikalische Eigenschaften, wie beispielsweise die höhere Sauerstoffkapazität von basischen Schlacken im Vergleich zu sauren, zu erklären. Daher wurde die Betrachtung der Schlacken auf die Gefügestruktur erweitert. Die Struktur einer Schlacke bezeichnet deren Aufbau aus Molekülen und Ionen im festen oder flüssigen Zustand [67]. Um dieses Gefüge einer Schlacke zu beschreiben, wurden drei theoretische Ansätze formuliert: [67, 68]

- I. Molekulartheorie
- II. Ionen- und Netzwerkstheorie
- III. Koexistenztheorie

In der aktuellen Schlackenforschung und metallurgischen Anwendung finden sich Teile der drei Theorien wieder, wie im folgenden Teil erläutert wird:

2.3.1.1. Molekulartheorie

Eine erste Beschreibung der Schlackenstruktur ist die Betrachtung der Schlacke als Ansammlung von Molekülen, wie in der Molekulartheorie formuliert, die auch klassische Schlackentheorie genannt wird. Die Theorie postuliert, dass flüssige und erstarrte Schlacken aus Molekülen aufgebaut sind. Das bedeutet, dass in Schlacken Kalk beispielsweise als CaO-Molekül vorliegt und als vollständiges Molekül in die Schlackenmatrix eingebaut wird. Das CaO-Molekül interagiert mit den umliegenden Molekülen einer Schmelze und wird auch in molekularer Form in die erstarrende Schlackenmatrix eingebaut. Ein Unterteilung der Bestandteile erfolgt nach dem chemischen Verhalten: [69, 70]

- Saure Oxide, z.B. SiO₂, P₂O₅
- Basische Oxide, z.B. CaO, MnO, FeO, MgO, Na₂O
- Amphotere Oxide, z.B. Al₂O₃, Fe₂O₃
- Salze, z.B. CaF₂, Na₃AlF₆, CaS

Die Kategorie der Salze ist erst später hinzugekommen, wie sich auch aus den chemischen Formeln lesen lässt. Ein bis heute verwendetes Werkzeug der molekularen Theorie stellt die Basizität dar, die das Verhältnis als Quotient der basischen zu sauren Molekülen einer Schlacke beschreibt [70]. Die einfache Basizität (*V* oder *B*₂) wird wie in **Gleichung 30** gebildet [71]. Die basischen Bestandteile bilden den Dividenden, während saure Bestandteile den Divisor zusammensetzen. Für die unterschiedlichen Schlackentypen werden unterschiedliche Basizitäten verwendet, wie beispielsweise *B*₃ in **Gleichung 31** und *B*₄ in **Gleichung 32**. Die Zusammensetzung und der Einsatzzweck der Schlacke ist hierbei ausschlaggebend für die Wahl der aussagekräftigsten Basizität. [72]

$$V = B_2 = \frac{CaO}{SiO_2} \quad 30$$

$$B_3 = \frac{CaO + MgO}{SiO_2} \quad 31$$

$$B_4 = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \quad 32$$

Die praktische Simplizität der Molekulartheorie stößt in den Punkten der physikalischen Eigenschaften einer Schlacke an ihre Grenzen. Dies wurde bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit offensichtlich. Die Schlussfolgerung daraus war

die Notwendigkeit eines neuen Ansatzes und die Ionen- und Netzwerkstheorie wurde formuliert.

2.3.1.2. Ionen- und Netzwerkstheorie

Eine flüssige Schlacke kann als ein Aggregatzustand ionischer Natur aufgefasst werden. Dies erkannten Herasymenko et al. [73] 1938 und die Ansätze der Ionentheorie wurden für eine saure Schlacke formuliert. [73, 74]

„Electrolytic dissociation in liquid acid slag is complete and the presence of electroneutral molecules is excluded.“ [73]

Basierend auf diesem Postulat wurde die Theorie der Schlacke als ionische Schmelze weiterentwickelt. So zeigt Herasymenko [73] in seinem Beitrag, wie SiO_2 in **Reaktion 33** in einer sauren Umgebung dissoziiert. Aus den beiden vorliegenden Silikatmolekülen bilden sich ein Siliziumtetraeder und ein freies Siliziumion. Diese Siliziumtetraeder können sich über brückenbildende Sauerstoffionen verbinden und es entsteht ein Netzwerk, das die Struktur einer Schlacke charakterisiert. [73]



Das Siliziumoxid liegt als schwer beweglicher Anionenkomplex vor. Zu diesem können in Schlacken leicht bewegliche, metallische Kationen und einfache Anionen vorliegen. In **Tabelle 1** sind beispielhafte Ionen nach diesen Kategorien gruppiert. [47, 75]

Tabelle 1: Beispielhafte Ionen nach ihren Kategorien nach [47, 75]

Anionen		Kationen	
einfache	komplexe	einfache	
O^{2-}	AlO_3^{3-}	Al^{3+}	K^+
S^{2-}	AlO_4^{5-}	Ba^{2+}	Mg^{2+}
F^-	BO_3^{3-}	B^{3+}	Mn^{2+}
Cl^-	FeO_4^{5-}	Ca^{2+}	Na^+
	FeO_6^{10-}	Cr^{3+}	P^{5+}
	PO_4^{3-}	Cr^{6+}	Pb^{2+}
	SiO_4^{4-}	Fe^{2+}	Si^{4+}
	TiO_4^{4-}	Fe^{3+}	Zn^{2+}
	VO_4^{3-}		

Dass es zu einer Struktur der Schlacke kommt, wurde durch Zachariasen [76] und Warren [77] definiert [78]. Während die Netzwerkwandler sich über brückenbildende Sauerstoffionen verketten, zeigen amphotere Elemente einer Schmelze in Abhängigkeit zu ihrer Umgebung einen diagonalen Zustand. Weist die Schlacke eine saure Natur auf, so werden amphotere Oxide als netzwerksverändernde Bestandteile

vorliegen. Netzwerkwandler einer Schmelze, wie beispielsweise Ca^{2+} , integrieren sich in ein Netzwerk und brechen dieses auf. Neben diesen drei Hauptkategorien von möglichen Schlackenbestandteilen nehmen Sauerstoffionen eine entscheidende Rolle ein, da sie in allen Kategorien als Bestandteil der Komplexe vorkommen. Das Element Sauerstoff kann als einer von drei möglichen Zuständen in Schlacken auftreten: [68]

- Netzwerksbildender Bestandteil (BO von *bridging oxygen* oder O^0)
- Netzwerkswandler Bestandteil (NBO von *non-bridging oxygen* oder O^-)
- Freier Bestandteil (*free oxygen* O^{2-})

Als BO dient das Sauerstoffion als Verbindung zwischen den Komplexen und ist Teil dieser. NBO's bilden beispielsweise das Ende einer Silikatkette [68]. Die Anziehungskraft eines O^{2-} -Ions an ein Kation kann durch die Coulomb-Kraft F beschrieben werden, wie in **Gleichung 34** aufgetragen [47, 79].

$$F = \frac{Z^+ Z^- e^2}{(R_a R_k)^2} \quad 34$$

Z... Valenz des Kations und Anions
 R... Radius des Kations und Anions
 e... Elektronenladung ($0,1602 \cdot 10^{-18}$ C)

Eine metallurgische Schlacke ist eine ionische Schmelze heterogener Bestandteile. Durch Abkühlung dieses Gemenges bilden sich Strukturen aus, wobei das System danach strebt den energetisch günstigsten Zustand zu erreichen. Die vorliegenden Komplexe aus Netzwerkswandlern und -bildnern bilden nun die Struktur der Schlacke. Bei einer niedrigen Basizität und entsprechend hohem Anteil von Netzwerkswandlern weist die vorliegende Schlacke einen hohen Vernetzungsgrad Q auf. Der Vernetzungs- oder Polymerisationsgrad einer Schlacke kann als Funktion der netzwerkswandelnden Sauerstoffionen in Abhängigkeit zur Temperatur wie in **Gleichung 35** beschrieben werden. [80]

$$Q = \frac{\text{NBO}}{T} \quad 35$$

Q Polymerisationsgrad
 NBO Anteil nicht brückenbildender Sauerstoffionen
 T Temperatur [K]

Generalisierend kann formuliert werden, dass die oxidischen Verbindungen von Kationen zu O^{2-} -Ionen in Schlacken eine Mischung aus kovalenten und ionischen Bindungen sind. [47]

2.3.1.3. Koexistenztheorie

Die Koexistenztheorie bildet eine Mischung aus Molekular- und Ionentheorie. In dieser Betrachtungsweise wird postuliert, dass Ionen und Moleküle simultan auftreten können. Nach Yang et al. [81] bilden nach dieser Theorie Ionen und Moleküle, die in einfacher Form vorliegen, gemeinsam komplexe Schlackenminerale. Die Koexistenztheorie ermöglicht die Berechnung der Aktivität eines Schlackensystems unter Beachtung des Massenwirkungsgesetzes. [81]

Diese Theorien tragen zum Verständnis von Schlacken bei. Zur Beschreibung und Einordnung von Schlacken sind Phasendiagramme ein geeignetes Werkzeug.

Konverterschlacken werden in pseudoternären Systemen definiert. Die Schlackenzusammensetzungen werden normiert und den drei „Eckoxiden“ CaO , SiO_2 und FeO je nach Art sauer, basisch oder amphotер zugeordnet. So wird mit steigendem MgO -Gehalt die Schlacke eine Position näher an der CaO -Ecke einnehmen und nach Gleichung 31 als basischer betrachtet. In **Abbildung 7** sind unterschiedliche Schlacken in diese Systeme eingezeichnet [82]. Konverter- sowie Elektrolichtbogenofenschlacken sind in dem schon genannten pseudoternären System verortet. Pfannen-, Hochofenabstich- oder Entschwefelungsschlacken weisen einen größeren Anteil an saureren Oxiden auf und werden durch das System $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ charakterisiert. Ein weiterer Punkt hierfür liegt an der tonerdehaltigen Ofenausmauerung in diesen Öfen.

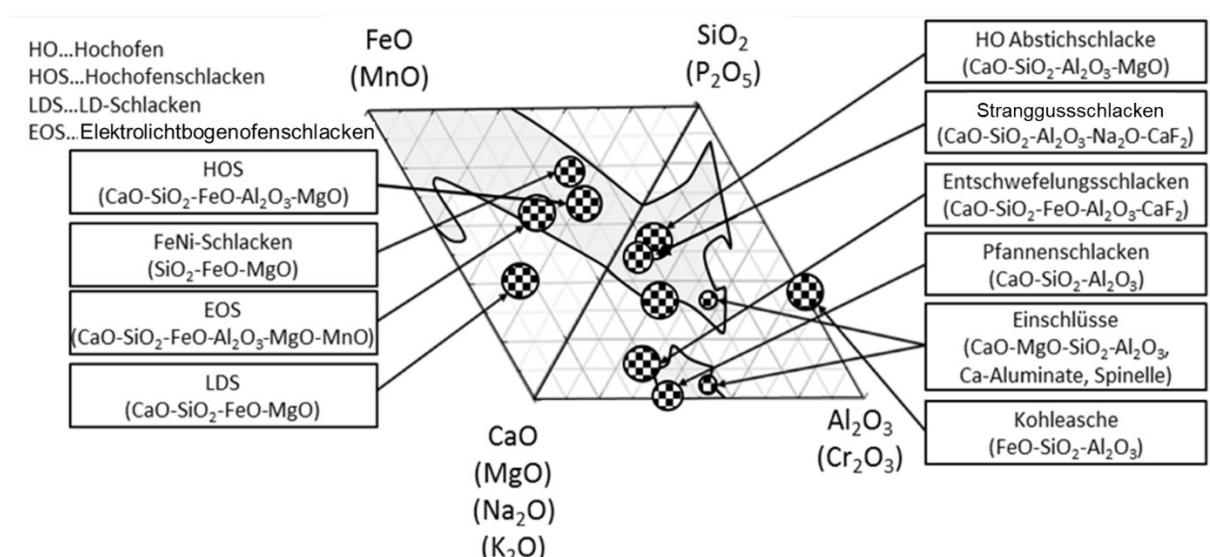


Abbildung 7: Unterschiedliche Schlacken in ihren Systemen nach [82]

2.3.2. Physikalische Eigenschaften von Schlacken

Die Anionenkomplexe sind bestimmd für die Eigenschaften der Schlacken. Basizität, Viskosität und Polymerisationsgrad werden von ihnen beeinflusst [83]. Diese Eigenschaften werden in den folgenden Kapiteln behandelt. Neben diesen werden auch die thermische und elektrische Leitfähigkeit beeinflusst. Ein steigender SiO₂-Anteil in der Schlacke lässt die Wärmeleitfähigkeit (λ) steigen. Dies hängt damit zusammen, dass die Kettenglieder Si⁴⁺ und Al³⁺ thermische Energie besser leiten als die NBOs, die übrigen netzwerkwandelnden Kationen und die Kationen am Ende der Kette. Dieser Umstand ist dadurch zu erklären, dass die Phononen, Schallquanten, die sich als Gitterschwingungen auswirken, innerhalb der Kette gut wandern können, jedoch der Sprung zwischen den einzelnen Ketten mit einem Energieverlust einhergeht (Bsp.: $\lambda_{\text{Li}_2\text{O}} > \lambda_{\text{Na}_2\text{O}} > \lambda_{\text{K}_2\text{O}}$) [83]. Die elektrische Leitfähigkeit (κ) dagegen wird durch einen hohen Grad der Polymerisation beeinträchtigt. Dies beruht darauf, dass Elektrizität durch frei bewegliche Ladungsträger übertragen wird. Das ist auch der Grund, dass kleinere Kationen wie Na⁺, K⁺ oder Li⁺ bessere elektrische Leitfähigkeit aufweisen als die größeren Ca²⁺, Mg²⁺ oder Ba²⁺. Daher kann gesagt werden, dass κ eine Funktion der Temperatur, der Polymerisation und der Konzentration der vorhandenen Kationen ist. Die Temperaturleitfähigkeit a wird durch **Gleichung 36** berechnet. Die Leitfähigkeit spielt eine Rolle im Abkühlverhalten von Schlacken und der Struktur, die sie dabei im Festen ausbilden. Im folgenden Abschnitt wird auf die verschiedenen Abkühlzustände eingegangen. [68, 80, 84]

$$a = \frac{\lambda}{\rho * c_p} \quad 36$$

a Temperaturleitfähigkeit [$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$]

λ Wärmeleitfähigkeit [$\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$]

ρ Dichte [kg m^{-3}]

c_p Wärmekapazität [$\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$]

Neben den Leitfähigkeiten wird die Struktur auch durch die Anionenkomplexe beeinflusst. Durch den oben beschriebenen Zusammenhang, dass Schlacken durch silikatische Polyeder aufgebaut sind, die durch den Zusatz verschiedener Netzwerkwandler und amphoterer Elemente in ihrem Polymer gestört werden, verändert sich die Gefügestruktur der Schlacke. Eine völlige Auflösung der Struktur würde unendliche Fließbarkeit bedeuten. Dieser Fall kann bei Schlacken nicht eintreten. Das Netzwerk kann zwar verändert, allerdings nicht vollständig aufgelöst

werden. Der Depolymerisationsgrad ist dabei eine Kennzahl, welche als Quotient aus den nicht brückenbildenden Sauerstoffanionen und der Temperatur angegeben wird. Der Depolymerisationsgrad kann dabei wie in **Gleichung 37 bis 39** berechnet werden. Hier wird die doppelte Summe der basischen Bestandteile durch eine Division mit den sauren Bestandteilen der Schlacke verrechnet. Das Ergebnis ist die Depolymerisationszahl NBO/T [83].

Der Polymerisationsgrad ist der Kehrwert des Depolymerisationsgrades, wie in **Gleichung 40** beschrieben [72, 83].

$$Y_{NB} = \Sigma 2 * (\text{Gew. } \% \text{ basischer Bestandteile der Schlacke}) \quad 37$$

$$X_T = \Sigma (\text{Gew. } \% \text{ saurer Bestandteile der Schlacke}) \quad 38$$

$$\frac{NBO}{T} = \frac{Y_{NB}}{X_T} \quad 39$$

$$Q = \left(\frac{NBO}{T} \right)^{-1} \quad 40$$

Y_{NB} Anteil der nicht brückenbildenden Oxide

X_T Anteil der brückenbildenden Oxide

Q Polymerisationsgrad

Gläser beispielsweise besitzen eine hohe Polymerisation durch ihren hohen Anteil an Netzwerkbildnern wie SiO_2 , während Konverterschlacken, durch ihren hohen Kalkgehalt, einen hohen Depolymerisationsgrad aufweisen. Die typischen Werte der Depolymerisationsgrade sind **Tabelle 2** zu entnehmen [79, 83].

Tabelle 2: Typische Depolymerisationsgrade [68, 83]

Si_xO_y	Bindung	NBO/T	Beispiele
SiO_4^{4-} (monomer)	$2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	4	Oxygenstahlschlacke
$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ (Polyeder)	$3 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2$	3	Gießpulver; Q=1
$\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$ (Kette)	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	2	HOS Q>2, Gießpulver; Q=2,5
$\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$	$\text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2$	1	Gläser, Kohleschlacke
SiO_2	SiO_2	0	Gläser

Die NBO/T-Methode der Strukturberechnung zieht nicht den unterschiedlichen Effekt verschiedener Kationen in Betracht. Dies wird durch die später beschriebene optische Basizität (Λ) errechnet.

Der Polymerisationsgrad nimmt neben der Temperaturleitfähigkeit Einfluss auf das Erstarrungsverhalten einer Schlacke. Es wird zwischen den Erstarrungsmöglichkeiten

amorph oder kristallin unterschieden. Bei einer amorphen Erstarrung weist die Schlacke einen hohen Anteil an Netzwerksbildnern auf und kann durch die hohen Abkühlraten glasig ersticken. Die andere Möglichkeit ist die kristalline Erstarrung, wenn der Großteil der Schlackenkomponenten netzwerkswandelnder Natur ist oder eine geringe Abkühlrate vorliegt und die Atome genug Zeit haben sich in einem Kristallgitter anzusiedeln. Die Entscheidung, auf welche Weise eine Schlacke erstarrt, nimmt Einfluss auf die Erstarrungsmorphologie und damit die Mineralogie des Produktes. Wenn die ionische Flüssigkeit abkühlt und erstarrt, entwickelt sich ein künstliches Gestein. Konverterschlacken bestehen aus Di- und Tricalciumsilikat, Dicalciumferrit, Magnesiowüstit und Freikalk. [85, 86]

Schlacken können korrosiv oder erosiv auf das umgebende Material wirken, bei welchem es sich häufig um feuerfestes Material, wie zum Beispiel MgO, Al₂O₃ oder ZrO handelt. Diese Verbindungen liegen auf Grund ihrer stabilen Sauerstoffverbindungen im Bereich zwischen 1000 und 1100 J/K mol Richardson-Ellingham Diagramm, wodurch sich feste, hochschmelzende Phasen bilden [68]. Eine mögliche Gegenmaßnahme, um eine Erosion des feuerfesten Materials zu verhindern, ist das *Slag Splashing*. Nachdem die Rohstahlschmelze aus dem Konverter abgestochen wurde, wird durch erneutes Aufblasen, ein Teil, der im Gefäß verbleibenden Schlacke, an den Konverterwänden verteilt. Um positive Ergebnisse zu erzielen, sollte die Schlacke rund 13 Gew.-% FeO und 8 Gew.-% MgO enthalten. MgO sollte bereits gesättigt in der Schlacke vorliegen. [51, 87]

Ein Nachteil erhöhter Schlackenmenge ist der damit einhergehende Metallverlust. Neben diesem Verlust wird durch eine höhere Schlackenmenge die Behandlungszeit im Konverterverfahren beeinträchtigt. Der Sauerstoffstrahl muss zuerst durch die aufschwimmende Schlackenschicht dringen, ehe dieser die Oberfläche des Eisenbades erreicht. Eine höhere Schlackenmenge kann jedoch andererseits mehr Verunreinigungen abbinden, was speziell im Fall von Schwefelverbindungen, beispielsweise mit Kalzium, von Nöten ist. [47]

Eine weitere Möglichkeit die Einflüsse durch Schlackenbestandteile zu beschreiben, ist die Berechnungsmöglichkeit der optischen Basizität. Diese Methode beruht auf dem nephelauxetischen Effekt. Dieser beschreibt, dass der Racah-Parameter abnimmt, der die elektrostatische Abstoßung beschreibt, wenn ein freies Übergangsmetallion eine Verbindung mit einem Liganden eingehaftet [88].

Die Berechnung basiert auf der Messung der Elektronenänderungsfrequenz der Orbitalwechsel, beispielsweise 6s-6p. So kann, wie in **Gleichung 41** beschrieben, durch Messung der Stärke des Elektronendonators und der Elektronendonatorenstärke von Kalk die optische Basizität abgeschätzt werden. [72, 89–91]

$$\Lambda = \frac{\text{Stärke des Elektronenakzeptor}}{\text{Stärke des Elektronendonators CaO}} \quad 41$$

Λ optische Basizität

2.3.2.1. Viskosität

Die Viskosität beschreibt den Kehrwert der Fließbarkeit und stellt die Differenz zwischen realer und idealer Flüssigkeit dar. In einer idealen Flüssigkeit herrscht keine Reibung zwischen den einzelnen Komponenten, wohingegen bei realen Flüssigkeiten Reibung auf Grund von inhomogenen Strömungen auftritt. Viskosität kann als Widerstand beschrieben werden, die eine strömende Flüssigkeit gegen eine externe Krafteinwirkung erfährt [48, 92, 93]. Hierbei ist zusätzlich zwischen laminarer und turbulenter Strömung zu unterscheiden. Die Beschreibung der Viskosität in einem Konverter geht davon aus, dass je weiter der betrachtete Punkt von der Konverterwand entfernt liegt, desto eher greift die Annahme einer einfachen, laminaren Strömung [48, 92]. Die Viskosität hängt von chemischen, strukturellen und thermischen Faktoren ab. Der thermische Faktor kann für Flüssigkeiten vereinfacht ausgedrückt werden, als „je heißer eine Flüssigkeit wird, desto geringer ihre Viskosität“ [94]. Bei Gasen ist diese Regel gegenteilig. Mathematisch kann dieser Faktor durch die Arrhenius- oder die Weymann-Frenkel-Gleichung ausgedrückt werden. Bei Gläsern, die einen hohen Polymerisationsgrad ($Q > 3$) aufweisen, kann der Einfluss der Temperatur auch durch die Vogel-Fulcher-Tamman-Gleichung [95] beschrieben werden. Zachariasen [76] und Warren [77] stellten vier Regeln auf, wann ein Oxid ein Netzwerkbildner ist und damit viskositätserhöhend wirkt:

- Ein Sauerstoffatom ist mit nicht mehr als zwei netzwerkbildenden Oxiden gebunden
- Die Koordinationszahl des netzwerkbildenden Atoms ist klein
- Der Sauerstoffpolyeder ist über die Ecken, nicht über Kanten oder Flächen verbunden
- Die Polyeder bauen ein dreidimensionales Netzwerk auf

Die strukturelle Komponente der Viskosität ist durch das unterschiedliche Verhalten eines newtonschen und nicht-newtonschen Fluides zu erklären. Newtonsche Flüssigkeiten wie Wasser weisen eine direkte Abhängigkeit zwischen Schergeschwindigkeit und Schubspannung auf, die bei nicht-newtonschen Fluiden nicht vorliegt. Dieser Zusammenhang wird durch **Gleichung 42** ausgedrückt. Hierbei ist (τ) die wirkende Scherspannung, (η) die dynamische Viskosität und (u) die Geschwindigkeit. Sind Viskosität und Geschwindigkeit nicht linear voneinander abhängig, kann, wie oben beschrieben, von einem nicht-newtonschen Fluid gesprochen werden. [48, 92]

$$\tau = \eta * \frac{du}{dz} \quad 42$$

τ	Scherspannung [Pa]
η	Viskosität [Poise = 0,1 Pa s = 0,1 N s m ⁻²]
u	Richtung der wirkenden Geschwindigkeit
z	Richtung der wirkenden Kraft

Neben der dynamischen Viskosität, dem Kehrwert der Fließbarkeit, kann die kinematische Viskosität vorliegen. Der Zusammenhang beider ist die Dichte. Wird die dynamische Viskosität durch die Dichte dividiert, so ergibt sich ν , die kinematische Viskosität. Eine weitere Form ist die scheinbare Viskosität, die durch die Einstein-Roscoe-Gleichung beschrieben werden kann. Hier sollte laut Zusammensetzung der Schlacke eine geringe Viskosität vorliegen, jedoch liegt die tatsächliche Viskosität durch Verzögerung der Auflösung von chargierten Netzwerkwandlern deutlich höher. Die Berechnung der Viskosität kann nach verschiedenen Modellen erfolgen. Eine in der Wissenschaft immer wieder genutzte Berechnungsmethode ist das Modell nach Riboud in **Gleichung 43**. [94, 96, 97]

$$\eta = A T \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad 43$$

A	Präexponentieller Faktor
B	Modellparameter

2.3.3. Einbau von Nebenelementen in die Schlackenmatrix

Die Oxidationsreaktionen eines Konverters und die daraus entstehenden komplexe Schlackenbestandteile können thermodynamisch beschrieben und mathematisch ausgedrückt werden. Der Einbau der dabei oxidierenden Nebenelemente ist gleichfalls thermodynamisch kalkulierbar. Diejenigen Elemente, die keine eigenen Phasen bilden, da sie in zu geringer Zahl vorhanden sind, können durch Substitution, also dem

Austausch durch ein anderes Element der Matrix, in Schlackenkomplexen eingebaut werden.

Ob ein Element als Ion durch ein anderes ersetzt werden kann, hängt nach Hori [98] von folgenden Faktoren ab:

- Ionenradius
- Ionenladung
- Koordinationszahl

Der Einbau der Nebenelemente kann dabei über die einfache Substitution, den sogenannten diadochen Ersatz erfolgen. Diese Theorie basiert auf der energetischen Betrachtung des Austausches eines Ions durch ein anderes im Gitter der Schlackenphase. Neben den drei oben genannten Bedingungen für einen Austausch diadocher Natur muss allgemein gelten, dass das Mineral im Gleichgewicht und einer stabilen Phase kristallisierte.

Die Energie eines Kristallgitters setzt sich einerseits aus der kinetischen Energie der Atome und Ionen zusammen, aus denen das System besteht. Andererseits hat die potentielle Energie aus dem Zusammenschluss der beiden genannten Bestandteile einen Anteil daran.

Für die in Kapitel 2.2 auf Seite 18 genannten Oxidationsreaktionen während des Aufblasprozesses und der Schlackenbildung wurde die Gibbs-Energie vorgestellt. Für den diadochen Ersatz soll nun die zweite charakteristische, thermodynamische Größe eingeführt werden, die Helmholtz-Energie in **Gleichung 44**.

In dieser Form der Gleichung wird die Energie eines kanonischen Ensembles berechnet. In diesem werden Temperatur, Druck und Teilchenzahl als konstant angenommen. Dies wird über die Zustandssumme (Z) ausgedrückt, die auch Partitionsfunktion genannt wird. [99]

$$F = -kT \log(Z)$$

44

F	Helmholtz-Energie [J]
k	Boltzmann-Konstante = $1,381 \cdot 10^{-23}$ J K $^{-1}$
T	Temperatur [K]
Z	Partitionsfunktion

Hier wird das thermodynamische Potential aus der inneren Energie (U) abzüglich des Produktes der absoluten Temperatur (T) und der Entropie (S) gebildet. Im Unterschied dazu wird bei der Berechnung der Gibbs-Energie die Temperatur und Entropie von der

Enthalpie (H) des Systems wie in Gleichung 4 auf Seite 12 subtrahiert. Die Helmholtz-Energie zur Berechnung des thermodynamischen Potentials findet verstärkt bei Reaktionen Einsatz, bei denen Druckunterschiede entstehen.

Die Berechnung der Bindungsenergie (Φ) zwischen Sauerstoffanionen und auszutauschenden Kationen ist in **Gleichung 45** definiert [100]. Diese Formel geht auf die Born-Lande Gleichung zurück, die Anfang des 19. Jahrhunderts aufgestellt wurde. Die Wissenschaftler Born und Lande theoretisierten die Berechnung der Gitterenergie eines kristallinen, ionischen Stoffes. Hier wirken zwei Potentiale gegeneinander. Die Anziehungskraft zwischen Atomen, die mathematisch negativ formuliert wird und die Abstoßungskraft mit positivem Vorzeichen. Die Kraft der Abstoßung wird dabei durch den Born-Exponenten (n) dominiert. [100]

$$\Phi = -\frac{NAe^2Z_oZ_M}{R} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad 45$$

Φ	Bindungsenergie
N	Teilchenzahl
A	Madelung-Konstante
e	Elektronenladung
Z_o	Sauerstoffvalenz
Z_M	Valenz des auszutauschenden Kations
R	Abstand der nächsten Nachbarn der Kationen und Anionen im Gleichgewicht
n	Born-Exponent

Hierbei ist die freie Energie bei ihrem Minimum, damit ein Austausch stattfinden kann. Über den Diadochie-Index kann ein solcher Austausch *a priori* für Kationen berechnet werden. Diese Zahl ist das Maß des Beitrags eines Kations zur Kohäsionsenergie eines Kristalls, in dem es sich befindet. Der Index der Diadochie (D) kann nach **Gleichung 46** bestimmt werden. [98]

$$D = \frac{Z_M}{CR} * \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad 46$$

D	Index der Diadochie
C	Koordinationszahl des Kations

2.3.4. Schlackenkonditionierung

Der Vorgang der positiven Veränderung der Eigenschaften einer Schlacke wird im Zusammenhang mit den durchgeführten Untersuchungen als Schlackenkonditionierung bezeichnet. Eine Konditionierung kann chemisch wie physikalisch stattfinden. Eine chemische Veränderung der Schlacke durch einen Zusatzstoff hat zur Folge, dass sich die Zusammensetzung dem Zusatz entsprechend

anpasst. Hierdurch wird ebenso der Phasenbestand einer Konverterschlacke und damit die mineralogische Zusammensetzung verändert.

Die Idee der chemischen Schlackenkonditionierung ist bereits für Thomasschlacken formuliert worden. Zur Verwendung der Thomasschlacke als Dünger wurde 1893 die Hypothese aufgestellt, dass der Schlacke Kieselsäure zugegeben werden sollte. Dr. Geldmacher postulierte im Jahre 1894 in Peine, dass sich Sand als ein geeignetes Trägermedium eignete. So konnte die Zitratlöslichkeit der Phosphorsäure in der Thomasschlacke von 60 auf 90 % gesteigert werden. Durch ein Vermahlen der Thomasschlacke konnte so das Thomasmehl als Dünger eingesetzt werden. [101]

Der Zusatz von SiO_2 als Sand wird heutzutage durch das Einblasen dieses Materials von zwei Stahlherstellern in Europa für die LD-Schlacke in Betracht gezogen. *ThyssenKrupp Steel Europe* setzt diese Technik in Duisburg ein und *ArcelorMittal* im Stahlwerk Gent besitzt eine Anlage für Forschungszwecke [102–104]. Im internationalen Raum kann eine Anlage zur Schlackenkonditionierung durch Quarzsand in Taiwan gefunden werden. Dort stehen zwei Behandlungsstände im Werk des *China Steel Corporation* [105]. Durch die Zugabe von Sand kann die Raumstabilität erreicht werden, auf die in Kapitel 2.3.5 auf Seite 38 näher eingegangen wird. In der Anlage von *ThyssenKrupp* wird Sand mit Sauerstoff eingeblasen [106].

Zur Prozess- und Analgentechnik gibt es verschiedene Patente. So wurde das automatische Nachsetzen der sich verzehrenden Lanze patentiert [107] sowie die Herstellung eines Schlackenschaums durch Einbringen von CO_2 [108–110]. Beispiele für produkttechnische Patente sind die oxidierende Behandlung von Stahlwerksschlacke zu einem Zementbaustoff [111–113].

Eine physikalische Anpassung der Schlacke wäre beispielsweise eine gezielte Abkühlgeschwindigkeit. Hierdurch bleibt die chemische Zusammensetzung der Schlacke unverändert, die Abkühlrate hat jedoch erheblichen Einfluss auf den Phasenbestand. Dies betrifft ebenso die Morphologie der Schlacke. Die Hochofenschlacke wird beispielsweise durch eine rasche Abkühlung in einer amorphen Erstarrungsform zu Hüttensand. Die Wärme, die der Schlacke dabei entzogen wird, kann zurückgewonnen werden. [114]

2.3.5. Freikalkgehalt und Raumbeständigkeit von Konverterschlacke

Unter dem Begriff der Raumbeständigkeit oder Raumstabilität einer LD-Schlacke ist die Quellfähigkeit zusammengefasst. Die quellfähigen Oxide einer Konverterschlacke sind CaO und MgO. Beide Oxide sind hygroskopisch und binden sich mit Wasserstoff der umgebenden Atmosphäre, wenn sie keinen Bindungspartner aufweisen. Sobald diese als Hydroxid vorliegen, nehmen sie ein höheres Volumen in der Gitterstruktur ein. Dies wirkt sich in einer ähnlichen Weise auf das physikalische Erscheinungsbild des Sekundärprodukts Schlacke aus. Die volumetrische Veränderung durch das Quellen der Schlacke ist hoch genug, dass eine erstarrte Schlacke aufbrechen kann. Falls eine quellfähige Schlacke beispielsweise im Straßenbau eingesetzt wurde, kann dies zur Folge haben, dass Fahrbahn- oder Gehwegoberflächenschäden auftreten. Daher setzt die Nutzbarmachung von Konverterschlacke ein stabiles Raumverhalten voraus. Dies ist durch das Unterbinden der Hydratisierungsreaktionen in **Reaktion 47** und **Reaktion 48** zu erreichen, was durch das Abbinden mit beispielsweise Quarzsand erzielt werden kann. [115–117]



Ungebundenes CaO_{frei} in der Schlacke kann aus zwei Quellen auftreten. Einerseits tritt eine gewisse Freikalkmenge beim Zerfall von Tricalciumsilikat (C_3S) auf. Unterhalb von 1300°C zerfällt die Phase im Gleichgewicht in C_2S und CaO_{frei} , wie in **Abbildung 8** zu erkennen ist [118].

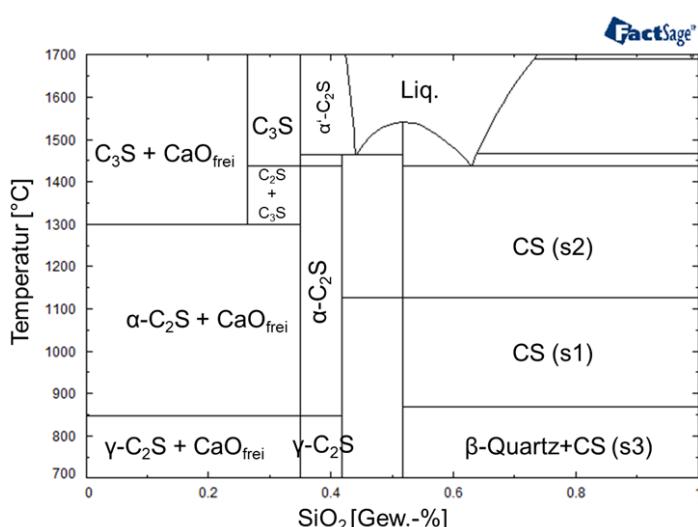


Abbildung 8: Phasendiagramm CaO-SiO_2 im Temperaturintervall von 700 bis 1.700°C nach [118]

Einerseits kann CaO_{frei} durch einen Überschuss an eingesetzten Kalk vorkommen. Eine Kalkübersättigung der Schlacke wird in der Konvertermetallurgie zum Erreichen niedriger Phosphorwerte benötigt.

Die Magnesiumoxidgehalte der Konverterschlacke sind im direkten Vergleich mit den Kalziumoxidgehalten zu gering, um den Quelleffekt ausreichend zu beeinflussen. Das vorhandene Magnesiumoxid in den untersuchten LDS ist mit Eisenoxid zu Magnesiowüstit gebunden und somit nicht mehr quellend [119]. Falls es frei vorliegen würde, könnte dennoch ein Quelleffekt auftreten [120].

Das Stabilisieren der quellenden Oxide kann, wie oben beschrieben, durch das Zusetzen von Reaktionspartnern in der flüssigen Phase der Schlacke erreicht werden. Zum Abbinden des Freikalks zeigte der Einsatz von SiO_2 eine stabilisierende Wirkung. Diese Praxis konnte in Wissenschaft und Technik bereits hinlänglich bewiesen werden [121]. Der Einsatz von SiO_2 in Form von Quarzsand liegt auf Grund der Zugänglichkeit des Stoffes nahe. Die zugesetzte Menge von SiO_2 richtet sich hierbei nach der Aufnahmefähigkeit der Schlacke. Der Quarzsand bildet mit der vorhandenen Menge an freiem Kalziumoxid eine C_2S -Phase aus [122].

2.4. Auswaschungsverhalten von Mineralen in wässrigen Lösungen

Das Verständnis um die Lösungsreaktionen von Mineralen in wässrigen Umgebungen wurde stark von den neuen Untersuchungsmethoden der physikalischen Chemie vorangetrieben [123]. In diesem Kapitel soll dargelegt werden, wie die derzeitigen Erkenntnisse auf die Schlacke angewendet werden können. Um den Vorgang der Auswaschung diskutieren zu können, soll zuerst die Auflösung eines Minerals betrachtet werden. Der Unterschied zwischen Auflösung und Auswaschung besteht dabei darin, dass gewisse Elemente bei der Auswaschung vor der vollständigen Auflösung des Minerals in die wässrige Umgebung abgegeben werden können. Dies ist durch die thermodynamische Stabilität zu begründen, was später am Beispiel des CaO erläutert wird. So werden auch Spurenelemente aus dem Mineral ausgetragen. [124]

Die Lösung mineralischer Bestandteile, aus einer festen in eine flüssige Phase, ist durch das Prinzip der elektrochemischen Doppelschicht erklärbar. Dieses Modell nach Helmholtz et al. [125] beschreibt eine Phasengrenze zwischen einem Ionenleiter, auch

Elektrolyt genannt, und der Elektrode, dem Elektronenleiter [126]. Helmholtz [126] formulierte, dass die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit in einer Kapillaren durch eine Schicht von Gegenionen ausgeglichen wird. Die Oberflächenladung liegt dabei starr an der Kapillarwand [125]. Guoy [127], Chapman [128] und zuletzt Stern [129] erweiterten diese Vorstellung durch die thermische Bewegung der Gegenionen und die Stern-Doppelschicht von 1924 besagt, dass sich die Doppelschicht aus einer starren und einer diffusen Schicht zusammensetzt [129].

Die Auflösung eines Minerals beginnt an der flüssig-fest Phasengrenzfläche, wo die wässrige Lösung durch Kapillare eindringen konnte. Durch Atommikroskopie kann gezeigt werden, dass die Reaktionen an Versetzungsgrenzen an der Oberfläche beginnen. [130]

In Abbildung 9 (I) ist eine rasterkraftmikroskopische Aufnahme eines Kalzitkristalls gezeigt. Die beiden Kristallebenen, in blau und braun eingefärbt, werden durch die Auflösungsfront in pink unterteilt. Rechts neben dieser Aufnahme ist die schematische Einheitszelle des Kristalls (II) gezeigt, die mit dem Programm Vesta erzeugt wurde. In grüner Farbe sind die Kalziumatome zu sehen. In den CO₃-Gruppen sind der Kohlenstoff schwarz und der Sauerstoff rot eingefärbt.

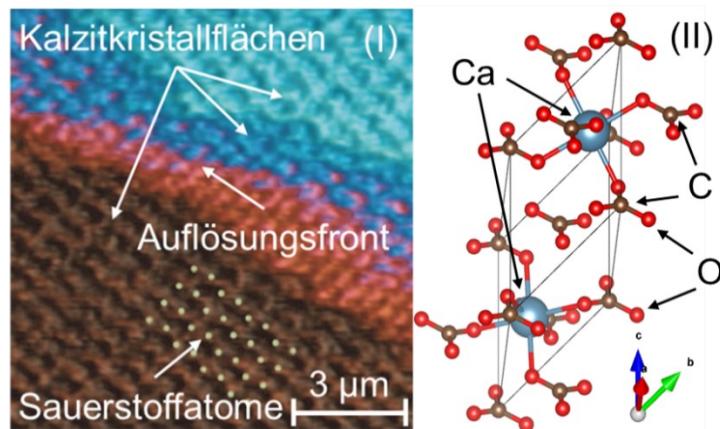


Abbildung 9: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme eines Kalzitkristalls nach [130] (I) und die schematische Einheitszelle des Kristalls (II)

Die weißen Punkte in der unteren Bildhälfte verdeutlichen die Positionen der Sauerstoffatome im Kristall. Putins und Ruiz-Agudo [130] zeigten in diesen Aufnahmen, wie das Wachstum und die Auflösung eines Kalksteins auf atomarer Ebene stattfindet.

In umgekehrter Reihenfolge zum Kristallwachstum werden die einzelnen atomaren Ebenen abgetragen. Dies ist aus **Abbildung 10** ersichtlich.

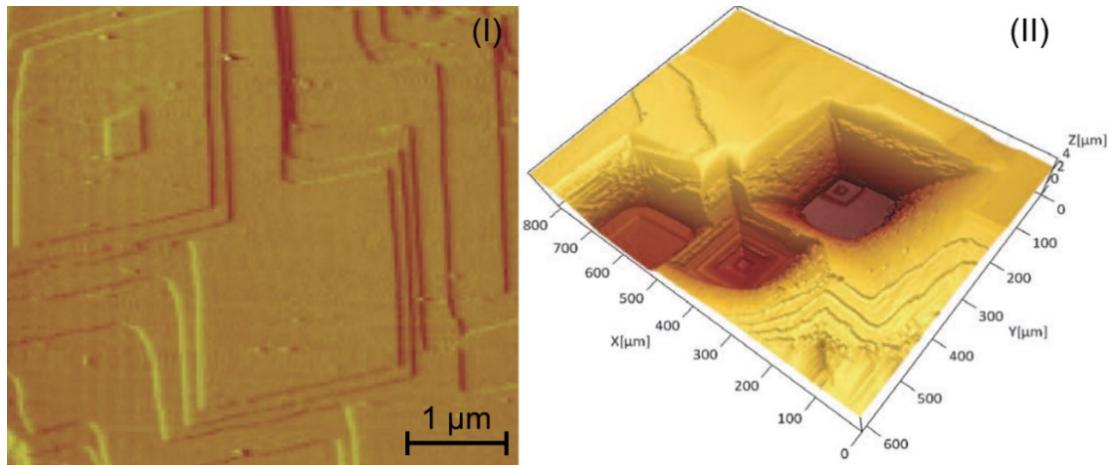
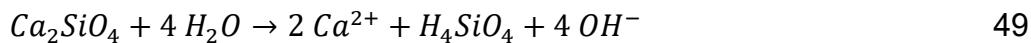


Abbildung 10: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme (I) und vertikale Interferometrieaufnahme (II) eines Kalzitkristalls nach [130]

In der linken Aufnahme (I) ist das Wachstum des Kalzitkristalls zu sehen, in der rechten der Kalkstein während der Auflösung (II). Die Morphologie wird dabei durch die Kristallinität der mineralischen Struktur bestimmt. In diesem Fall wächst der Kristall rhomboedrisch und löst sich invers dazu beispielsweise an Stufenversetzungen auf. Die Auflösung bewirkt eine Inselbildung an der Oberfläche des Minerals, wobei die Tiefe der Abtragung eine Einheitszelle beträgt, also 3,5 Å für Kalzit. Im rechten Teil von Abbildung 10 (II) ist dies in einer 3-D Aufnahme zu sehen. Hier markieren die dunklen Bereiche die Eindringtiefe in den Kristall [130].

Die oxidische Schlacke der Stahlwerksprozesse ist ein Gemisch unterschiedlicher Minerale, wie in den voranstehenden Kapiteln erläutert wurde. In Elutionsprozessen der Auswaschungsuntersuchungen wird ein deionisiertes Wasser zugegeben und durch die Bewegung des Überkopfschüttlers in Turbulenz versetzt. Als erste Annahme werden aus dieser mineralischen Dispersion die beiden Hauptbestandteile gezogen und getrennt betrachtet. Die überwiegend vorliegenden Minerale einer Konverterschlacke sind Dikalziumsilikat und Dikalziumferrit. Die nennenswerten Spurenelemente, die im oxidierenden Prozess aus dem Metallbad übergehen, können in diesen Phasen wiedergefunden werden. Das Dikalziumsilikat soll in seiner β -Konfiguration betrachtet werden, da diese die stabilste Form in einer Stahlwerksschlacke ist. Bei Kontakt mit Wasser reagiert das kalksilikatische

Mineral nach **Reaktionsgleichung 49** [131]. Die Auflösung erfolgt kongruent, das heißt im Unterschied zu inkongruenten Auflösungen zerlegt sich das Mineral vollständig in die Ionen, aus den es besteht und hinterlässt keinen unlöslichen Rest. [131, 132]



Die Reaktion ist ein Ligandenaustausch [133]. Die sogenannte CSH-Phase und Kalziumhydroxid sind die Reaktionsprodukte aus Gleichung 49. Diese Phase ist aus der Forschung rund um den Baustoff Zement bekannt, in der diese für die Reaktivität des Zements bedeutend ist. [134, 135]

Brand [131] untersuchte 2019 die Auflösungsgeschwindigkeit von β -C₂S. Diese ist abhängig von der Wasseraktivität.

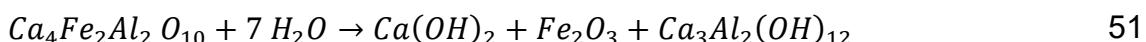
Der Nettofluss der Austauschreaktion ist die Differenz zwischen den beiden Stoffflüssen wie in den **Gleichungen 50** dargestellt.

$$J_{net} = k * \left[1 - \left(\frac{Q}{K} \right)^s \right]^r \quad 50$$

J_{net}	Nettostromrate [mol m ⁻² s ⁻¹]
k	Koeffizient der Reaktionsrate
Q	Aktivitätsprodukt der Reaktion
K	Aktivität des Löslichkeitsprodukts
s	empirisch bestimmter Exponent
r	empirisch bestimmter Exponent

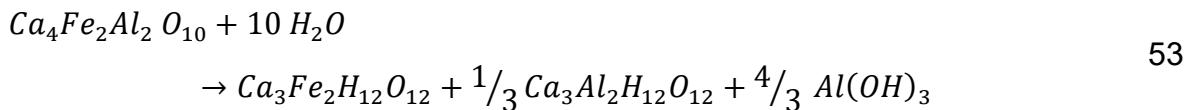
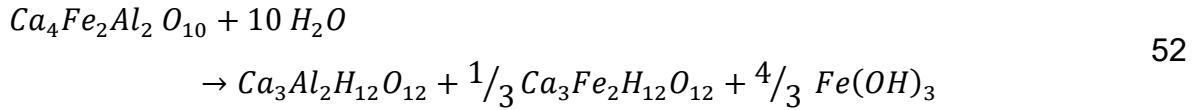
In den durchgeführten Untersuchungen wurde ein synthetisches β -Dikalziumsilikat untersucht, das mit Al₂O₃ stabilisiert wurde. Die Ergebnisse der Experimente nach Brand [131] decken sich mit denen der Literatur [136] und zeigen, dass β -Dikalziumsilikat zwischen -18,4 und -1,0 $\mu\text{mol}/\text{m s}$ aufgelöst wird. [131, 136]

Im Unterschied zum Dikalziumsilikat unterliegen Dikalziumferrit (C₂F) und Dikalziumaluminatferrite (C₂AF bis C₆AF₂) einer inkongruenten Auflösung [137]. Sie können durch Wasser aufgelöst werden, dies geschieht jedoch langsamer als bei einem Dikalziumsilikatmineral. Bei der Auflösung entsteht ein Produkt, das durch Carlson [137] als Paste bezeichnet wird. Moon [138] formuliert diese Reaktion wie in **Reaktionsgleichung 51**.



Im Unterschied zu Carlson [137], der sich von einem theoretischen, chemischen Standpunkt dieser Frage näherte, untersuchte Moon [138]

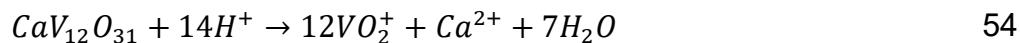
Rückstände einer Chromerzaufbereitung. Mit Hilfe der Mössbauer Methode untersuchten Tamás und Vértes [139] die Hydratation von Kalziumaluminatferrit. Sie formulierten zwei mögliche Reaktionsrouten in **Reaktionsgleichungen 52** und **53**. Je nachdem, welches der Sesquioxide Al oder Fe in das Hydrogrossular integriert wird, bleibt eine nahezu amorphe Fe- oder Al-Hydroxidphase zurück. [139]



Beim Vergleich der Auflösungsgeschwindigkeit zweier Minerale sind unterschiedliche Randbedingungen zu beachten. Bei größerer spezifischer Oberfläche und dadurch einem höheren Kontakt zu Wasser, kann die Auflösungsreaktion eines Minerals schneller voranschreiten [137]. Durch die gleichzeitige Volumenabnahme sinkt die spezifische Oberfläche mit. Bei einer kongruenten Auflösung nimmt die Reaktionsrate exponentiell ab. Dies liegt an der Pufferung der Lösung. In den Fällen der betrachteten Minerale kommt erschwerend hinzu, dass sich bei der Auflösung Gel-artige Phasen um die Kristalle bilden, CSH und metastabiles C_2AH_8 . [137] Bei Dikalziumaluminatferrit bildet Ca^{2+} eine $Ca(OH)_2$ -Bindung, auf Grund der Löslichkeit [140]. Die zurückbleibenden Aluminoferrite lösen sich jedoch nicht vergleichbar zu beispielsweise Salzen, da sie kein Gleichgewicht erreichen und damit die Auflösungsreaktion stoppt. Das gelöste $Ca(OH)_2$ verlangsamt eine solche Reaktion zusätzlich [137]. Nach Meller [141] kann sich ebenso ein lamellares, hexagonales Kalziumaluminathydrat bilden. Für alle untersuchten Minerale gilt jedoch, dass eine schnellere Reaktion bei höheren Temperaturen stattfindet. Die freiwerdende Wärme während der Hydratation ist zwischen den Mineralen unterschiedlich. So setzt beispielsweise Trikalziumsilikat mehr Wärme als β -Dikalziumsilikat frei. Ebenso verhält es sich zwischen Trikalziumaluminat und Dikalziumaluminatferrit [142].

Auf atomarer Ebene wirkt die Auflösung eines Kristallgitters wie eine Defektanordnung. Durch die Dissoziation der Hauptbestandteile einer Phase in der wässrigen Lösung werden auch Nebenbestandteile und Spurenelemente gelöst.

Bei der gemeinsamen Anwesenheit von Kalzium- und Vanadiumoxid als Kalziumorthovanadat kann eine fortlaufende Lösungsreaktion aus Reaktionsgleichung 49 oder 51 wie **Reaktionsgleichung 54** aussehen [143].



Die Änderung der freien Enthalpie eines Kalziumorthovanadats kann nach **Gleichung 55** berechnet werden [143].

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{c_V^{12} c_{Ca}}{[H^+]^{14}} \quad 55$$

Bei thermodynamischer Instabilität eines Oxids, also eines positiven Wertes für den linken Term, löst sich dieses in der wässrigen Lösung.

In der bisherigen Beschreibung ist vor allem auf Minerale eingegangen worden, die sich über die Zeit auflösen. An deponierten, englischen Konverterschlacken untersuchten Hobson und Stewart et al. [144] das Auslaugungsverhalten in Langzeitelutionstests von bis zu 60 Tagen. Aus diesen Untersuchungen wurden die Elutionsmechanismen schematisch in **Abbildung 11** eingezeichnet [3].

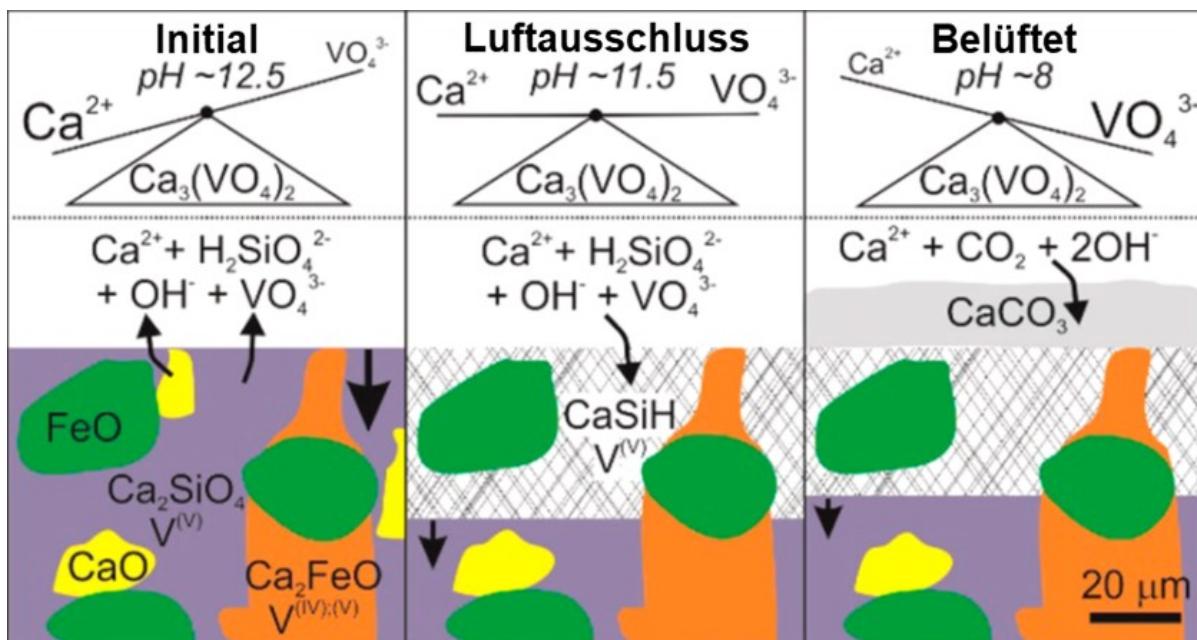


Abbildung 11: Auswaschungsvorgang einer deponierten Konverterschlacke nach Hobson et al. [3] unter ursprünglicher Bedingung, unter Luftausschluss und einem belüfteten Gefäß sowie der pH-Wert-Abhängigkeit

Aus ihren Untersuchungen gingen zwei entscheidende Punkte hervor:

- pH-Wert-Abhängigkeit der Auslaugungsreaktion
- Ca²⁺-Einfluss auf die Elution

Bei hohen pH-Werten liegt das Gleichgewicht auf Seiten der Ca²⁺-Ionen und so wird das Auslaugen des V unterdrückt. Dies geht aus der oberen Abbildung hervor. Dort ist die C₂S-Phase als dominierendes Schlackenmineral in Violett eingezeichnet. Sobald die Grenzfläche des Wassers in Weiß mit der Schlacke in Reaktion treten kann, werden die Freikalkbereiche aufgelöst. Unter Luftausschluss durchläuft die C₂S-Phase eine Transformation zur oben beschriebenen Sekundärphase CSH, die im Bild CaSiHV⁵⁺ benannt wurde. Es entsteht ein Reservoir an V mit fnfwertiger Valenz. Unter belüfteten Bedingungen kann eine Passivierungsschicht von CaCO₃ entstehen. Hier liegt das Gleichgewicht auf der VO₄³⁻-Seite. Das Mineral Ca₃(VO₄)₂ dient dabei als Vehikel des V-Oxids in der Auslaugungsreaktion. [3]

Die Löslichkeitsgrenze für Ca₃(VO₄)₂ wurde durch Stewart et al. [145] in **Abbildung 12** eingezeichnet. Die Darstellung verdeutlicht zwei Punkt. Erstens verschiebt sich diese Grenze mit steigenden Ca-Werten zu niedriger Löslichkeit. Zweitens zeigen kleinere Fraktionen mit einer Korngröße von 0,5-1 mm höhere Elutionsergebnisse.

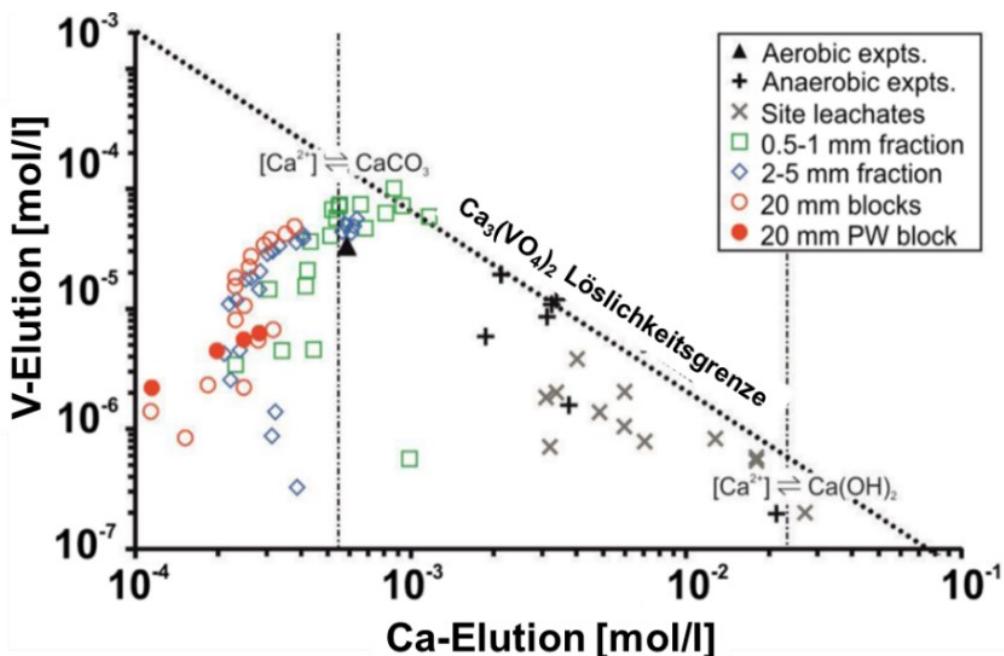


Abbildung 12: Beeinflussung der V-Elution durch die Ca-Auslaugung nach Hobson und Stewart et al. [3, 145] an englischen Konverterschlacken

Neben Hobson et al. [3] gingen auch Preßlinger et al. [146] von einem Einbau des V in den C₂S-Kristall aus. In **Abbildung 13** ist die Einheitszelle eines C₂S-Kristalls im linken Teilbild (I) zu sehen, die mit dem Programm Vesta erstellt wurde. Im rechten Teilbild (II) ist die Atomstruktur eines C₂S-Kristalls nach Preßlinger et al. [146] aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass sowohl P⁵⁺ sowie V⁵⁺ Si⁴⁺ ersetzen können [85, 146].

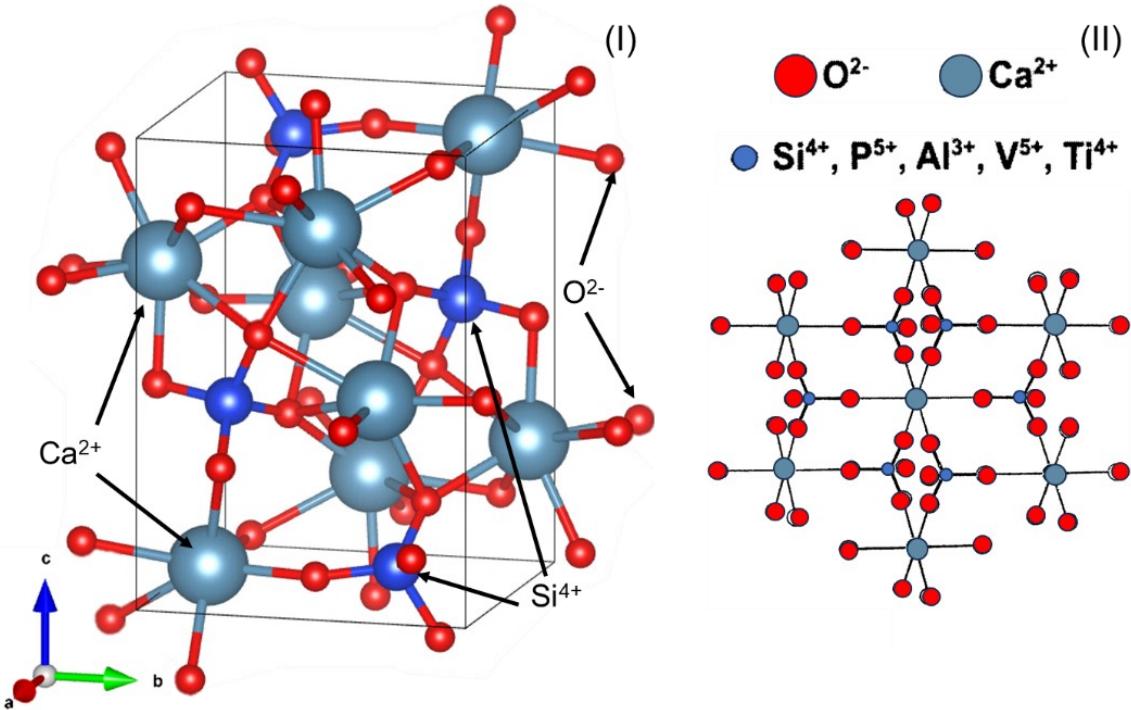


Abbildung 13: Einheitszelle eines C₂S-Kristalls mit dem Programm *Vesta* erstellt (I) und nach Preßlinger et al. [146] (II)

3. Vanadium im Hüttenkreislauf

In diesem Kapitel wird das Element Vanadium im Kreislaufprozess eines integrierten Hüttenwerks betrachtet. Beginnend beim Eintrag über das Erz wird die Reise des V entlang der Prozesskette diskutiert und endet vor dem Oxidationsprozess im Konverter. Dieser Schritt wird in Kapitel 5.3.1 auf Seite 85 beleuchtet. Ein besonderer Fokus liegt im vorliegenden Kapitel auf dem natürlichen Einbau des Vanadiums im Erz.

Das Übergangsmetall V gibt der 5. IUPAC Gruppe den Namen und besitzt die Ordnungszahl 23. Der Phasenübergang des festen zum flüssigen Zustand findet bei 1928 °C statt, die Verdampfung bei 3377 °C. Mit einem Gehalt von 410 ppm verteilt in der Erdkruste und 120 ppm verteilt in der obersten Erdkrustenschicht wird V zu den häufig vorkommenden Elementen gezählt. Es weist in seiner reinen Form eine kubisch raumzentrierte Kristallstruktur auf, tritt auf Grund seiner Reaktivität bei Raumtemperatur mit Sauerstoff in Verbindung und ab etwa 500 °C auch als Carbid- oder Nitrid-Verbindung auf. [147, 148]

In **Abbildung 14** sind die thermodynamischen Eigenschaften des Elements V aufgetragen. Der Knick in den Kurven von c_p , H° und S° zeigt den Schmelzpunkt von reinem V bei 1928 °C. [149]

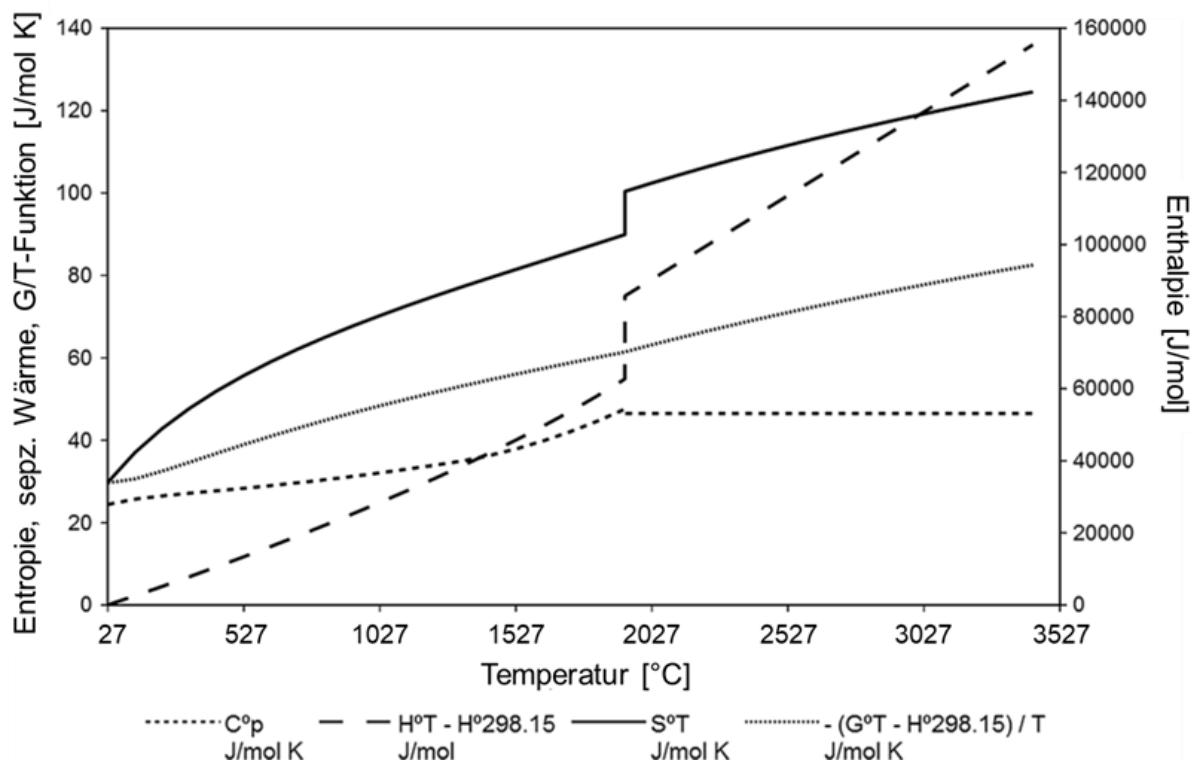


Abbildung 14: Thermodynamische Daten des Elements V im Temperaturbereich von 300 K bis 3700 K [149]

Bei Raumtemperatur bindet sich V mit Sauerstoff. In einem System, in dem nur V und Sauerstoff betrachtet werden, benötigt es 0,5 mol-% Sauerstoff, damit eine Bindung zwischen beiden Partnern eingegangen wird. Die Schmelztemperatur wird dabei bis zur Oxidationsstufe V_2O_3 ständig erhöht. Wenn mehr Sauerstoff mit dem V in Bindung geht, so kann die Schmelztemperatur auf unter 726,85 C sinken, wie am rechten Rand in **Abbildung 15** von Bahlawane und Lenoble [150] zu erkennen ist. Das V tritt hier in einen Oxidationsstatus von V_2O_5 und einem Valenzstatus von V^{5+} . Es geht also in Bindung mit fünf Sauerstoffanionen und weist in dieser Bindung eine fünffach positive Ladung auf. [150, 151]

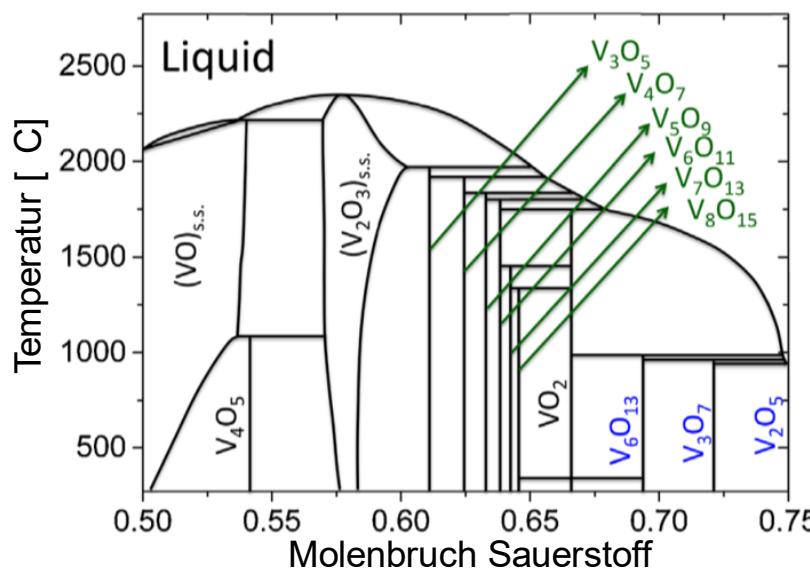


Abbildung 15: Ausschnitt des binären Phasendiagramms des Systems V-O [150]

3.1. Aus dem Erz ins Roheisen

V wird aus der Natur nicht als Reinmetall gewonnen. Es liegt in Erzen als Verbindung vor. Damit V nutzbar wird, ist eine Schmelzsegregation zum Aufkonzentrieren oder ein Röst- und Auswaschungsprozess notwendig. V kann dabei als Sulfid im Patronit (V_2S_{5+x}), als Chlorid im Vanadinit ($3 Pb_3V_2O_8 \cdot PbCl_2$) oder in einer PbOH-Verbindung als Descloizit ($(Pb, Zn, Cu)VO_4(PbOH)$) vorkommen. [147, 152–155]

Von der weltweiten Vanadiumproduktion fließen etwa 85 % in die Eisen- und Stahlindustrie als Legierungselement, wobei die Schlacken aus diesem Industriezweig auch eine der Hauptquellen für V darstellt [152, 156]. Neben den oben beschriebenen Erzen kommt das Element vor allem in vanadiumreichen Titanomagnetite vor, welche als Eisenträger für die Stahlindustrie von besonderem Interesse sind. Die

renommiertesten Lagerstätten dieser Erze sind in Schweden, Südafrika, Russland, Indien und China lokalisiert. In China sind die Erzlagerstätten beispielsweise in der Region Chaoyang östlich von Peking zu finden [157]. Der Bushveld-Komplex nördlich von Pretoria in Südafrika stellt ebenfalls eine Fundstätte vanadiumreicher Titanomagnetite dar [158]. In Indien können diese Lagerstätten in den Landesregionen Karnataka, Maharashtra, Orissa Jharkhand und im westlichen Bengal gefunden werden [159]. In Russland befinden sich vanadiumreiche Titanomagnetitvorkommen im Ural [160]. In Norbotten ist das größte Magnetitvorkommen Schwedens lokalisiert. Die nördlichste Stadt Schwedens, Kiruna, ist die Namenspatronin des dort gefundenen Erzes, das der Apatit-Klasse zugehört [161]. Das Erzalter wird zwischen Paleoproterozic und Pilocene-Pleistocene datiert [162]. Als Trägergestein wurde Kalk-Alkaline bis Alkalin-Vulkanite identifiziert. In Kiruna wird die Lagerstätte und die Erzförderung durch **Luossavaara-Kiirunavaara Aktiebolag** (LKAB) betrieben. Anhand der Erzlagerstätte kann auf eine mögliche Zusammensetzung der Erze geschlossen werden [161, 163].

Titanomagnetit ist eine Mischkristallreihe aus dem Titan-Eisenoxid Ulvöspinell (TiFe_2O_4) und dem Eisenoxid Magnetit (Fe_3O_4). In **Tabelle 3** ist die Zusammensetzung eines von Maphutha et al. [158] untersuchten Titanomagnetits aus Südafrika angegeben. Die Zusammensetzungen wurden in dieser Arbeit teils selbst ermittelt und teils Angaben der Abbaufirma verwendet [164]. Dies erklärt die Spannungsangabe der Werte. Das im Erz gebundene V wird von den Autoren als Vanadiumpentoxid angegeben [158].

Tabelle 3: Auszug aus einer beispielhaften Zusammensetzung eines Titanomagnetit aus Südafrika [158, 164]

Oxide	Fe_3O_4	V_2O_5	TiO_2
Gew.-%	54,8-77,7	0,9-1,7	7,6-13,3

Es ist anzunehmen, dass ein Element wie V in den verschiedenen Phasen und Oxidationszuständen in den Erzen vorliegt. Beispielsweise stellt Lund [163] in seiner Arbeit fest, dass V in Eisenerzen aus Malmberget (Kiruna, LKAB) im dreiwertigen Oxidationszustand vorliegt und gibt es so in den Tabellen an. In den schwedischen Proben lag V mit Eisen und Titan zusammen im Mineralgitter vor. V war hier austauschbar. Samanta et al. [159] stellten an indischen Titanomagnetiten fest, dass das V in Illemit und Spinellen (FeAl_2O_4) gebunden ist. Die REM/EDX-Untersuchungen

von Xu et al. [157] an chinesischen Armerzen zeigten, dass das V mit Eisen gebunden sein kann. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen von Lund [163] und der Dreiwertigkeit des V und damit seiner diadochen Natur.

In **Abbildung 16** ist eine REM-Aufnahme des untersuchten Erzes von Xu et al. [157] dargestellt. Die Aufnahme (a) zeigt die zurückgestreuten Elektronen und verdeutlicht damit die Morphologie des Erzes. Die sichtbaren Phasen geben hierbei den Anschein einer Anordnung viereckiger Formen. Im Teilbild (b) sind die titanreichen Regionen der Aufnahme zu sehen. Das Element füllt die Zwischenräume zwischen den Fe- (c) und V-haltigen (d) Bereichen aus. Auf Grund der Anordnung der Elemente ist zu vermuten, dass sich V in den eisenreichen Phasen angelagert hat und sich viereckige Formationen bilden. [157]

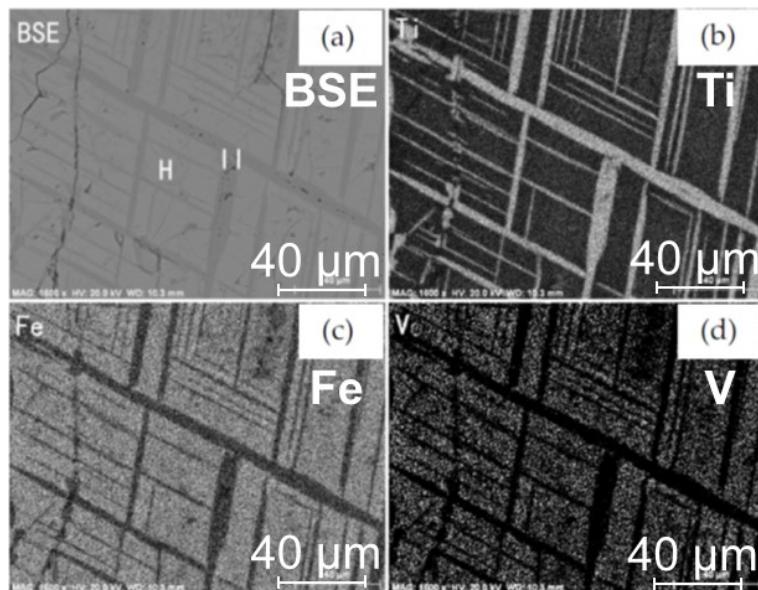


Abbildung 16: REM-Aufnahme eines vanadiumreichen Titanomagnetits [157]

Neben Stüberzen dienen Sinter und Pellets als Eisenträger im Hochofen. Als Energieträger wird Kohlenstoff in Form von Koks verwendet und zusätzlich kann Kohle eingeblasen werden. [165, 166] Die primäre Quelle von V in diesem ersten Teil des Hüttenkreislaufes ist der Pelletbruch, wie Lau et al. [167] ermittelten. Neben diesem zählen auch Erzkonzentrate als potentieller Ursprung für V. Die verwendeten Proben des Pelletbruchs stammten aus Kanada und China. Ebenso wurde chinesisches Erzkonzentrat untersucht. Falls recycelte Stahlwerksschlacken im Sinter eingesetzt werden, kann auch hier ein erneuter V-Eintrag festgestellt werden. [167]

In der reduzierenden Atmosphäre dieses Hochofenaggregats gehen die im Erz gebundenen Elemente wie beispielsweise Ti und V in die Schmelze über [168]. Der

größte Teil dieser Elemente wird im Roheisen gelöst. Nur ein geringer Teil geht in die Hochofenschlacke über. Die Quote zwischen im Metallbad gelösten und in der Schlacke gebundenen Anteilen ist dabei durch das Gleichgewichtsverhältnis bestimmt. He et al. [168] konnten unter Laborbedingungen nachweisen, dass rund 87 % des V im flüssigen Roheisen gelöst wird. Für den Hochofenprozess sind Elemente wie C neben S aus dem Koks, Silizium und Phosphor aus den Erzen von Bedeutung. Der Schwefel wird durch eine Entschwefelung mit Magnesium oder Kalzium aus dem Metallbad entfernt. C, Si, P sowie Ti und V oxidieren im Konverterprozess fast vollständig aus dem Metallbad und werden in der Schlacke gebunden. [67]

3.2. Aus dem Schrott in die Schlacke

In der Stahlindustrie wird V, wie eingangs erwähnt, als Legierungsmittel für unterschiedliche Produkte wie niedrig legierte Stähle, Federstähle oder wasserstoffbeständige, hochfeste Stähle genutzt. Die Zähigkeit und Festigkeit des Stahls werden durch die kornfeinende Wirkung des V verbessert, während gleichzeitig die Überhitzungsempfindlichkeit sinkt [169, 170]. Zusätzlich wird die Härtbarkeit des Stahls verbessert, wenn V bei hohen Temperaturen im Austenit gelöst wird. Dies ist auch dadurch möglich, dass die feste Löslichkeit von Vanadiumkarbid und -nitrid in dieser Phase hoch ist und Risse beim Ausfallen verhindert werden können. Durch eine Erhöhung des Stickstoffgehaltes der Schmelze, kann Vanadium auch in der Martensitphase ausfallen und hier einen verstärkenden Effekt haben. Ebenfalls verbessert das Element in martensitischen Stählen die Anlass- und Erweichungseigenschaften, sodass die martensitische Bramme ihre Form beibehält. Beim Anlassen kann Vanadiumkarbid freigesetzt werden, was zu einem sekundären Härtungseffekt führen kann. [170, 171]

In der Kreislaufwirtschaft der Stahlindustrie kommen diese legierten Stähle als Eisenträger wieder in den Prozess zurück. Im Konverterprozess wird Schrott als Kühlmittel eingesetzt, während er in europäischen Elektrolichtbogenofenprozessen derzeit noch den Haupteisenträger darstellt. Durch das Einschmelzen kann das Vanadium in der oxidierenden Atmosphäre der Prozesse in die Schlacke übergehen.

In den untersuchten Prozessen der Salzgitter Flachstahl GmbH kann davon ausgegangen werden, dass das Vanadium über die verwendeten Erze eingebracht wird. Dies geht aus der Bilanz des Elements über die einzelnen Aggregate hervor.

3.3. Aus der Schlacke in wässrige Umgebung

Das Reaktionsverhalten von Vanadium mit Wasser gibt Aufschluss darüber, wie Vanadium ausgewaschen werden kann. Hierzu ist ein Blick in das Pourbaix-Diagramme von Vanadium nützlich, welches mittels FactSage erzeugt wurde und in **Abbildung 17** dargestellt ist. [172–174]

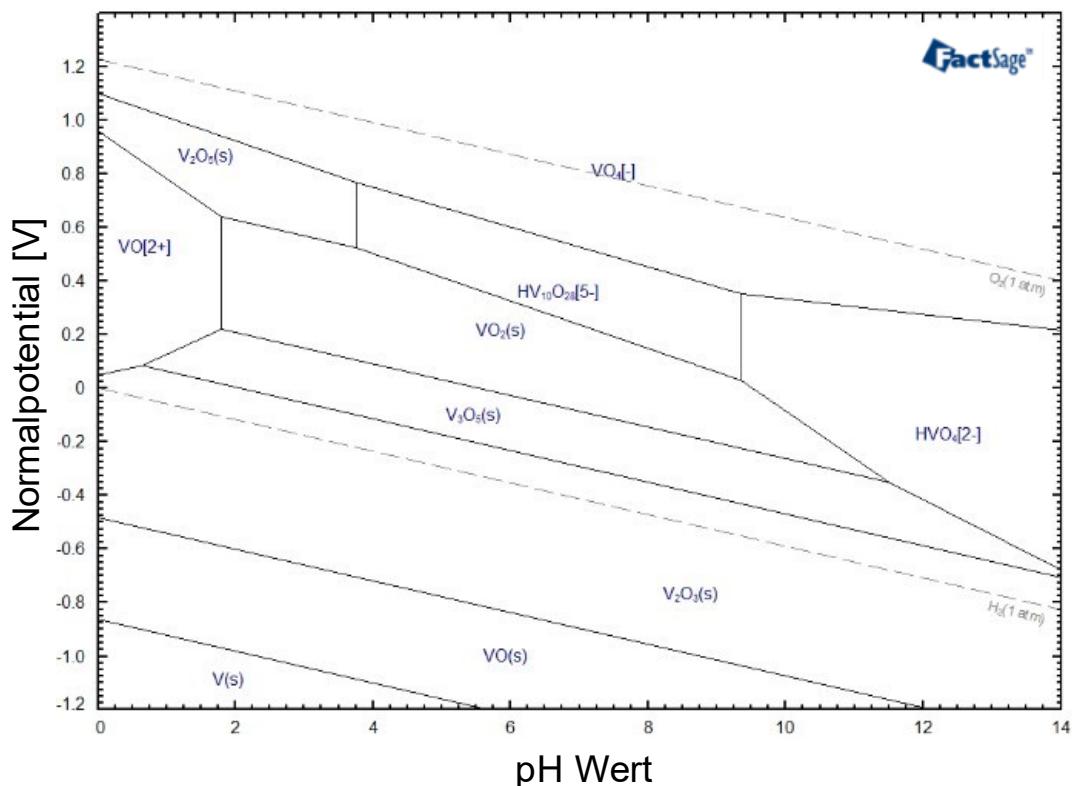


Abbildung 17: Pourbaix-Diagramm von FactSage für Vanadium in wässriger Lösung bei 25 °C wie bei [172–174]

In diesen Diagrammen ist die thermodynamische Stabilität von Metall-Elektrolyt-Systemen abzulesen. Mit Hilfe dieser lassen sich Aussagen treffen, wie korrosionsanfällig ein Metall ist. Hierzu wird das Redoxpotential über dem pH-Wert aufgetragen. Die Berechnung des Redoxpotentials, die Nernst'sche Formel, ist in **Gleichung 56** beschrieben [175–177].

$$E_h = E_0 + \frac{R * T}{n * F} * \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad 56$$

E_h ...Redoxpotential des Eluats [V]

E_0 ...Normalpotential der Redoxreaktion [V]

F...Faraday'sche Konstante [J V]

a_{ox} ...Aktivität der oxidierenden Spezies [mol l^{-1}]

a_{red} ...Aktivität der reduzierenden Spezies [mol l^{-1}]

Das Normalpotential ist abhängig von der ablaufenden Reaktion und dem vorliegenden pH-Wert. Der Vorfaktor des natürlichen Logarithmus' zeigt die Temperaturabhängigkeit der Gleichung, während die Division im Logarithmus das Verhältnis der Aktivitäten der oxidierenden zu reduzierenden Stoffe angibt [177].

Der pH-Wert errechnet sich als negativer, dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionen, wie in **Gleichung 57** zu sehen ist. Er gibt den Säure-/Basengrad der Lösung an [178].

$$pH = -\log_{10} a_{H^+} \quad 57$$

Aus diesen beiden Gleichungen setzt sich das Diagramm in Abbildung 17 zusammen, welches mit der thermodynamischen Berechnungssoftware *FactSage* 7.3 erstellt wurde. Das errechnete Diagramm steht in guter Übereinstimmung mit den Diagrammen aus der Literatur, die in **Abbildung 18** nach Kottke [179] dargestellt sind und aus verschiedenen Quellen [180, 181] stammen.

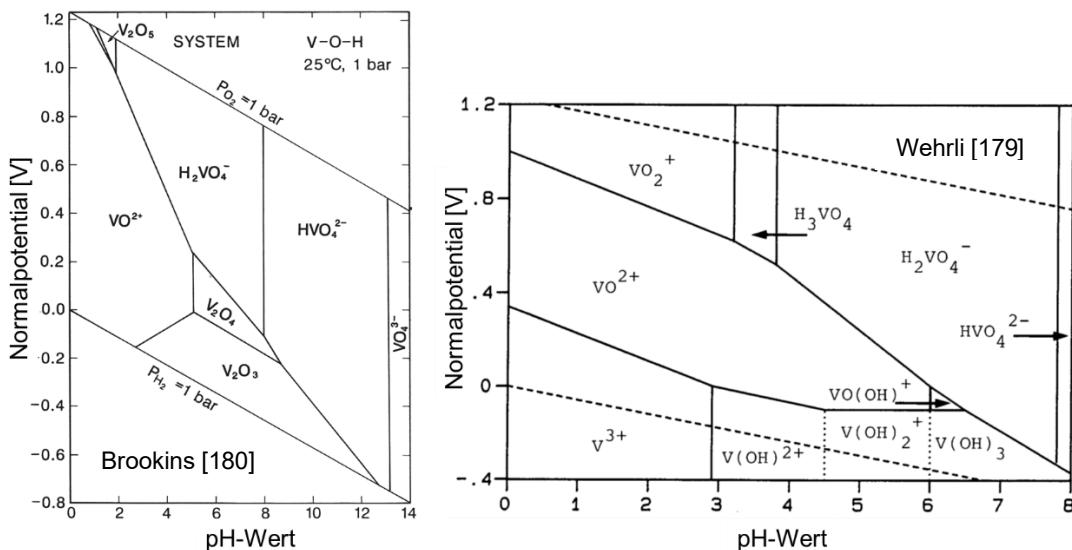


Abbildung 18: Pourbaix-Diagramme aus der Literatur nach [179–181]

Im Zusammenspiel mit Wasser reagiert Vanadium zu Vanadationen durch Hydrolyse, der Spaltung einer chemischen Verbindung in Reaktion mit Wasser, Polyreaktionen und Protonierung, einer Anlagerung von Protonen, während einer Säure-Base-Reaktion. Im sauren Bereich fällt V_2O_5 aus der Lösung aus, welches durch weiteres Absenken des pH-Wertes als VO^{2+} wieder in Lösung gehen kann. Steigende pH-Werte führen dazu, dass sich Isopolyvanadationen bilden. Im Bereich hoher pH-Werte ($pH>13$) liegt Vanadium als VO_4^{3-} -Ion vor, das durch Absenken der Wasserstoffionenkonzentration in ein Divanadation übergeht. [179, 180]

4. Simulations- und Versuchsaufbau

In diesem Kapitel werden der Aufbau der Konverterschlackensimulation und die unterschiedlichen praktischen Versuche besprochen. Insgesamt gab es neben der Simulation zwei übergeordnete Versuchsgruppen mit folgenden Unterkategorien:

- i. Simulation
- ii. Laborversuche
 - a. Untersuchungen zum Abbrandverhalten
 - b. Konditionierungsversuche im Graphitstabofen (GSO)
- iii. Industrieversuche

Im Rahmen der Laborversuche wurden Untersuchungen zum Abbrandverhalten der Nebenelemente einer Stahlschmelze vorgenommen. Im Graphitstabofen wurden industrielle LDS mit unterschiedlichen Zusatzstoffen aufgeschmolzen und vergossen. Die Aufnahme thermodynamischer Daten wurde durch eine Untersuchung der LDS an einer DTA/DTG und einem Heiztischmikroskop (HTM) vorgenommen. Die Versuche im Industriemaßstab wurden an flüssigen Schlacken der SZFG durchgeführt.

4.1. Simulation des Konverterprozesses und der Schlackenbildung

Dieses Simulationskapitel ist in zwei Teile gegliedert: einerseits die in *MathWorks MATLAB®*, kurz Matlab, geschriebene Konverterschlackensimulation mit der Berechnung des Abbrandverhaltens und einer Abschätzung auf zu erwartende Schlackenphasen. Andererseits die Berechnungen der zu erwartenden thermodynamischen Faktoren, wie beispielsweise des Schmelzpunktes oder des Punktes der vollständigen Erstarrung, wofür die thermochemische Software [182] *FactSage* 7.3 genutzt wurde.

4.1.1. Numerische Berechnung

Die erste Variante der thermodynamischen und kinetischen Berechnung war eine Simulation, die in C++ mit dem Programm Matlab geschrieben wurde. Die Nachbildung der im Konverter ablaufenden Reaktionen basiert auf empirischen Gleichungen des Massentransfers der Begleitelemente aus der Literatur [46]. Das Simulationsmodell weist einen kinetischen Schwerpunkt auf und setzt sich aus zwei Teilen zusammen.

Am Anfang des Konverterprozesses steht die Oxidation der gelösten Elemente in der Roheisenschmelze. Im Anschluss erfolgt eine Kalkulation der Schlackenbildung. Es wurden dabei unterschiedliche, geschwindigkeitsbestimmende Schritte identifiziert. Für das Abbrandverhalten der Begleitelemente der Schmelze wurde der verfügbare Sauerstoff als reaktionsbestimmend angenommen. Durch den steigenden Sauerstoffpartialdruck der Eisenschmelze kann ein Oxidbildungsverlauf berechnet werden. Die Elemente Fe, Si, Mn, C, V, P und Cr wurden für diese Simulation berücksichtigt. Die Auswahl der Elemente basiert auf einer Betrachtung der für den Konverterprozess und die Schlackenbildung entscheidenden Bestandteile. Für den Ablauf des Konverterprozesses wurden die Elemente Fe, Si und C als interessant identifiziert. Die Elemente P, Mn, V und Cr sind interessant für die Schlackenberechnung. Die gebildeten Oxide formen, der Molekulartheorie folgend, die Konverterschlacke. In dieser Simulation wurde der Ansatz der Koexistenztheorie verfolgt, um sowohl die ionischen wie auch die molekularen Eigenschaften der Schlacke abzubilden. Zusammen mit dem auflösenden und damit zur Verfügung stehenden Kalk wurde ein Schlackenbildungsverlauf kalkuliert, der die Kalkauflösung als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt enthält. Die Verfügbarkeit dieser zwei thermodynamischen und kinetischen Faktoren, Oxidbildungsverlauf und Kalkverfügbarkeit, gaben einen zeitbestimmenden Schritt vor. Dies führte zu einer Abschätzung der Bildung ausgewählter, komplexer Moleküle über die freie Enthalpie und damit auf den zu erwartenden Gehalt dieser in der erstarrten Schlacke. Der Programmablauf wurde dabei wie bei Frohberg [46] vorgeschlagen angewandt und kann bei Türke [183] ebenfalls nachgelesen werden.

Als Randbedingungen für die Berechnungen wurden folgende neun Punkte festgelegt:

- I) Massentransport als geschwindigkeitsbestimmender Schritt
- II) Annahme der kompletten Vermischung im Metallbad
- III) Einblasen von reinem Sauerstoff, der in der Schmelze direkt verarbeitet wird
- IV) System befindet sich stets im thermodynamischen Gleichgewicht
- V) Nur Chargieren von Roheisen und Kalk wird betrachtet
- VI) Schmelze ist kalkübersättigt und alle Oxide der Schlackenphase reagieren mit Kalk
- VII) Annahme, dass Oxidationsreaktionen in Reaktionszone III und Entkohlung in Reaktionszone II (S. 23) stattfinden

- VIII) Verlustfreier Elementabbrand ohne Staubbildung oder Verdampfung
- IX) Variable Schlackenmasse

4.1.2. Thermochemische Simulation mit *FactSage* 7.3

Die thermodynamische Software *FactSage* 7.3 wurde verwendet, um eine Abschätzung zu den theoretisch möglichen Mineralphasen in Schlackenproben zu treffen. Die Erstarrung der Konverterschlacke wurde im Gleichgewicht (*Equilib*) und über eine Scheil-Gulliver-Erstarrung simuliert. Bei einer Erstarrung im Gleichgewicht wird angenommen, dass die Diffusion unendlich schnell ist und dass das gesamte System sich in einem globalen Gleichgewicht befindet. Diese Bedingungen sind typisch für sehr langsame Abkühlungsprozesse. Bei Scheil-Gulliver-Erstarrung gibt es keine Diffusion oder Umwandlung in den festen Phasen. Das bedeutet, dass alle festen Phasen im erstarrten Zustand vorhanden bleiben. Dieses Verhalten wird bei sehr schneller Abkühlung erwartet. Reale Erstarrungsprobleme liegen typischerweise zwischen diesen beiden extremen Szenarien. [184–188]

Im weiteren Verlauf der Experimente im Labor wurde entschieden, dass eine Betrachtung des vorliegenden Prozesses über eine Scheil-Gulliver Erstarrung die Realität näher abbilden kann, was durch Durinck et al. [189] bestätigt wird. Nachdem dem Verkippen der Konverterschlacke ins Beet kann angenommen werden, dass im Vergleich zum Transport keine weitere Badbewegung mehr vorkommt. An der Grenzfläche zwischen Schmelze und Kristall kann sich eine fortschreitende Erstarrungsfront ausbilden. Die hierbei auftretende Badbewegung kann durch Konzentrationsunterschiede und damit durch eine Marangoni-Konvektion erklärt werden. Für die Simulation mit *FactSage* wurden *FactPS* und *FToxid* als Datenbanken ausgewählt. Der Druck (P) lag bei 1 atm. Die Starttemperatur der Abkühlung T_{Start} war 1.600 °C. Der Abkühlungsschritt T_{Step} betrug 25 °C.

4.2. Untersuchung des Abbrandverhaltens

Da keine Eindeutigkeit über das Abbrandverhalten von V vorlag, wurden Versuchsreihen formuliert, um diese genauer zu untersuchen. Unter Bedingungen, die denen eines LD-Konverters ähneln, wurden Aufblasversuche am Institut für Eisenhüttenkunde durchgeführt.

Der Versuchsstand, in **Abbildung 19** (I) schematisch und (II) als Fotografie gezeigt, kann hierbei in zwei Aggregate geteilt werden. Ein in die Ofenbühne eingelassener 50 kg Induktionsofen der Firma Junker (MF-50) dient als Schmelzagggregat. In den Wänden des Ofens sind wassergekühlte Induktionsspulen eingebaut. Diese Spulen erzeugen im Inneren des Ofenraums ein magnetisches Wechselfeld. Eine in sich kurzgeschlossene Spule eines Stromkreises erzeugt dieses magnetische Feld, durch welches das Versuchsmaterial zum Schmelzen gebracht wird. Auf ein Röhren der Schmelze durch in den Boden verbaute Spülsteine wurde verzichtet, damit der Sauerstoffpartialdruck nicht absinkt. Das verflüssigte Versuchsmaterial wird durch das magnetische Feld stetig umgewälzt. Der zweite Teil des Versuchsaufbaus ist eine Blaslanzenhalterung, die an einem Stativ befestigt ist. Dadurch kann die Position der Lanze in x-Richtung variiert werden. Die Veränderung entlang der y-Achse kann über eine Führungsschiene vorgenommen werden. Bevor das Gasgemisch die Lanze verlässt, wird es durch einen Gewebeschlauch und einen Druckminderer mit Manometer geführt. Der Gasaustritt an der Lanze erfolgt durch eine Vierlochdüse, die den Blaslanzenkopf eines Konverters darstellen soll.

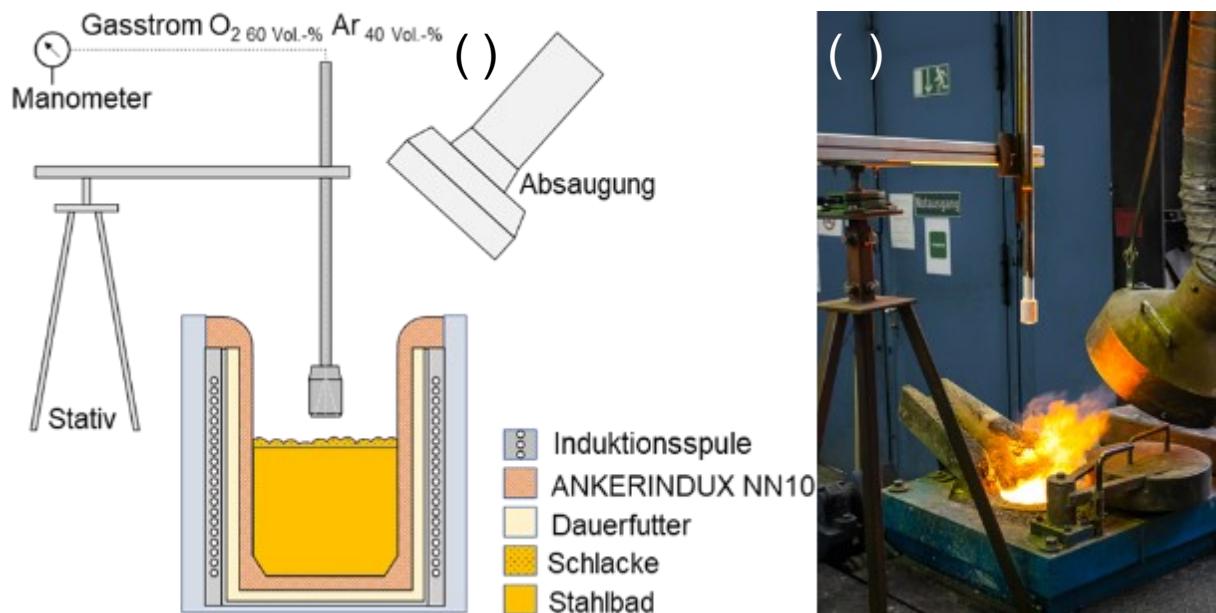


Abbildung 19: Versuchsstand Demonstrator IEHK: Schematische Darstellung (I), Fotografie (II)

Die dadurch stetig neu gebildete Badoberfläche kommt mit dem in der Umgebungsatmosphäre vorhandenen Sauerstoff ($p_{O_2} = 0,21 \text{ atm}$) in Berührung. Hierdurch kommt es zu einer spontanen Oxidation an der Grenzfläche zwischen Badoberfläche und Umgebung. Das magnetische Feld leitet die oxidierten

Begleitelemente der Schmelze an die Innenwand des Reaktors, wo sich diese zu einer ersten Schlacke verbinden können.

4.2.1. Versuchsablauf der Abbrandversuche

Die Versuche erfolgten in unterschiedlichen Konfigurationen. In einem ersten Schritt wurde Druckluft als Oxidationsmedium genutzt. Das Medium Druckluft kommt mit dem gleichen Sauerstoffpartialdruck wie die Umgebungsluft in den Schmelzreaktor und die auftretenden Reaktionen sind sicherer zu kontrollieren im Vergleich zu Gemischen mit einem höheren Sauerstoffanteil. Dies liegt darin begründet, dass durch einen höheren Sauerstoffpartialdruck die Reaktionen eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit aufweisen.

Die erste Versuchsmodifikation konnte bereits Aufschluss über das Verhalten des Systems liefern. Als ein weiterer Schritt in der Annäherung an die Stahlschmelze eines Konverters wurde als Oxidationsmedium ein Sauerstoff-Argon-Gemisch mit einer 60 Vol.-% O₂ und 40 Vol.-% Ar Zusammensetzung gewählt. Dieses Gas wurde durch eine 4-Loch-Düse auf die Schmelze aufgebracht. Das linke Teilbild (I) von **Abbildung 20** zeigt die vier Brennflecken auf der Versuchsschmelze, die durch den Winkel von 18,5 ° der Lanzenlöcher entstehen. Die rechte Seite (II) zeigt die Lanze in Arbeitsposition, in welcher das Gas auf die Versuchsschmelze geleitet wird.

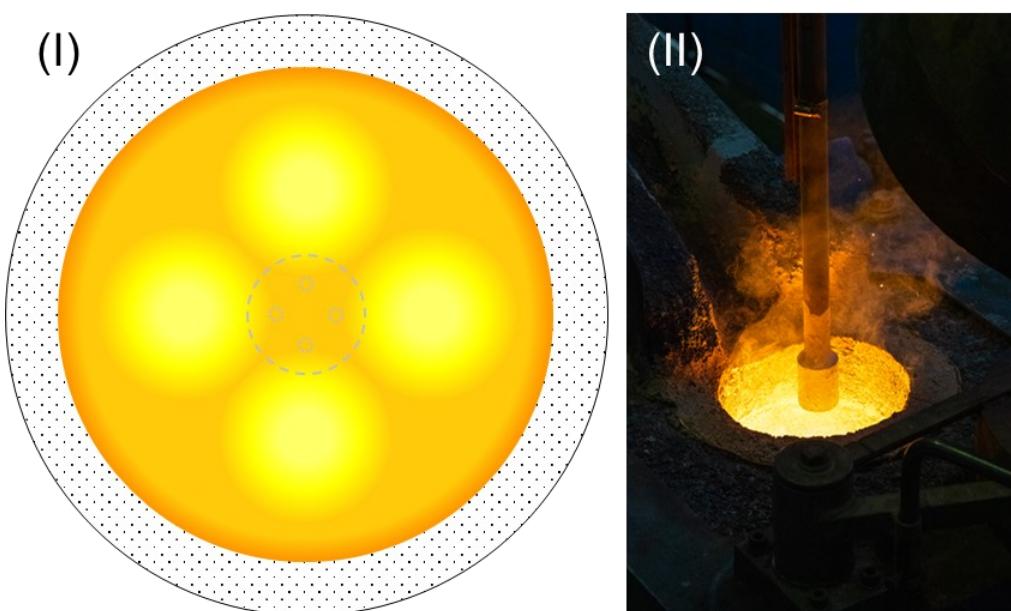


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Brennflecken (I) und die Lanze in Arbeitsposition (II)

Die Elemente der Schmelze werden durch den erhöhten Sauerstoffpartialdruck zu einer spontanen Oxidation angeregt. Die Oxidationsprodukte dieser Reaktionen schwimmen auf Grund des Dichteunterschiedes auf der Schmelze auf [48]. Hier können diese sich mit beigefügten Schlackenbildnern zu einer Schlackenschmelze verbinden.

In **Abbildung 21** ist ein schematischer Versuchsablauf aufgetragen. Als Ausmauerung des Ofenraumes wurde eine MgO-basierte Masse gewählt. Die Zusammensetzung der Schlacke hat dieses Feuerfestmaterial aufgelöst. Nach etwa zehn Versuchen wurde der Ofen neuzugestellt. Ein detaillierter Versuchsablauf kann ebenfalls bei Reuter et al. [190] und Höffgen [191] nachgelesen werden.

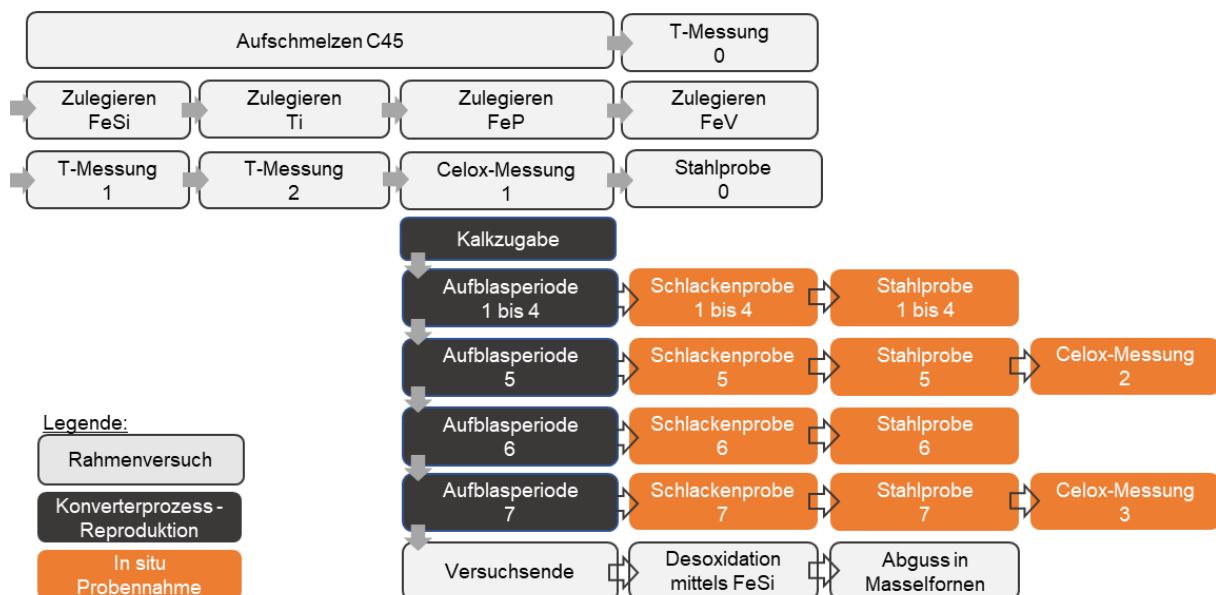


Abbildung 21: Versuchsablauf der Versuche im Induktionsofen

4.3. Schlackenkonditionierung im Labormaßstab

Das Prinzip der Immobilisierung von Elementen durch einen veränderten Phasenbestand der Konverterschlacke wurde mit unterschiedlichen anorganischen Stoffen im Labormaßstab getestet. Dieses Unterkapitel soll durch die Materialien und die damit durchgeführten Versuche führen. Als Ausgangsstoff wurde Konverterschlacke verwendet, auf die im nachfolgenden **Kapitel 5** näher eingegangen wird.

4.3.1. Injektionsmaterial

Die Auswahl der Materialien erfolgte basierend auf ihrer chemischen Zusammensetzung. Wie oben beschrieben, kann hier eine der drei Stellschrauben der Konditionierung erfüllt werden. Neben der chemischen Zusammensetzung, deren Auswahl nach den zu erfüllenden Eigenschaften des Endprodukts getroffen wurde, sind die Injektionsmaterialien auf sicherheits- und anwendungstechnische Aspekte überprüft worden. Hierzu zählen der Feuchtigkeitsgehalt und die Korngröße der Einblasstoffe. Die Grenze des Feuchtigkeitsgehaltes lag bei < 2,0 Gew.-%.

4.3.1.1. Einsatzmaterialien

Die Konditionierungsstoffe wurden anhand unterschiedlicher Parameter ausgewählt:

- Anfall im Hüttenprozess (Anf. H)
- Verfügbarkeit (Verf.)
- Nachhaltigkeit (NH)

Der Parameter Anfall im Hüttenprozess beschreibt die Möglichkeit, ob ein Stoff im Laufe des Verhüttungsprozesses von Eisenerz anfällt.

Die Verfügbarkeit beschreibt, ob ein Stoff in der Wertstoffkette vorhanden ist und welcher Aufwand nötig ist, um diesen nutzbar zu machen. Hierunter kann auch verstanden werden, ob das betrachtete Material zur Konditionierung zur Verfügung steht, oder ob ein Mehraufwand betrieben werden muss, der nicht im Verhältnis steht, um dieses zu verwenden. Ebenso können äußere Faktoren, wie die Wertschöpfung in anderen Prozessketten, einen Einfluss haben.

Unter dem Begriff Nachhaltigkeit kann auf Grund der aktuellen Diskussion zurzeit Unterschiedlichstes eingeordnet werden. Für den Zweck der Untersuchungen soll der Begriff eine Eigenschaft beschreiben, aus der hervorgeht, dass ein Stoff bereits eine Prozesskette durchschritten hat und erneut eingesetzt werden kann. Dabei soll auch der Aufwand, der hinter diesem Recyclingprozess steht, betrachtet werden und als Faktor für die erneute Nutzbarmachung des Materials einfließen.

Als erfolgsversprechende Materialien wurden folgende Stoffe identifiziert:

- Siliziumhaltige Materialien:
 - Quarzsand (S50T)
 - Hochofenschlacke (HOS)
 - Hütten sand (HOS_g)
 - Kristallin erstarrte HOS (HOS_k)
- Tonerdehaltige Materialien:
 - Oxygenpfannenschlacke (OPS)
 - Tonerderegnerat (TE80)
 - Phonolith (Pho)

Die oben aufgeführten Einsatzstoffe sind in **Tabelle 4** kategorisiert. Die Auswahlparameter, so wie sie oben beschrieben wurden, dienten als Grundlage, um die Einsatzstoffe zu parametrisieren.

Tabelle 4: Kategorisierung der Einsatzstoffe

	BG	S50T	HOS_g	HOS_k	OPS	TE80	Pho
Anf. H	O	O	X	X	X	O	O
Verf.	X	X	X	~	X	~	X
NH	X	O	X	X	X	O	~
x...stark		~...mittel			o...schwach		

Neben den erwähnten Einsatzstoffen wurde auch Glasbruch als potentieller SiO_2 -Träger getestet. Die Ergebnisse konnten jedoch nicht verwendet werden, da es einer Reaktion des Glasbruches mit der Ofenausmauerung kam.

4.3.1.2. Quarzsand (S50T)

Die bekanntesten Anwendungsmöglichkeiten von SiO_2 beispielsweise in Form von Quarzsand sind Glasfenster im Wohnbereich. Als Rohstoff wird Quarzsand als natürliche Ressource in Europa vor allem von Deutschland und den Niederlanden exportiert. Hier wird dieser vor den Küsten oder aus Sand- und Kiesgruben gewonnen. Nach einer Reinigung und Klassifizierung benötigt dieser Einsatzstoff keine weitere Aufbereitung. Hierdurch ist die Verfügbarkeit dieser SiO_2 -Quelle als hoch einzustufen, auch wenn sie nicht in der Reinform im Hüttenprozess anfällt.

Da SiO_2 in einer technisch reinen Form vorliegt, wie aus **Tabelle 5** hervorgeht, entstehen bei der Betrachtung der Zusammensetzung keine weiteren Parameter, die für die Auswertung von Bedeutung wären. Quarzsand ist, wie zuvor beschrieben, eine bekannte Methode, um Konverterschlacke zu konditionieren.

Tabelle 5: Zusammensetzung des Quarzsandes

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
> 99,0	-	-	-	-
K_2O	Na_2O	LOI	Feuchte	Kornband
[Gew.-%]	[Gew.-%]	[%]	[%]	[mm]
-	-	n. A.	n. A.	0-1

Die Nachhaltigkeit dieses Einsatzstoffes ist kritisch zu betrachten. Diese SiO_2 -Ressource wird verstärkt aus natürlichen Quellen gewonnen, die durch den Abbau erschöpfen. Wie eingangs beschrieben, ist Quarzsand ein zentraler Bestandteil der Wertschöpfungskette unserer Gesellschaft.

Vom Hausbau über Smartphones bis zur nachhaltigen Energiegewinnung durch Solarzellen werden hohe Reinheitsgrade des Quarzsandes gefordert und stetig wachsende Mengen benötigt.

4.3.1.3. Hochofenschlacke (HOS HS)

Die Hochofenschlacke ist ein Sekundärprodukt des reduzierenden Schrittes der Erzverhüttung. Im Hochofen werden Sinter, Stüberz oder Pellets abwechselnd mit Koks geschichtet und im Gegenstromprinzip wird Sauerstoff vom Eisen getrennt. Das Primärprodukt Roheisen wird von der Schlacke im sogenannten Fuchs abgesondert und in den weiteren Prozessschritten zu Rohstahl verarbeitet. Eine Granulation mit Wasser lässt die Schlacke anschließend amorph zum Hüttensand (HS) erstarren. Die quasi-amorphe Erstarrung des HS ist durch den hohen Polymerisationsgrad (Q) zu erklären. Bei einer unbeeinflussten Abkühlung bildet sich während der Erstarrung der Hochofenschlacke ein kristallines Gitter (HOS) aus.

4.3.1.4. Oxygenpfannenschlacke (OPS)

Nachdem der Rohstahl aus dem Konverter abgestochen wurde, wird dieser in der Sekundärmetallurgie zum Endprodukt durch gezieltes Legieren, Tiefenentschwefeln oder Desoxidieren veredelt. Im Anschluss wird der Stahl in der Stranggießanlage

vergossen. Die in diesen Prozessschritten anfallende Schlacke wird Oxygenpfannenschlacke genannt. Ihre Zusammensetzung ist dabei direkt vom produzierenden Endprodukt und dem Produktionsprogramm abhängig. Durch chemisches Heizen mit Al können Kalziumaluminate gebildet werden. In **Tabelle 6** ist die Zusammensetzung einer solchen Schlacke aufgetragen, die in den Versuchen als Konditionierungsstoff zur Anwendung kam.

Tabelle 6: Zusammensetzung einer Oxygenpfannenschlacke

SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	MgO	MnO₂
[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
8,0	34,0	3,0	45,0	9,0	1,0

4.3.1.5. Tonerderegnerat (TE80)

Als Tonerdequelle wurde ein Regenerat aus verbrauchtem und aufbereitetem Feuerfestmaterial gewählt. Der Tonerdeanteil lag bei etwa 80 Gew.-%, wie aus **Tabelle 7** hervorgeht.

Tabelle 7: Zusammensetzung des Tonerderegnerats

SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	MgO
[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
11,0	78,0	2,5	2,0	3,0
K₂O	Na₂O	LOI	Feuchte	Kornband
[Gew.-%]	[Gew.-%]	[%]	[%]	[mm]
-	-	1,5	1,5	0-3

4.3.1.6. Phonolith

Von den potentiellen Einsatzstoffen, die getestet wurden und einen hohen Nachhaltigkeitsgrad aufweisen, steht Phonolith in einer Sonderstellung. Es einzusetzen war auf Grund der Zusammensetzung aus SiO₂, Al₂O₃ und Alkalielementen attraktiv, obwohl es als natürliches Mineral auftritt. Die beiden erst genannten Oxide sollen Einfluss auf die Raumstabilität und das Auswaschungsverhalten nehmen. Der Alkal Gehalt dieses Einsatzstoffes kann ein Absenken der Liquidus- und Solidustemperatur zur Folge haben, was eine amorphe Erstarrung der LDS fördern würde.

Die Zusammensetzung ist in **Tabelle 8** aufgetragen.

Tabelle 8: Zusammensetzung des Phonoliths

SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	MgO
[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
52,5	21,8	2,9	1,5	0,2
K₂O	Na₂O	LOI	Feuchte	Kornband
[Gew.-%]	[Gew.-%]	[%]	[%]	[mm]
9,2	7,8	2,3	3-6	0-3

Bei der Auswahl der einzusetzenden Materialien in den Industrieversuchen wurde Erfolg und Praktikabilität der Einsatzstoffe gegenüber der Nachhaltigkeit in den Vordergrund gestellt. Diese Einschätzung basiert auf Tabelle 4, aus der hervorgeht, dass die Nachhaltigkeit unter den Materialien schwankt. Bei einer globaleren Betrachtung kann festgestellt werden, dass alle verwendeten Einsatzstoffe über einen hohen Nachhaltigkeitsgrad verfügen. Das ist der Grund, dass in diesen Versuchsreihen Produkte zum Einsatz kamen, die bereits Aufbereitungsschritte in ihrer Prozesskette aufwiesen.

4.3.2. Schlackenkonditionierung im Graphitstabofen

Da eine Konditionierung der LDS während des Konverterprozesses einen Einfluss auf die Metallurgie nehmen könnte, ist von dieser Methode Abstand genommen worden. Die Konditionierung sollte außerhalb des Konvertergefäßes stattfinden. Aus diesem Grund wurde von einer Konditionierung im Induktionsofen abgesehen. Ein geeignetes Gerät wurde im Graphitstabofen (GSO) gefunden. Das Heizprinzip des GSO beruht auf der Widerstandserhitzung. Durch die Mitte des Innenraums verläuft ein ca. 3,5 cm dicker Graphitstab, durch den Wechselstrom fließt. Durch die entstehende Strahlungswärme an diesem Stab wird das Schmelzgut, bestehend aus LDS und dem jeweiligen Zusatzstoff, eingeschmolzen.

Die schematische Zeichnung (I) und eine Fotografie (II) in **Abbildung 22** zeigen den eingesetzten Graphitstabofen.

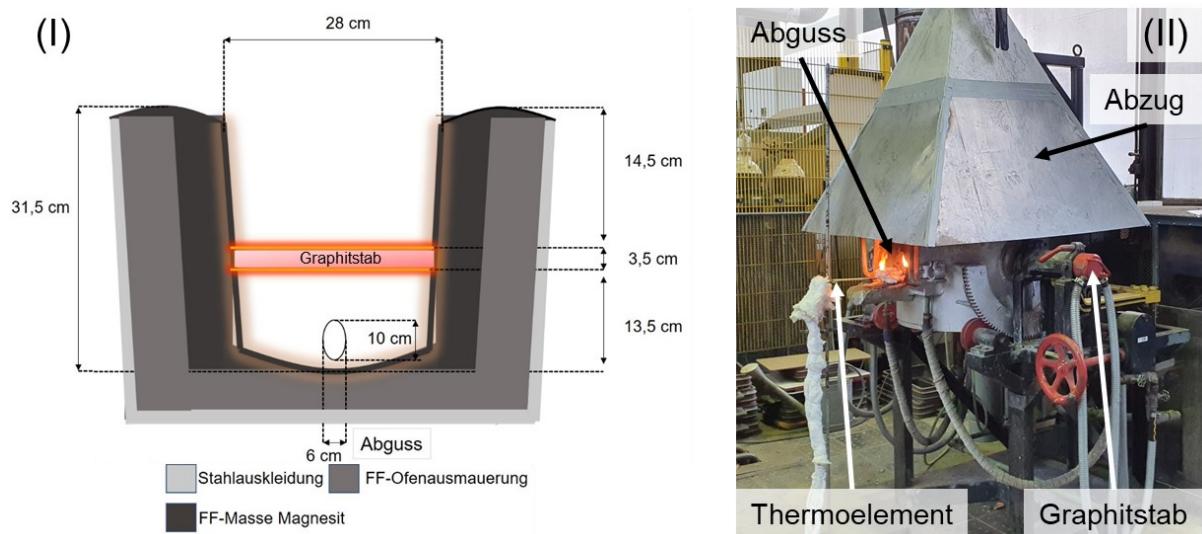


Abbildung 22: Darstellung (I) und Aufnahme (II) des Graphitstabofens am IEHK

Es ist aus der Abbildung zu entnehmen, dass der Graphitstab horizontal oberhalb des Schmelzguts angebracht wird und auf Grund des Aufzehrens über den Prozess austauschbar ist. Der elektrische Strom und die Spannung werden mittels eines Transformators in den Graphitstab eingeleitet. Bei diesem gibt es durch die zehn Regelungsstufen die Möglichkeit, die Spannung und die daraus resultierenden Größen Strom und Leistung in unterschiedlich großer Stärke einzuspeisen. Dabei sei angemerkt, dass bei dem am IEHK befindlichen Ofen aus Sicherheitsgründen eine Stromsperre bei 125 A verbaut ist und daher nicht alle zehn Regelungsstufen ansteuerbar sind. Der angeschlossene Strom fließt durch diesen Stab und der Widerstand durch das Graphit erzeugt Wärme. Diese kann durch Strahlung an die umliegenden Materialien abgegeben werden. Hierbei wird sowohl das aufzuschmelzende Versuchsmaterial, aber ebenso das umgebende Feuerfestmaterial aufgeheizt. Eine Wasserkühlung verhindert dabei, dass der Energieeintrag in die Ausmauerung zu hoch wird und den Stahlpanzer angreift. Die Schlacken können im Ofenraum lediglich aufgeschmolzen und nicht weiter behandelt werden. Als Referenz wurden daher reguläre LDS-Proben erschmolzen und untersucht. Damit der Einfluss der Konditionierungsmittel erfasst werden konnte, wurden diese in unterschiedlichen Mengen im Vorfeld zum Schmelzprozess mit den Schlacken vermischt. Im Anschluss an das Aufschmelzen des Probenmaterials wurde dieses in eine Stahlkokille abgegossen, in welcher der Erstarrungsprozess einsetzte. Die Kokille wurde teilweise

mit einem Gasbrenner auf rund 350 °C vorgeheizt, um den Temperaturunterschied zur Umgebung zu verringern. In **Abbildung 23** ist der generalisierte Versuchsablauf der Laborversuche im Graphitstabofen aufgetragen und kann ebenfalls bei Büttner [192] nachgelesen werden.

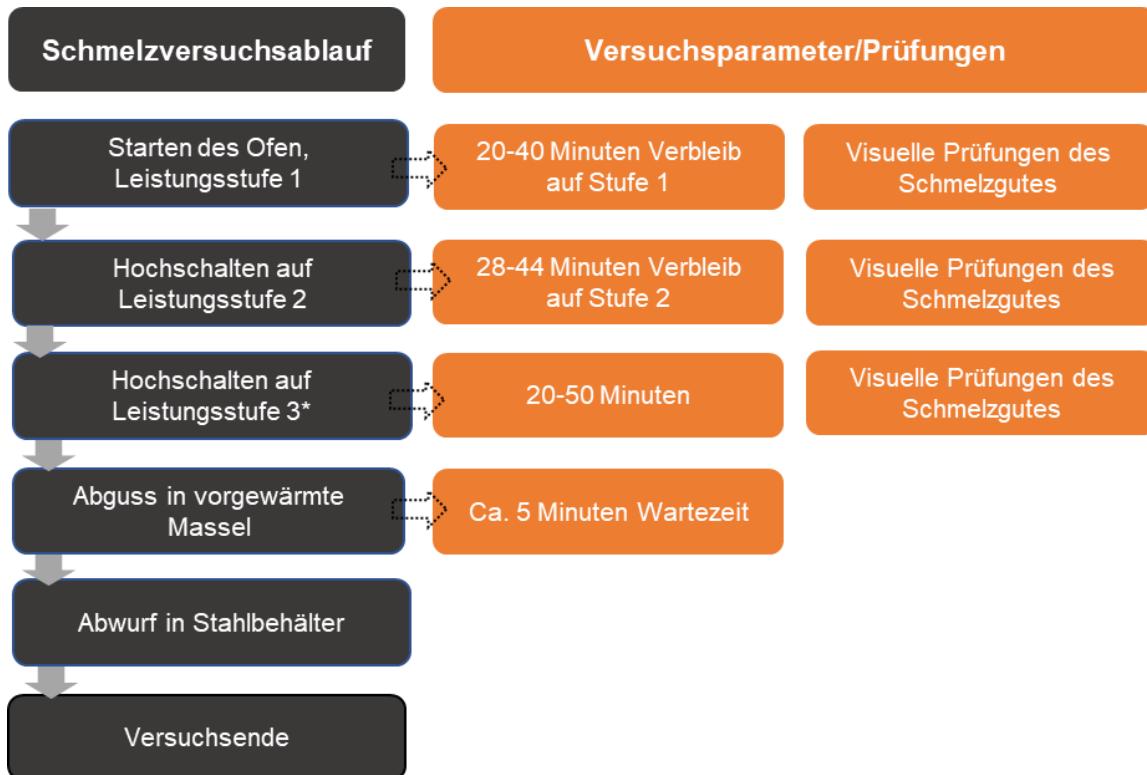


Abbildung 23: Versuchsablauf der Laborversuche im Graphitstabofen

4.4. Schlackenkonditionierung im Industriemaßstab

Das Ziel der Versuche war eine Änderung des Phasenbestands der Schlacke durch das Einbringen von Konditionierungsmitteln. Die veränderte Phasenzusammensetzung und damit einhergehende veränderte Positionen von Spurenelementen führen zu einem veränderten Auswaschungsverhalten. Von den im Labor getesteten und oben beschriebenen Stoffen wurden das Tonerderegenerat TE80, der Quarzsand S50T sowie das magmatische Gestein Phonolith gewählt. Eine Injektionsanlage transportiert das Material durch Druckluft in die frisch abgestochene Schlacke. Mittels einer Koaxiallanze wurde das Material tief in die Schmelze eingebracht. Nach der Behandlung wurde die behandelte Schlacke auf einem vorbereiteten Versuchsschlackenbeet verkippt. Nach einer Abkühlperiode von etwa 24 h wurde die erhärtete Schlacke von einem Radlader gebrochen und anschließend beprobt. Die ausgewählten Materialien wurden aufbereitet und durch verschiedene

Untersuchungsmethoden analysiert. Hierbei wurden die chemische Zusammensetzung, die Kristallographie sowie das Auswaschungsverhalten untersucht.

Insgesamt wurden 52 Schmelzen behandelt. Dieses Kapitel wird anhand dieser Versuche die Stärken und Schwächen des Versuchsaufbaus und der Methode einer Schlackenkonditionierung durch Injektion diskutieren. Zu Anfang steht eine allgemeine Beschreibung der Versuchsgegebenheiten. Es wird auf die Injektionsanlage, das Schlackenbeet und die Materialien eingegangen.

Die Wahl des Zeitpunktes der Zugabe der Konditionierungsstoffe ist nach dem geringsten ökologischen Gesichtspunkt getroffen worden. Nach dem Ausleeren aus dem Konverteraggregat setzt die Abkühlung der Schlacke ein. Daher hat diese zu diesem Zeitpunkt im Prozess bis zur Erstarrung die höchste verbleibende Energie. Die als latente Wärme eingebrachte Energie wird für das Lösen der Zusatzstoffe in der Schlacke verwendet.

Die Beschreibung des Konverterprozesses in Kapitel 2.2.2 auf Seite 23 endet mit dem Aufblasen des Sauerstoffes. Im Anschluss daran wird das Gefäß gekippt, eine Temperaturmessung und Probenentnahme des Rohstahls erfolgt, bevor dieser in eine bereit gestellte Oxygenstahlpfanne abgestochen wird. Durch ein System aus Kameras und elektromagnetischen Spulen wird das Schiebersystem so gesteuert, dass kein Schlackenmitlauf in die Stahlpfanne gerät. Nach dem Schwenken auf die andere Seite wird die Schlacke über die Kontermündung in den sogenannten Schlackenkübel geleert. Im Zuge der Versuchsreihen wurde der Schlackenkübel im leeren Zustand, mit Schlacke befüllt und nach der Behandlung gewogen. Dieses Wiegen erfolgte über die eingebaute Waage in den Schlackentransportern, die sicherstellen soll, dass das zulässige Transportgewicht der Fahrzeuge nicht überschritten wird. Das Wiegen der Schlacke hatte den Zweck festzustellen, welche Menge an Einblasmaterial der Schlacke zuzugeben ist, um die angestrebten Gewichtsprozente zu erreichen.

In diesem Gefäß, das insgesamt 30 m³ fasst, erfolgt die Konditionierung der Konverterschlacke. Über eine Injektionsanlage, die in **Abbildung 24 (I)** dargestellt ist, wird das Material in die flüssige Schlacke eingeblasen.



Abbildung 24: Verwendete Injektionsanlage (I) und Blick in den Behandlungskübel (II)

Der mit unbehandelter Konverterschlacke gefüllte Kübel wurde in die Ausgangsposition für die Behandlung über eine schienengebundene Fähre gefahren. Zu diesem Zeitpunkt konnte beim Ausleeren aus dem Konverter eine erste Sichtkontrolle erfolgen, ob die Schlacke eine ausreichende Viskosität aufweist. Falls ersichtlich wurde, dass die Schlacke eine zu hohe Viskosität zeigt, musste der Versuch im Vorfeld bereits abgebrochen werden. Eine zu hohe Zähigkeit der Schlacke ließ auf einen zu hohen CaO-Gehalt oder zu niedrige Temperatur der Schlacke schließen, wodurch die Durchmischung während der Injektion nicht sichergestellt war. Ebenfalls hätte das Einblasmaterial unter Umständen keine Reaktion mit den Schlackenbestandteilen eingehen können, da ein frühzeitiger Erstarrungsprozess startend mit der Deckelbildung einsetzte. In der Ausgangsposition der Versuche wurde der Füllstand der Konverterschlacke im Kübel überprüft. Bei einem zu geringen Füllstand hätte die Injektionslanze nicht tief genug in die Schlacke eindringen können oder das Material wäre lediglich auf der Oberfläche verteilt worden. Zwischen Konverterbühne und Schlackenbadspiegel im Kübel lagen etwa 6 m.

In Abbildung 24 (II) ist der Blick von der Konverterbühne in 8 m Höhe an der Tauchlanze vorbei in den Schlackenkübel vor der Behandlung gezeigt. Durch diese

Öffnung in der Ofenbühne wird die Tauchlanze ins Bad eingelassen. In Abhängigkeit des Badspiegels wird hierbei nach Möglichkeit eine Referenzprobe (Stangenprobe) genommen und eine Temperaturmessung vorgenommen. Ausgehend von dem vorher festgestellten Schlackengewicht wird die einzublasende Menge des Konditionierungsmittels eingestellt. Nachdem die vorgesehene Menge eingeblasen wurde, wird die zweite Stangenprobe genommen, eine Temperaturmessung durchgeführt und vor dem Abtransport der Schlacke diese nochmal gewogen. In **Abbildung 25** ist das Verkippen einer konditionierten Schlacke (I) in das mit Brammenabschnitten vorbereitete Schlackenbeet dargestellt (II). Dieses wird im folgenden auch Brammenbett genannt. Dies dient der Unterscheidung, da Schlacke in ihren Beeten sonst nur auf dem Boden erstarrt.



Abbildung 25: Verkippen von behandelter Schlacke (I) in das Versuchsbeet (II)

Das Wiegen der Schlacke im Nachhinein gilt der Sicherstellung, dass die Zielmenge an Konditionierungsmittel vollständig eingebracht wurde. Sobald die Tauchlanze aus der Schmelze gehoben wurde, erfolgte eine Kontrolle, ob eine weitere Nutzung möglich ist, oder ein Wechsel dieser durchzuführen ist. Die aus dem Beet und Kübel gezogenen Schlackenproben wurden im Nachhinein durch XRD- und RFA-Messungen untersucht.

Als Trägergas für das Einblasmaterial wurde Druckluft verwendet. Ein sauerstoffreicheres Gemisch würde dem System eine höhere Energiemenge bereitstellen, jedoch ist der damit einhergehende Materialverbrauch der Tauchlanze damit nicht vereinbar.

Bei der Auswahl des zu injizierenden Materials waren die Zusammensetzung, der Glühverlust, die Restfeuchte und das Kornband zu berücksichtigende Faktoren. Die

Restfeuchte bezeichnet hierbei das kristallin gebundene H₂O. Dieses kann bei der Behandlung der Schmelze gelöst werden und damit die ungewollte Reaktion einer Wasserverdampfung auslösen. In dieser Versuchsreihe wurde darauf geachtet, dass der Gehalt des H₂O bei unter 2,0 % lag. Der Glühverlust eines Materials wirkt sich beeinträchtigend auf das Ausbringen aus. Neben dieser Problematik wirkt sich die Rauchentwicklung negativ auf die Visualität aus. Phonolith zeigte auf Grund des Alkaligehaltes ein starkes Abbrandverhalten mit Rauchentwicklung. Dies trat sowohl bei der Injektion als auch beim Verkippen der konditionierten Schlacke auf. Die Auswahl des Kornbandes erfolgt auf Basis der Rahmenvorgaben der Injektionsanlage. Eine zu feine Körnung des Materials kann die Anlage verstopfen, wobei eine Körnung von mehr als 3 mm nicht mehr transportiert werden kann.

Die Versuchsmatrix von ausgewählten Stichproben ist in **Tabelle 9** aufgetragen. Die angegebenen Gewichtsprozente sind abhängig von der gewogenen Schlackenmasse. Eine Temperaturmessung galt der Kontrolle des Prozesses, um eine potentielle Überhitzung zu vermeiden. Bei allen drei Injektionsstoffen fiel die Temperatur der Schlacke über die Injektiionsdauer.

Tabelle 9: Matrix ausgewählter Versuche

SiO₂-Träger	V1	V2	V3
Injektionsmenge [Gew.-%]	10,0-12,0	9,0-10,0	7,0-10,0
Förderrate [kg/min]	160-170	150-160	200
Al₂O₃-Träger	V1	V2	V3
Injektionsmenge [Gew.-%]	11,0-13,0	10,0-12,0	10,0
Förderrate [kg/min]	130	125-130	145
Phonolith	V1	V2	V3
Injektionsmenge [Gew.-%]	10,0	10,0	10,0
Förderrate [kg/min]	130	130	130

4.4.1. Versuche zur Temperaturmessung an Konverterschlacken

Die exakte Prozessführung während der Schlackenkonditionierung basiert auf unterschiedlichen Faktoren. Wie oben beschrieben, spielen dabei die Ausgangsschlackenzusammensetzung, die Einsatzmaterialien und deren Parameter wie Feuchte eine Rolle. Damit die Reaktionen ablaufen können, wurde der Zeitpunkt der Konditionierung so gewählt, dass die LDS die höchste Energie aufweist. Für die Umsetzung der Zusatzstoffe muss zuerst die Energie vorhanden sein, diese aufschmelzen zu können. Im laufenden Betrieb eines Stahlwerks werden im Regelfall die Stahlbadtemperaturen beim Abstich gemessen, da diese für den weiteren, sekundärmetallurgischen Prozess benötigt werden. Eine Temperaturmessung der LDS wird hierbei nicht vorgenommen. Im Zuge der Versuche wurden zwei Messarten getestet, um ein Verständnis über die LDS-Temperatur zu gewinnen. Zu Beginn wurde eine Pyrometermessung getestet, da der Abstand zur Oberfläche des LDS-Bades rund 6 m misst. Als zweite Messmethode wurde eine Kontaktmessung mit Thermoelement gewählt. In **Abbildung 26** sind diese gezeigt.

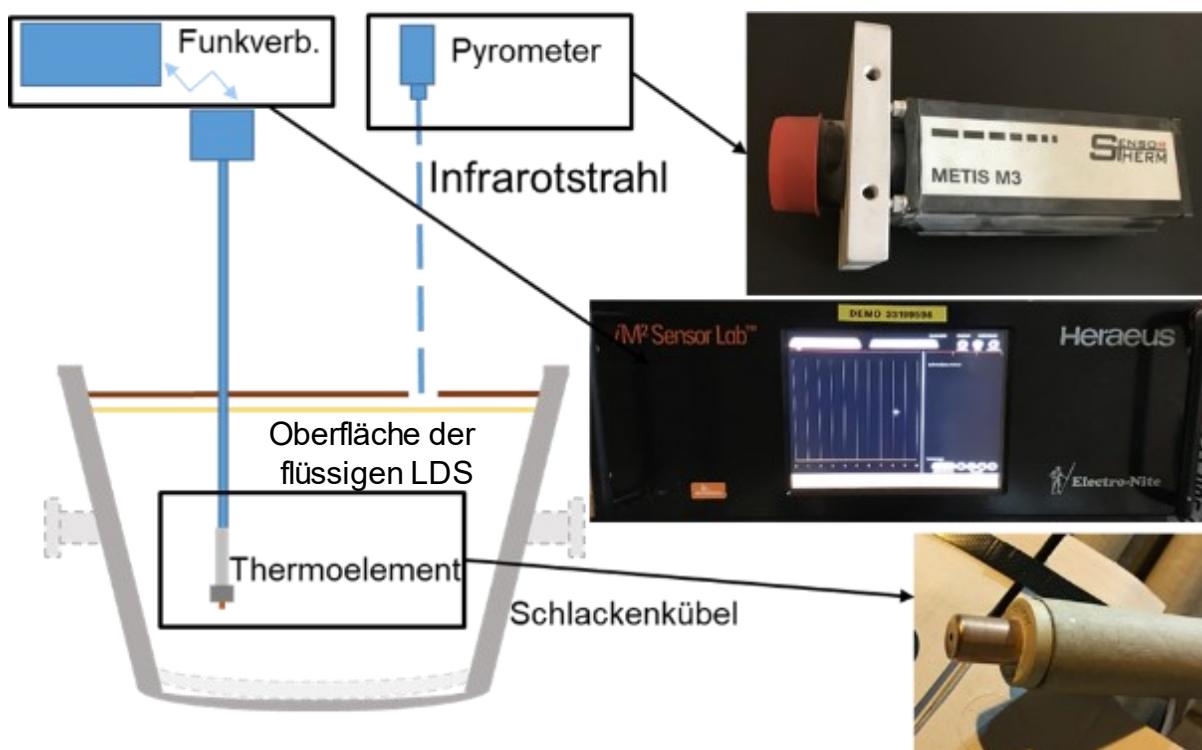


Abbildung 26: Pyrometer und Thermoelement für LDS-Temperaturmessungen

In einer ersten Versuchsreihe wurden optische Temperaturmessungen getestet. Hierfür wurde ein zwei Kanal-Pyrometer oberhalb der Schmelze, auf gleicher Höhe wie

die Einblasanlage installiert. Die Messungen führten zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis. Für eine erfolgreiche optische Messung ist es erforderlich, dass sich zwischen Messpunkt und Linse keine störenden Faktoren befinden. Sobald die LDS in den Kübel entleert wird, bildet sich eine erstarrte Oberfläche an der Grenzfläche zur umgebenden Atmosphäre. Das Pyrometer misst hierbei die Temperatur der erstarrten Oberfläche. Die Temperatur lag hierbei bei etwa 1150 °C, was dem Solidusfeld einer unbehandelten LDS entspricht. Sobald der Prozess der Konditionierung startet und die erstarrte Schicht aufbricht, kommt es zu einer Staubentwicklung, die ein kontinuierliches Messen verhindert.

Für die Kontaktmessung wurde eine Thermoelementmessung gewählt. Bei einer kurzen Wartezeit zwischen Ausleeren in den Schlackenkübel und Start der Messung ist die erstarrte Schicht der LDS noch dünn genug, dass diese durchstoßen werden kann. Die Spitze des Thermoelements wurde abweichend von den eingesetzten Messsonden der Stahlbadmessungen durch eine Kappe aus Cu ersetzt. Diese konnte in der flüssigen Schlacke aufschmelzen und eine Messung aufgezeichnet werden.

5. Ausgangssituation der Konverterschlacke

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Schlackenanalysen präsentiert, wie sie vor einer Konditionierung vorlagen. Dieser Abschnitt ist dem eigentlichen Ergebniskapitel vorgelagert. Dies ist darin begründet, dass vor einer Evaluierung der Versuchsansätze die Ausgangslage analysiert werden muss, um einen Rahmen für die Erkenntnisse zu schaffen. Die Untersuchungen waren nicht Teil der ursprünglichen Arbeitspakete, erwiesen sich aber während des Stadiums der Versuchsplanung als essentiell.

5.1. Chemismus der Konverterschlacken

Die im Konverterprozess entstandene Schlacke wird nach jedem Prozessende beprobt und auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht. **Abbildung 27** zeigt die Lage der untersuchten Konverterschlacken im System $\text{CaO}'\text{-FeO}_n'\text{-SiO}_2'$ [193].

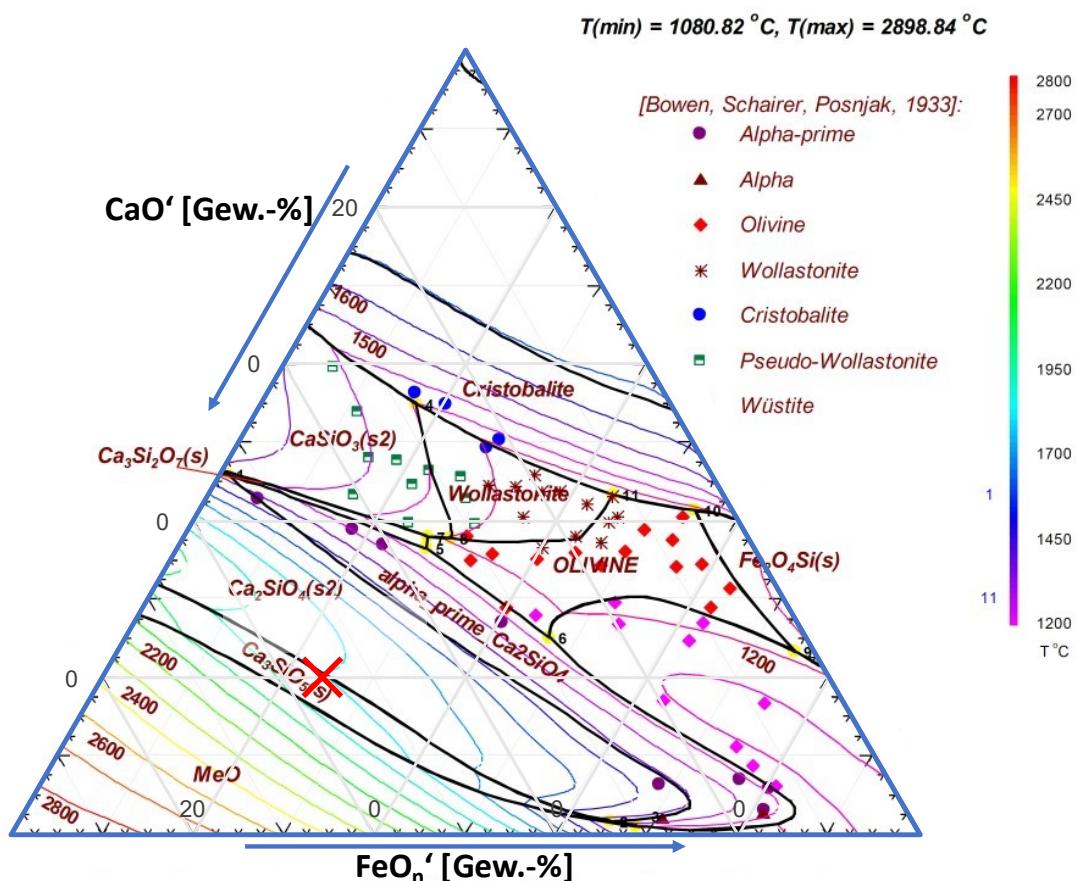


Abbildung 27: Konverterschlacke im System $\text{CaO}'\text{-FeO}_n'\text{-SiO}_2'$ nach [193]

Auf Basis des pseudoternären Phasendiagramms wurden die Werte für CaO', FeOn' und SiO₂' eingetragen und auf diese normiert. Die Ecke des CaO' besteht aus den Werten von CaO und MgO. Die FeOn'-Ecke setzt sich aus FeO, Fe₂O₃, Fe_{met.} und MnO zusammen. Unter SiO₂' wurden die Werte von SiO₂, Al₂O₃, P₂O₅, V₂O₅ und V₂O₃ zusammengefasst. Das rote Kreuz markiert die Lage der untersuchten Konverterschlacken der Salzgitter Flachstahl GmbH, wie sie aus dem Konverterprozess gezogen werden.

Im Anschluss an den Blasprozess wird eine Temperaturmessung durchgeführt und eine Stahlprobe gezogen wird, taucht zusätzlich eine Stahlstange in die oben aufschwimmende Schlackenschicht ein. Hierdurch wird eine Stangenprobe gezogen, da die flüssige Schlacke auf Grund des Temperaturunterschiedes an der Stahlstange gefriert. Die erstarrte Schlacke wird außerhalb des Konverters abgeschlagen und nach einer mechanischen Zerkleinerung zu einer vollautomatischen Röntgenfluoreszenzanalyse geschickt. Hier wird die Probe auf ihre chemische Zusammensetzung geprüft.

Die Zusammensetzung der mit dem roten Kreuz markierten Schlacke wurde aus dem gewichteten Mittelwert von 6.621 Schlackenuntersuchungen berechnet. Die Lage der Konverterschlacke liegt nahezu exakt auf der Grenzlinie zwischen den Phasenfeldern des C₃S- und C₂S- Gebietes. Auf Grund dessen, dass die Vanadiumwerte unterhalb der Ein-Prozent-Marke liegen, wurden V₂O₅ und V₂O₃ unter SiO₂' zusammengefasst und nicht getrennt aufgezeigt. Es kann argumentiert werden, dass V₂O₃ als Teil der FeOn'-Werte zu betrachten ist. Eine Aufteilung hätte die Lage innerhalb des Phasendiagrammes nicht verändert, da das Gleichgewicht der Oxidationszustände des Vanadiums eher auf der Seite des V⁵⁺ liegt.

In Abbildung 28 wurde das gleiche Phasendiagramm wie in Abbildung 27 aus CaO' , FeOn' und SiO_2' als Basis gewählt [193]. In diesem ist der Mittelwert der untersuchten Konverterschlacken im internationalen Vergleich zu sehen.

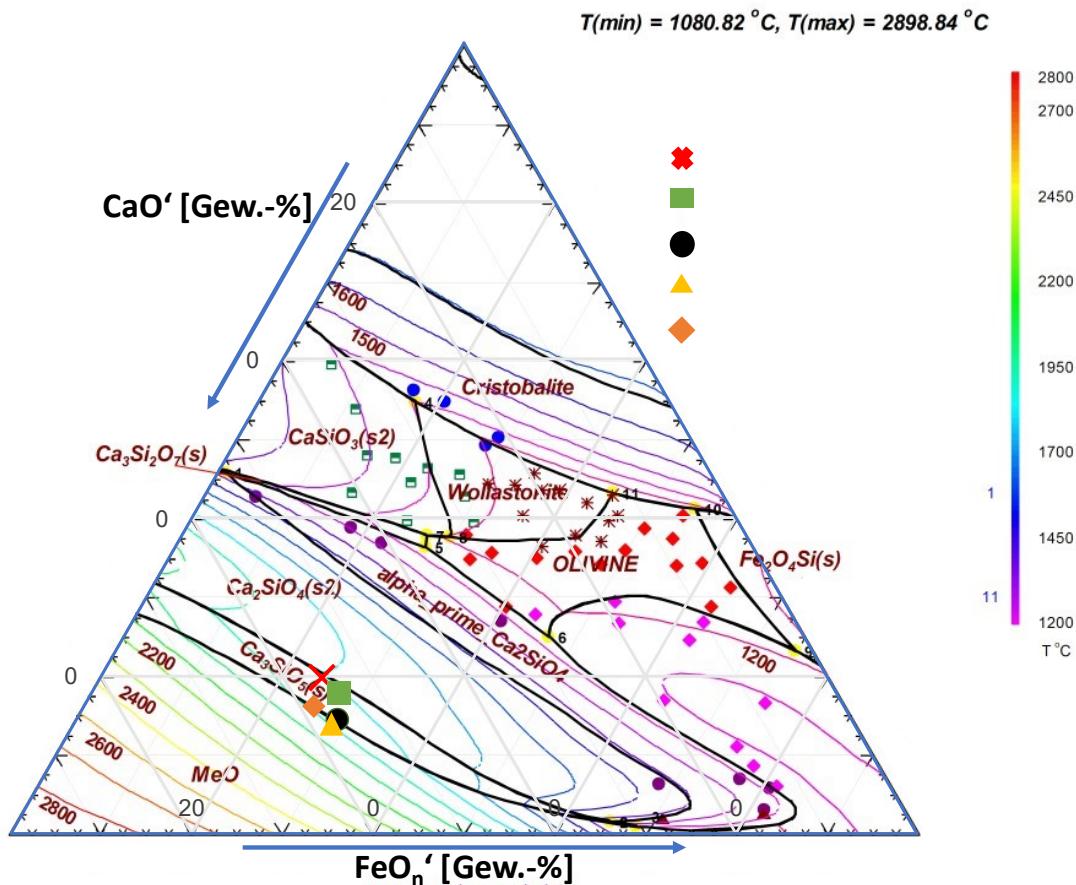


Abbildung 28: Pseudoternäres Phasendiagramm $\text{CaO}'\text{-}\text{FeOn}'\text{-}\text{SiO}_2'$ mit verschiedenen Konverterschlacken nach Guo et al. [28, 193–198]

Die Referenzpunkte wurden aus Guo et al. [28] entnommen. Die Zusammensetzung dieser Vergleichsschlacken ist in **Tabelle 10** aufgetragen. [28, 194–198]

Tabelle 10: LDS-Zusammensetzungen im internationalen Vergleich nach Guo et al. [28]

Land	CaO	SiO_2	FeOn	MgO	MnO	P_2O_5	Al_2O_3	S
Japan [195]	45,8	11,0	17,4	6,5	5,3	1,7	1,9	0,06
Brasilien [196]	45,2	12,2	18,8	5,5	7,1	-	0,8	0,07
Schweden [197]	45,0	11,1	23,9	9,6	3,1	0,23	1,9	-
Frankreich [198]	47,71	13,25	24,36	6,37	2,64	1,47	3,04	-

5.1.1. Konverterschlackenweg

Als Schlackenweg wird die chemische Veränderung der Zusammensetzung einer Schlacke über den Prozessverlauf bezeichnet. In Abbildung 29 sind links (I) theoretische Schlackenpfade von LD-Schlacken aufgetragen [199–203]. Das Ziel der metallurgischen Schlackenarbeit ist eine reaktionsfähige Schlacke, welche die Nebenelemente der Schmelze stabil abbinden kann. Ebenfalls soll eine Rückreduktion von Elementen wie beispielsweise Phosphor unterbunden werden. Je nach gewählter Abstichtemperatur des Stahlbades kann die Schlacke auch eine Isolation vor Wärmeverlusten der Stahlschmelze im Konvertergefäß bieten. Im Reaktionsraum des Konverters kann außerdem durch eine korrekte Schlackenfahrweise ein Schutz der feuerfesten Ausmauerung erzielt werden [87, 204]. Hierfür ist die frühzeitige Bildung einer basischen Schlacke von Vorteil. Dies kann durch eine schnelle Kalkauflösung sichergestellt werden, um die Basizität einer möglichen Konverteranfangsschlacke zu erhöhen. Das rechte Bild (II) zeigt den von Basu et al. [201, 205] aufgenommenen Schlackenweg. Dieser startet ungefähr in der Mitte des Phasendiagramms, worauf im späteren Teil dieses Unterkapitels näher eingegangen wird.

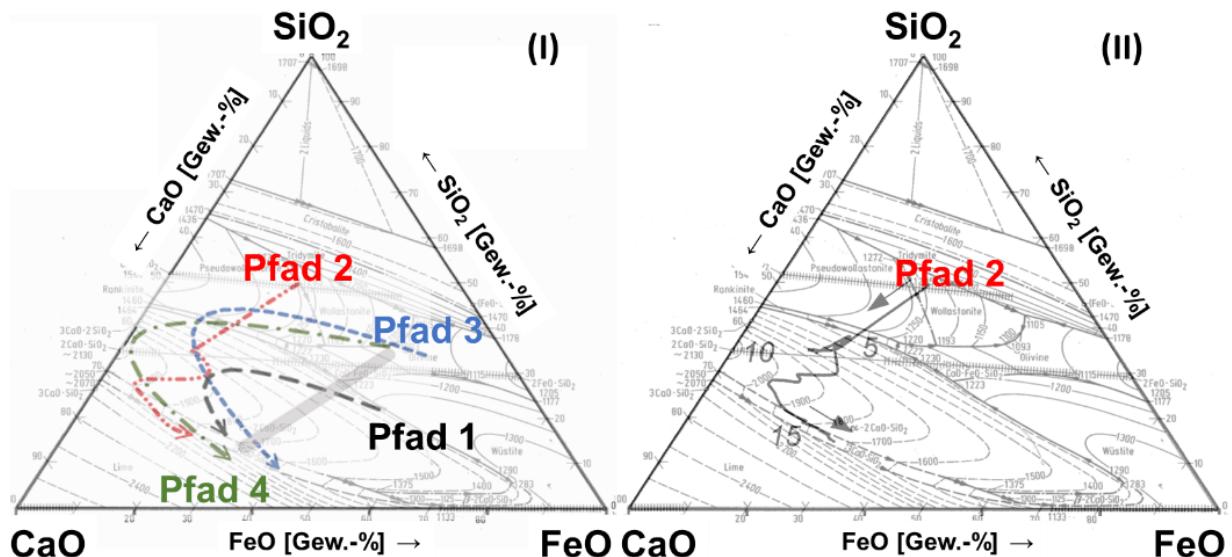


Abbildung 29: Beispielhafte Schlackenpfade von LD-Schlacken links (I) in Diao [199] (Pfad 1: [200] Pfad 2: [201], Pfad 3: [202] und Pfad 4: [203]) und rechts (II) nach Basu et al. [201, 205]

Der theoretische Startpunkt einer LDS liegt an der rechten Kante FeO-SiO₂ des pseudoternären Diagramms CaO-FeO-SiO₂. An der Grenzfläche der Roheisenschmelze zur Umgebungsatmosphäre ist der Sauerstoffpartialdruck mit rund 0,21 atm ausreichend hoch, um sowohl Fe als auch Si zu oxidieren. Hierdurch kann

aus FeO und SiO₂ ein niedrigschmelzendes Eutektikum im Phasengebiet des Fayalits erreicht werden. In **Abbildung 30** ist das Phasendiagramm FeO-SiO₂ abgebildet, welches die binäre Mischung aus FeO und SiO₂ (rechte Kante des Phasendiagramms in Abbildung 29) zeigt. In diesem sind die niedrigschmelzenden fayalitischen Eisensilikatphasen zu erkennen [206].

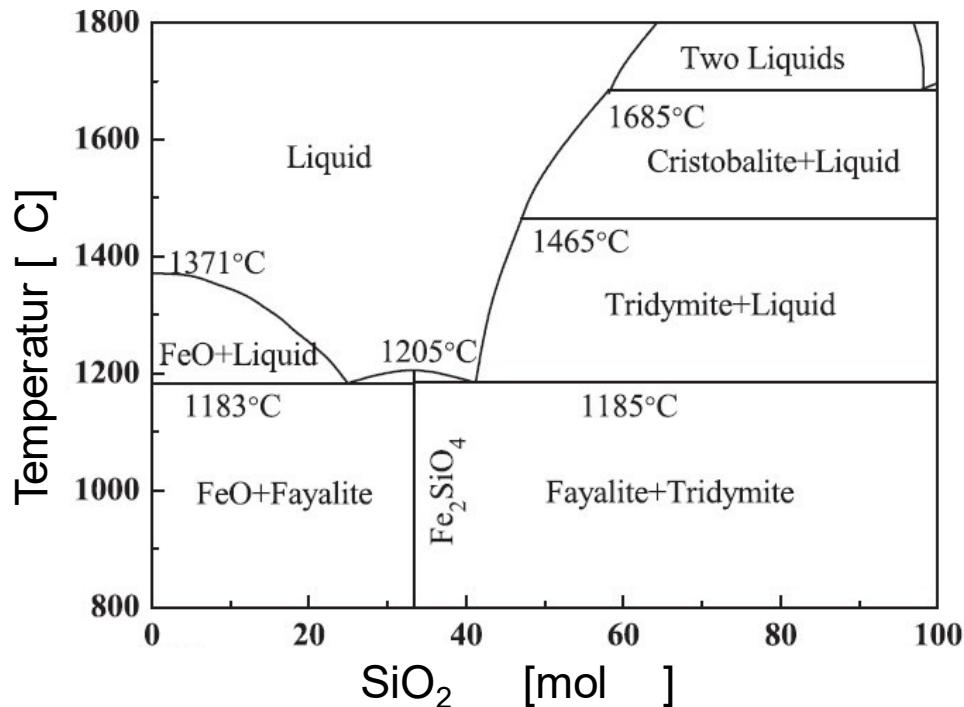


Abbildung 30: Binäres Phasendiagramm FeO-SiO₂ nach [206]

In der Anfangsphase einer Blasperiode im Konverter wird CaO in stückiger Form als Branntkalk hinzugegeben. Die nun ablaufenden Reaktionen im Aggregat, wie in **Kapitel 2.2** auf Seite 18 näher beschrieben, haben zur Folge, dass sich aus der sauren Anfangsschlacke in der Kombination mit dem auflösenden Kalk eine höhere Basizität der Schlacke einstellt.

Der von Basu et al. [201] gemessene Schlackenweg, wie er in Abbildung 29 rechts dargestellt ist, liegt den betrachteten Konverterschlacken der SZFG näher. Dies erklärt sich aus der Tatsache, dass im Vorfeld des Konverterprozesses eine Roheisenentschwefelung durchgeführt wird. Zur Entschwefelung werden Stoffe wie CaO, CaC₂ beziehungsweise Mg tief in die Roheisenschmelze eingeblasen. Diese steigen auf Grund des Dichteunterschiedes zur Oberfläche der Schmelze auf und binden sich auf ihrem Weg an die Oberfläche mit Schwefel. Im Anschluss an den Prozess wird die entstandene Schlacke mechanisch von der Schmelzoberfläche abgeschöpft. Die entschwefelte Schmelze kann mit CaO abgedeckt werden. Die

Temperatur der nun vor der Atmosphäre geschützten Roheisenschmelze sinkt weniger stark ab als die einer Schmelze ohne Abdeckung. Durch den umgebenden Sauerstoffpartialdruck ist davon auszugehen, dass es dennoch zu Reaktionen an der Oberfläche der Schmelze kommt. Es bildet sich die Anfangsschlacke des Konverterprozesses, die sich primär aus Eisensilikaten zusammensetzt. In Verbindung mit Kalk können sich zusätzlich Kalksilikate und -ferrite bilden sowie reiner Kalk in nicht gebundener Form vorliegen. Diese Emulsion aus Anfangsschlacke und Roheisen wird nun via Kran aus der Pfanne über die Konvertermündung in das Aggregat chargiert.

Vor dem Start des Sauerstoffaufblasens werden, wie oben beschrieben, Schrott und weiterer Kalk zugegeben. Der Oxidationsprozess der Nebenelemente der Eisenschmelze setzt abhängig vom Sauerstoffpartialdruck ein. In Relation zum Konverterprozess oxidieren in den unterschiedlichen Blasperioden unterschiedliche Elemente. Die Oxidationsreaktionen in Abhängigkeit zu den einzelnen Reaktionszonen und Blasperioden wurden im Kapitel 2.2 auf Seite 18 präsentiert.

Die Roheisenschmelze wird von Beginn an Eisensilikate durch den Einfluss des Atmosphärensauerstoffs bilden, womit der Startpunkt der Schlacke an der Linie des binären Gemisches aus FeO-SiO₂ des Phasendiagramms liegt. Am Ende des Konverterprozesses sollte idealerweise der gesamte Kalk in der Schlacke gelöst worden sein. Es kann jedoch vorkommen, dass Kalkkörner sich nicht vollständig auflösen. In **Abbildung 31** ist eine Photographie eines solchen Korns abgebildet.

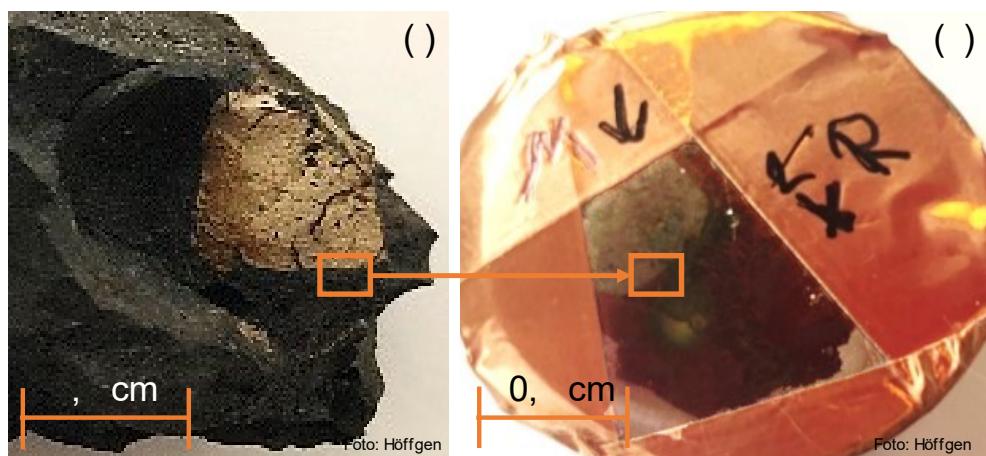


Abbildung 31: Aufnahme eines unaufgelösten CaO-Korns in LDS (I) mit eingezeichnetem Bereich in der eingebetteten REM/EDX-Probe (II)

Bei der gängigen Betrachtungsweise, dass der Kalk Schlackenbildner und Hauptkomponente der Konverterschlacke ist, steht die Auflösung des Kalks am

Anfang. Dies geschieht über die Bildung von Schichten um ein Kalkstück. In der Literatur finden sich zur Auflösung eines Kalkkorns verschiedene Theorien. Eine dieser ist das *Shrinking-Core-Model*, die in **Abbildung 32** neben der REM-EDX-Aufnahme des Kalkkorns aus Abbildung 31 (II) dargestellt ist.

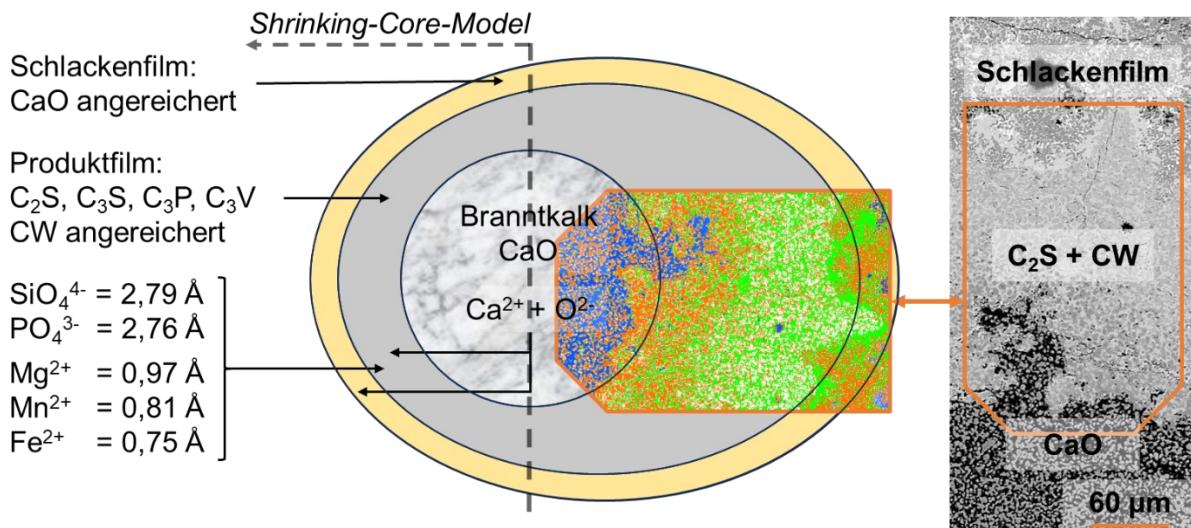


Abbildung 32: Auflösungsmechanismus eines Kalkstückes nach dem *Shrinking-Core-Model* [207, 208] und eine REM-Aufnahme eines auflösenden Kalkkorns mit eingezeichneten Schichten nach dem Modell

Wie in der schematischen Abbildung auf der linken Seite zu erkennen ist, bilden die Ionen und Anionen um das Kalkkorn eine Produktschicht, die von der Schlackenschicht eingeschlossen wird. Die im Radius kleineren, freien Ionen wie Fe²⁺ (0,75 Å), Mn²⁺ (0,81 Å), Mg²⁺ (0,97 Å) sind schneller im Vergleich zu den größeren Anionenkomplexen PO₄³⁻ (2,76 Å) oder SiO₄⁴⁻ (2,79 Å) [47]. Im rechten Teil der Abbildung gehen diese Produktschichten auch aus der EDX-Untersuchung einer REM-Aufnahme hervor.

Durch die Auflösung des Kalks wird die Anfangsphase der Konverterschlackenbildung bestimmt. Der Übergang der Blasanfangsphase zur Hauptentkohlungsphase ist erreicht, wenn das gelöste Si des Roheisens oxidiert und durch den aufgelösten Kalk zu den bekannten Schlackenphasen gebunden wurde. Durch die Wechselwirkung mit Kalk, Eisenoxid und Siliziumoxid kann die geeignete Viskosität der Schlacke eingestellt werden. Durch eine veränderte Zusammensetzung des eingesetzten Kalks, wie beispielsweise dem Zusetzen von Eisenoxiden, kann eine schnellere Kalkauflösung und damit eine raschere Schlackenbildung erfolgen, wie in der Literatur gezeigt wurde [209].

Der zu diesem Zeitpunkt oxidierende Kohlenstoff der Schmelze wird im Unterschied zum SiO₂ nicht in flüssiger Form, sondern gasförmig als {CO} aus der Schmelze gelöst. Die aufsteigenden Gasblasen bewirken ein Schäumen der Schlacke. Das Volumen steigt stark an und die Morphologie der Konverterschlacke ist zu diesem Zeitpunkt eine Emulsion aus reduzierenden Fe-Tröpfchen, CO-Blasen und den Oxiden.

5.1.2. Sauerstoffpartialdruck einer unbehandelten Schlacke

Der Sauerstoffpartialdruck hängt von unterschiedlichen Faktoren ab, wie beispielsweise dem Sauerstoffgehalt der Stahlschmelze und der vorherrschenden Temperatur. Eine Möglichkeit der Berechnung ist die Betrachtung des FeO-Gleichgewichts zwischen Stahl- und Schlackenschmelze. Eine weitere ist die Betrachtung der Ionenbrüche nach Frohberg [210].

An 222 Schmelzen von zwei der drei Konvertern der SZFG wurde eine Sauerstoffpartialdruckmessung durchgeführt. Nach Abschluss des Blasvorgangs wurde neben der Probenentnahme und Temperaturmessung eine Ce/ox-Messung durchgeführt. Der Mittelwert aus diesen Messungen betrug 881,8 ppm gelösten Sauerstoffs in der Stahlschmelze. Die mittlere Abstichtemperatur dieser Schmelzen lag bei 1692,2 °C. Basierend auf diesen Daten kann nun auf den Sauerstoffpartialdruck der flüssigen Schlacken geschlossen werden, die zu diesem Zeitpunkt im Gleichgewicht mit den Stahlschmelzen stehend angenommen werden können. Für die Schlacke ergibt sich eine mittlere FeO-Aktivität von 0,30, während die durchschnittliche Fe₂O₃-Aktivität bei 0,005 lag.

5.2. Mineralogie der Konverterschlacken

Nachdem der Rohstahl aus dem Konverter abgestochen wurde, wird die im Gefäß verbleibende LD-Schlacke über die Mündung aus dem Konverter gekippt. Die Schlacke fließt in den dafür vorgesehenen Schlackenkübel, der sich unterhalb des Aggregats befindet. Durch diesen Kübel kann die Schlacke mit Hilfe eines dafür vorgesehenen Fahrzeugs in die Schlackenbeete transportiert werden und erstarren.

Die Menge der anfallenden Schlacke kann über den zugegebenen und in der Probe gemessenen Kalk über einen Dreisatz kalkuliert werden. Diese Methode hilft dabei, ein vorliegendes Schlackengewicht abzuschätzen. Falls sich vor dem Konverterprozess noch eine Restschlackenmenge, beispielsweise von Schutzmaßnahmen der Konverterausmauerung, dem *Splashen*, im Konverter befand, kann die tatsächliche Schlackenmenge von der Kalkulation abweichen.

5.2.1. Thermochemische Berechnungen

Der Temperaturverlust der flüssigen Schlacke setzt mit dem Ausleeren aus dem Konvertergefäß ein und der Erstarrungsprozess beginnt mit dem Unterschreiten der Liquidustemperatur. In **Abbildung 33** ist das Ergebnis einer Simulation dieses Prozesses abgebildet. [211]

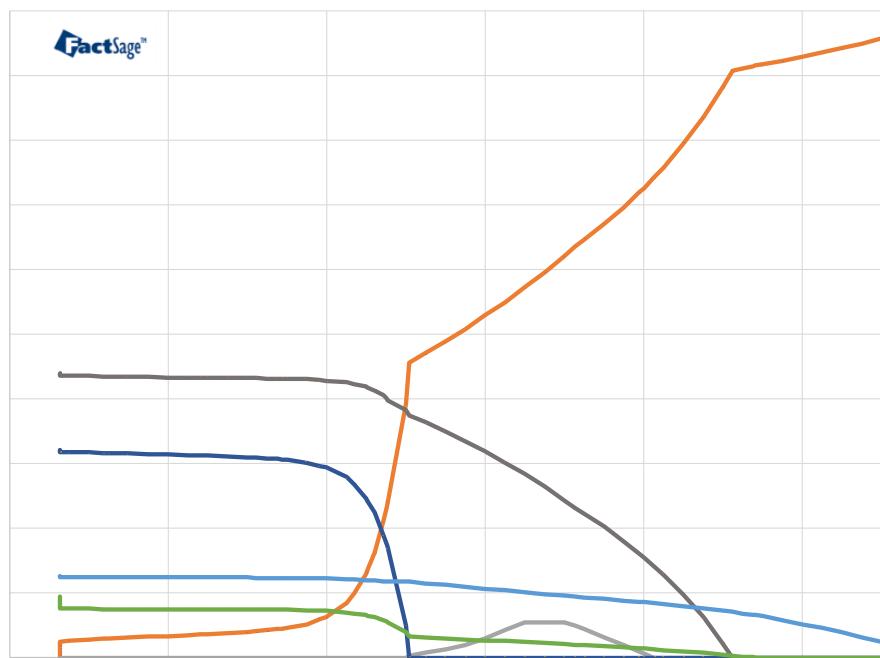


Abbildung 33: Scheil-Erstarrung einer LDS mit *FactSage* simuliert [211]

Die Erstarrung wurde mit der Software *FactSage* durchgeführt. Für den Abkühlungsprozess wurde eine Scheil-Gulliver Erstarrung gewählt. Nach mehreren Simulationsdurchläufen und einem Literaturvergleich brachte die Form der Erstarrungsberechnung Ergebnisse, die näher an den gemessenen Werten lagen als eine Gleichgewichtserstarrung.

Die orangene Kurve zeigt den flüssigen Anteil der Schmelze. Bei einer angenommenen Schlackentemperatur von rund 1650 °C ist die LDS nahezu vollständig flüssig. Auf Grund des verwendeten Kalksatzes konnte CaO nicht vollständig umgesetzt werden. Das Erscheinungsbild einer frisch abgestochenen Schlacke ist für das Auge vollkommen flüssig.

Neben der vorhandenen Freikalkphase CaO_{frei} bildet sich als erste ausfallende Phase die Dikalziumsilikatphase (C_2S). Der Schmelzpunkt dieser Phase liegt bei rund 1500 °C. Die Erstarrungsgeschwindigkeit steigt durch das Auftreten einer ersten festen Phase sprunghaft an.

Bei rund 1400 °C kann Trikalziumsilikat (C_3S) aus der Schmelze ausfallen. Da diese Phase jedoch bei dem vorliegenden Sauerstoffpartialdruck und der im Vergleich zur Hochofenschlacke langsamen Abkühlungsgeschwindigkeit instabil ist, beginnt die C_3S -Phase bei etwa 1280 °C zu zerfallen. Die theoretischen Zerfallsprodukte können C_2S und CaO_{frei} sein. Die Simulation legt nahe, dass ein Anstieg in der Bildung von C_2S nach einem vollständigen Zerfall der C_3S -Phase zu erkennen ist, jedoch tritt anstelle des Freikalks nun ein Kalziumferrit auf.

Die untersuchten Schlackenproben ähnelten dabei den Vergleichsproben. Ein Unterschied lag im höheren Kalkgehalt der Proben. Dieser sorgt einerseits für eine sichere Abbindung des Phosphors der Konverterschlacke, andererseits kann dieser ungebunden als Freikalk in der LD-Schlacke vorliegen und bei Kontakt mit Wasser quellen. Der Siliziumgehalt wird durch den Prozess des Hochofens eingestellt und durch den oxidierenden Prozess des Konverters bis zur Gleichgewichtsverteilung als SiO_2 in der Schlacke gebunden. Der Eisengehalt spiegelt, wie in Kapitel 5.1.2 auf Seite 81 näher erläutert, den Oxidationsgrad der Schlacke wider. Es ist anzumerken, dass ein gewisser Prozentsatz an Eisenoxid erwünscht ist, da hierdurch eine geeignete Viskosität für den Prozess eingestellt werden kann. Ein zu hoher Gehalt stellt eine Gefahr für die basische Ausmauerung eines Konverters dar, während ein zu geringer Wert eine zähflüssige Schlacke zur Folge hat, die eine notwendige

Schlackenarbeit im Aggregat hindert. Die Nebenelemente der Schmelze wie P, V, Mn, Ti *et cetera* werden durch die chemische Reduktion im Hochofen aus dem Erz wie das Eisen gelöst und anschließend in der Schmelze transportiert. Im Laufe des Konverterprozesses werden diese Elemente aufoxidiert und zum größten Teil in der erstarrenden Schlacke gebunden.

5.2.2. Mineralogie einer erstarrten Konverterschlacke

In **Abbildung 34** ist die Aufnahme einer unbehandelten LD-Schlacke abgebildet. Zu sehen ist eine Probe, die aus dem Schlackenbeet geborgen und nicht klassiert wurde [118].



Abbildung 34: Aufnahme einer exemplarischen, inhomogenen Konverterschlacke [118]

Da eine erstarrende Schlacke unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten unterliegt, können die hinterher natürlich zerfallenden Einzelteile unterschiedliche Größen und Formen annehmen. In der Aufnahme kann ebenfalls die Inhomogenität eines solchen beispielhaften Schlackenstückes erkannt werden.

Das inhomogene Aussehen einer Schlacke ist auf dieser Aufnahme bereits zu erkennen. Dies hängt ebenfalls mit dem Erstarrungsphänomen zusammen, da die vorliegenden Phasen wie in Abbildung 34 in Abhängigkeit zur Erstarrungsgeschwindigkeit gebildet werden. So kann bei einer forcierten Abkühlung ein höherer amorpher Anteil eingestellt werden.

Die aus dem Schlackenbeet und Brammenbett gezogenen Schlackenproben wurden durch eine XRD- und REM/EDX-Analyse untersucht. Der Großteil des Phasenbestandes lag bei unbehandelten wie behandelten Schlacken im Bereich des Dikalziumsilikats. Hier wurden Werte zwischen 40,0 bis 65,0 Gew.-% gemessen. Dies kann auch aus den Ergebnissen der beispielhaften XRD-Untersuchung abgelesen werden, die in **Abbildung 35** zu sehen ist.

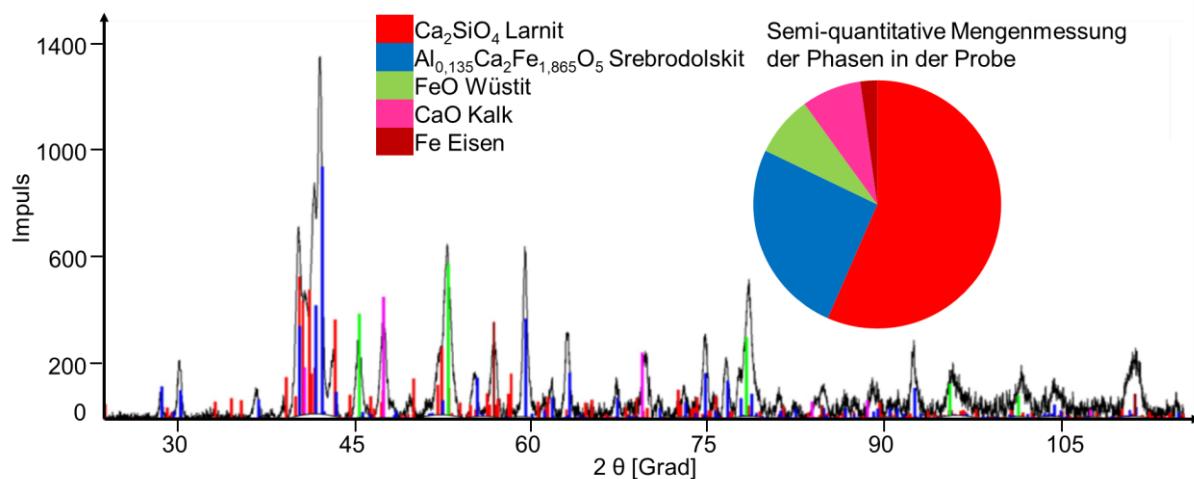


Abbildung 35: XRD-Untersuchung einer unbehandelten Konverterschlacke

5.3. Einbau von Nebenelementen in die Schlackenmatrix

Die oxidierende Atmosphäre des Konverterprozesses hat zur Folge, dass Elemente mit geringeren Werten der freien Enthalpie verbrennen können. Ein intensiv untersuchtes Element ist hierbei Phosphor, der in der Stahlmatrix als schädigendes Element wahrgenommen wird. Eine Ausnahme hiervon bilden die Automatenstähle, bei denen die verspätende Wirkung des Phosphors vorteilhaft auf die Zerspanbarkeit wirkt. Da im Anschluss an den Konverterprozess bis zum Vergießen des Stahls keine ähnlich hohen Sauerstoffpartialdrücke in der Schmelze erreicht werden, ist es imperativ, den Phosphor in diesem Prozessschritt stabil abzubinden. Saalfeld [212] stellt an synthetischen, PO₄-haltigen C₂S-Kristallen fest, dass Si⁴⁺ diadoch mit P⁵⁺ ersetzt wurde.

In Abbildung 36 ist eine REM-Aufnahme mit *Element-Mapping* gezeigt. Aus dieser Darstellung geht hervor, dass der Einbau des P in den kalksilikatischen Phasen erfolgt. Weitere Elemente wie Mg und Mn liegen gemeinsam mit Eisen als Magnesiowüstitphase vor.

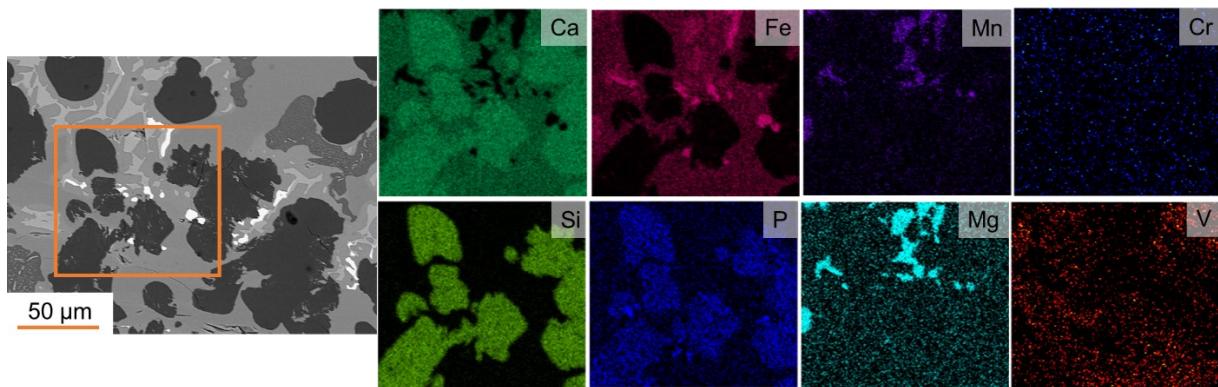


Abbildung 36: REM-Aufnahme mit *Element-Mapping* einer Konverterschlacke

Neben schädlichen Elementen wie dem Phosphor werden auch Elemente wie Cr und Mo aus der Schmelze oxidiert. Molybdän konnte in der oben abgebildeten Aufnahme nicht nachgewiesen werden und konnte auch in anderen Aufnahmen nur schwer nachgewiesen werden. Falls Mo gemessen wurde, dann konnte es in C₂S-Phasen festgestellt werden. Cr scheint in der oberen Abbildung fein verteilt vorzuliegen. Aus Punktanalysen von REM-Aufnahmen mit EDX ging hervor, dass Cr in geringen Mengen in der C₂S-Phase und überwiegend in den C₂F abgebunden wird.

5.3.1. Einbau des Vanadiums in die Schlackenmatrix

Das Element Vanadium konnte in den vorliegenden Konverterschlacken mit Werten zwischen 0,3 bis 0,8 Gew.-% gemessen werden. Der Oxidationszustand des Vanadiums in der Schlackenschmelze hängt dabei vom Sauerstoffpotential der Stahlschmelze ab.

Die Stabilisierung des Elements Vanadium als Ziel der LDS-Konditionierung setzt die Kenntnis über das Einbauverhalten in LD-Schlacken voraus. Dieser Umstand hängt mit dem Auslaugungsverhalten zusammen, welches abhängig von der Mineralogie ist, die durch die metallurgischen Randbedingungen bestimmt wird. Um dem Folge zu leisten, wurde die LDS von der SZFG auf den Einbau des fraglichen Elements mittels REM-Aufnahmen mit EDX-Analyse und *Element-Mapping* untersucht. Im Folgenden sollen die Ergebnisse dieser Untersuchungen vorgestellt und diskutiert werden. Im späteren Kapitel der Diskussion werden diese Ergebnisse vorausgesetzt und im

Hinblick auf die Konditionierung weiterführend betrachtet. In **Abbildung 37** ist ein idiomorpher C₂S-Kristall zu sehen. In diesem liegt V mit rund 2 Gew.-% neben P als Nebenelemente vor. Dieser Kristall wird von einer Wüsttitphase mit Mn am linken Bildrand und einer kalziumaluminatferritischen Phase umgeben. Ti wurde in den kalziumaluminatferritischen Kristall bei der Erstarrung eingebaut.

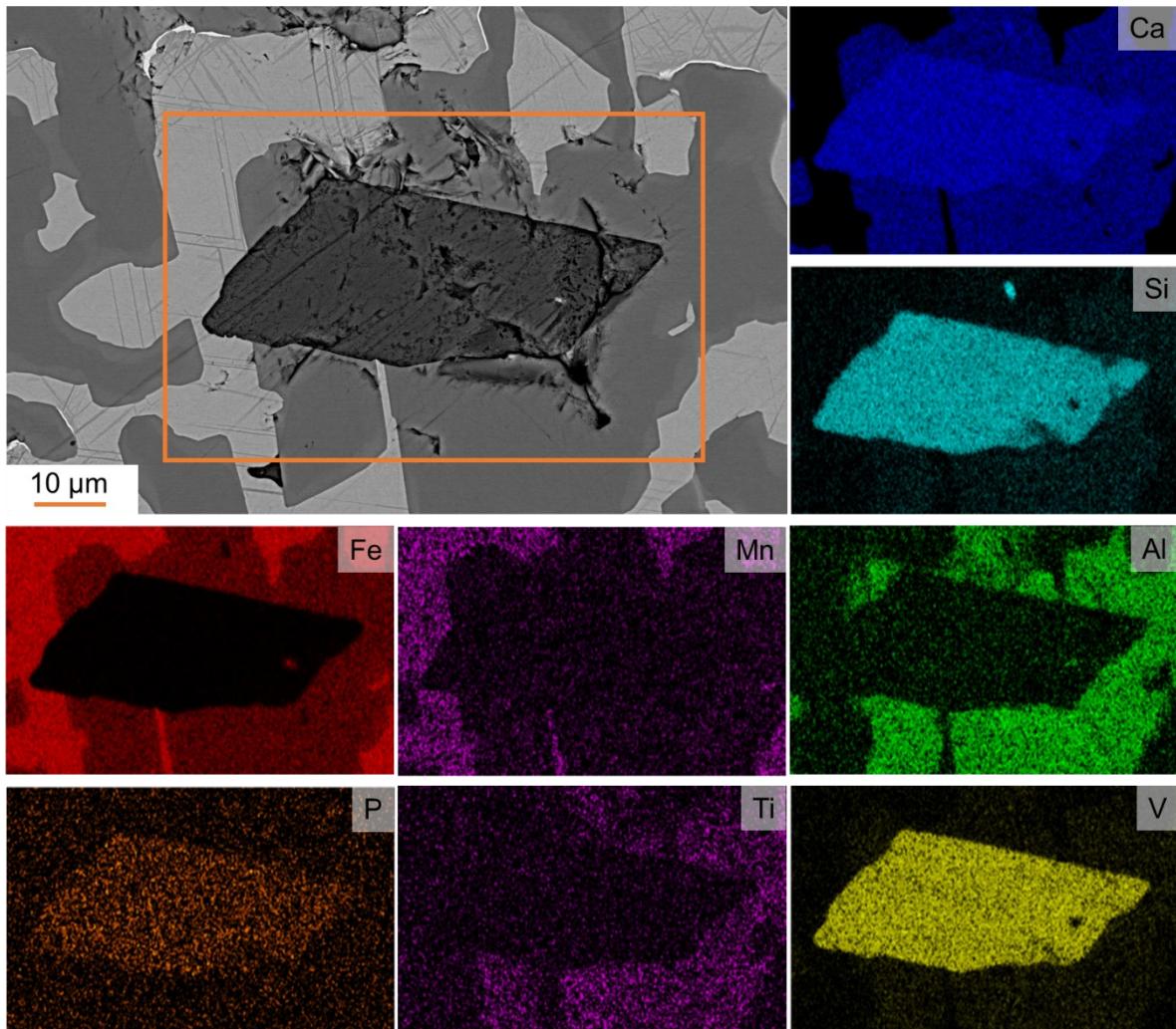


Abbildung 37: REM-Aufnahme mit *Element-Mapping* eines idiomorphen C₂S-Kristalls einer Konverterschlacke

Ein weiterer V-einbauender Kristall konnte als C₂F, Srebrodolskit, identifiziert werden. In dieser kalkferritischen Phase wurde V mit etwa 1,3 Gew.-% gemessen.

In dieser Phase, deren Einheitszelle in **Abbildung 38** dargestellt ist und mit dem Programm *Vesta* erstellt wurde, konnte auch Al und stellenweise Ti sowie Cr gefunden werden. Im C₂F-Gitter kann V³⁺ ähnlich wie Al³⁺ die Plätze des Fe³⁺ einnehmen, ohne, dass die Gitterenergie, wie in Kapitel 2.3.3 Seite 34 beschrieben, zu stark verändert wird. Im Gegensatz dazu konnte in den Wüstitphasen kein V festgestellt werden.

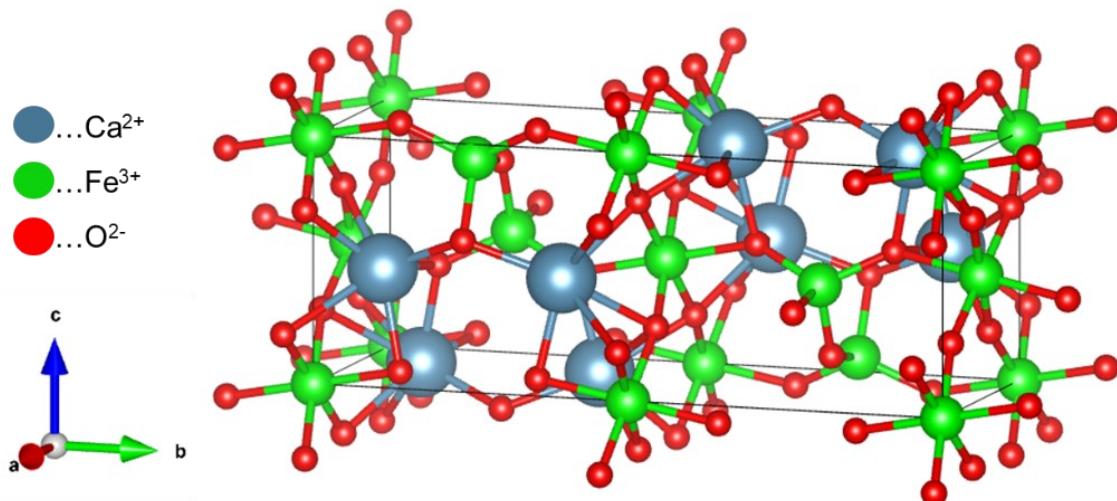


Abbildung 38: Einheitszelle des Srebrodolskit (C₂F)

5.4. Auswaschungsverhalten der Konverterschlacken

Die Elution aus Mineralen erfolgt durch die Lösung von Ionen in wässriger Umgebung, wie in Kapitel 2.4 auf Seite 39 erläutert wurde. Eine Untersuchung für den Einsatz von Schlacken als Ersatzbaustoff nach EBV in der Bundesrepublik Deutschland erfolgt durch den Säulen- oder Schütteltest. [4] Bei Konverterschlacke sind frei vorliegende Kalziumionen die ersten lösenden Bestandteile. Durch einen hohen Freikalkanteil wird die wässrige Lösung gepuffert. Die Leitfähigkeit der Lösung steigt an, während Spurenelemente nicht detektiert werden. Die Untersuchung von Haldenmaterial, bei dem eine natürliche Karbonatisierung der Schlacke stattgefunden hat, liefert einen Vergleichswert, an dem der Erfolg einer Konditionierung gemessen werden kann.

In Abbildung 39 sind die V- und Ca-Elution nach Stewart et al. [145] sowie Hobson et al. [3] und der SZFG Konverterschlacke aufgetragen.

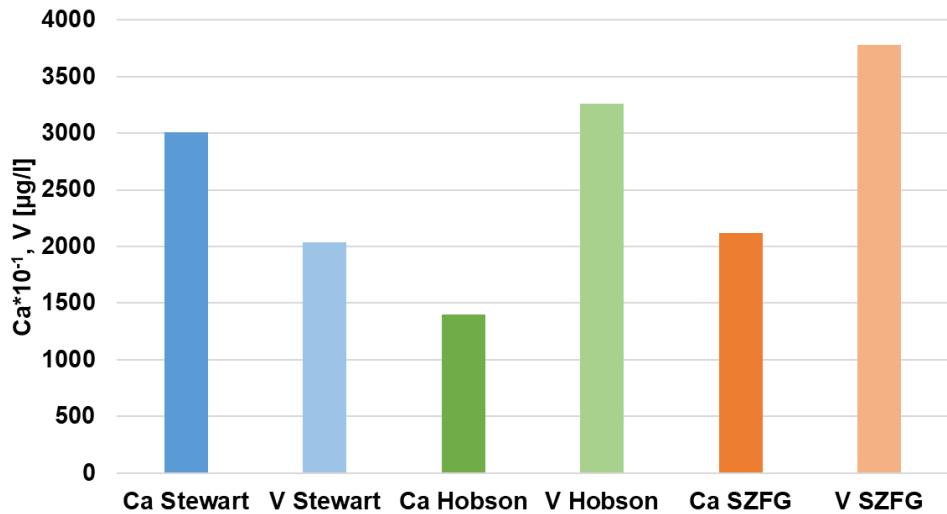


Abbildung 39: Ca- und V-Elutionsergebnisse von Haldenuntersuchungen nach Stewart et al. [145], Hobson et al. [3] und der SZFG-Deponie

Alle drei Datensätze stammen von Proben, die einer Deponie entnommen wurden. Hier setzte bereits eine natürliche Alterung ein, wodurch potentieller Freikalkgehalt die Lösung nicht mehr puffert. Sowohl die Datensätze von Stewart et al. [145] sowie Hobson et al. [3] wurden über 60 Tage hinweg ausgewaschen. Als Ergebnisse der Untersuchungen stellten die Wissenschaftler fest, dass die V-Elution in Abhängigkeit zum pH-Wert steht, der durch die gelösten Anteile des Ca gesteuert wird. Durch höhere Ca-Werte liegen die Werte der Leitfähigkeit ebenfalls höher.

6. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Versuche vorgestellt. Die Unterkapitel sind nach Simulationswerkzeugen und Versuchsaggregaten unterteilt.

6.1. Thermodynamische und thermochemische Simulationen

In diesem Unterkapitel werden die Ergebnisse der zwei Simulationstypen präsentiert und diskutiert. Die Idee war eine Möglichkeit zu finden, wie eine Aussage über die chemischen und mineralogischen Eigenschaften der Konverterschlacken im Vorfeld des Konverterprozesses treffen zu können.

Für die Kalkulation der Schlackenoxide wurde eine numerische Simulation des Konverterprozesses im Programm Matlab® formuliert. Diese gibt eine kinetische Abschätzung über den Elementabbrand und die Oxidationsprodukte einer Stahl- und Schlackenschmelze. Darüber hinaus wurde eine Kalkulation der wichtigsten Schlackenphasen implementiert, die bei einer gleichgewichtsnahen Erstarrung auftreten würden.

Als zweites Simulationswerkzeug wurde die Software FactSage der Firma GTT genutzt. Dieses Werkzeug kommt in den thermodynamischen Berechnungen von Schlacken seit Jahrzehnten zum Einsatz und ist anerkannt. Mithilfe dieser Software konnte basierend auf den Oxidgehalten, beispielsweise den mittels RF-Analyse ermittelten Werten, die thermodynamisch stabilsten und damit wahrscheinlichsten Schlackenkomplexe berechnet werden.

6.1.1. Simulationsaufbau der Konvertersimulation in C++

Die Simulation des Konverterprozesses durch den Abbrandverlauf der Elemente und damit der Schlackenbildung wurde im Programm Matlab in der Programmiersprache C++ geschrieben. Als Grundstein für den Berechnungsansatz wurde die von Prof. Frohberg [46] beschriebene Vorgehensweise herangezogen. Darauf basierend wurde zusätzlich die Arbeit von Schöne [213] betrachtet. In dieser wurde eine umfassende Simulation und Validierung eines Konvertermodells vorgestellt.

In Abbildung 40 ist der vereinfachte Simulationsablaufplan (I) aufgetragen. Dieser ist an dem von Prof. Frohberg [46] vorgeschlagenem Ablauf angelehnt, der im linken Teilbild (II) zu sehen ist.

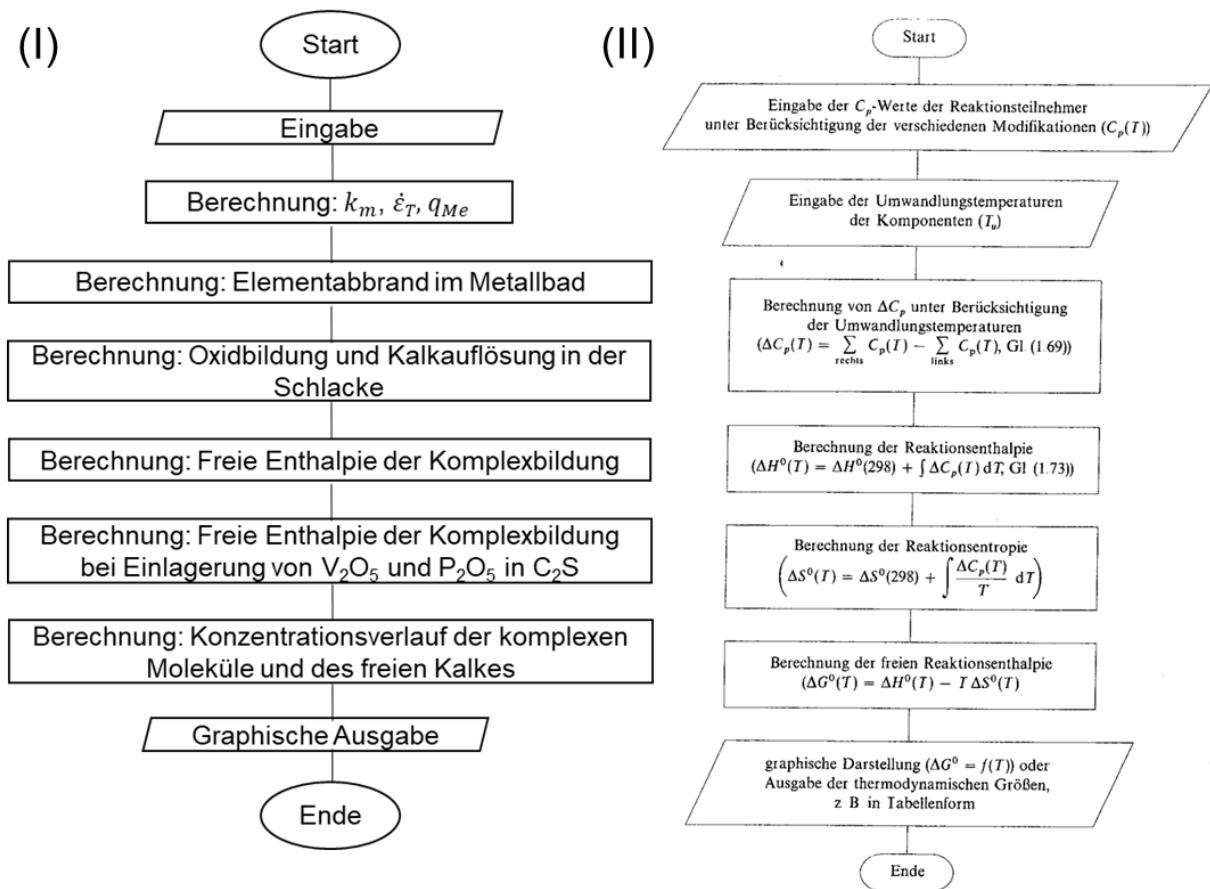


Abbildung 40: Aufbau der Konverter und Schlackensimulation anhand eines vereinfachten Ablaufschemas nach Frohberg [46]

Der Simulationsablaufplan kann grob in vier Unterkategorien von Berechnungen aufgeteilt werden:

- Abbrandverlauf der Elemente
 - o p_{O₂} als zeitbestimmender Schritt
- Oxidbildung
 - o p_{O₂} als zeitbestimmender Schritt
- Berechnung der thermodynamischen Kennwerte
- Komplexbildung in der Konverterschlacke
 - o Verfügbares CaO als zeitbestimmender Schritt

6.1.2. Ergebnisse der Simulation in C++

Hier werden vier repräsentative Simulationsergebnisse präsentiert, die als erste bis vierte Schmelze bezeichnet sind und teilweise veröffentlicht sind [214]. Zusätzlich sind simulierte Daten gezeigt, deren Ergebnisse jene der vier Schmelzen ergänzen. Für diese wurde zur besseren Unterscheidung ein alternatives Design gewählt. Die x-Achse zeigt die Blaszeit in Minuten, welche die Elementwerte der y-Achse in Gewichtsprozent ins Verhältnis zum Prozessablauf stellt. In **Abbildung 41** sind die berechneten Elementkonzentrationen nach diesem Muster präsentiert.

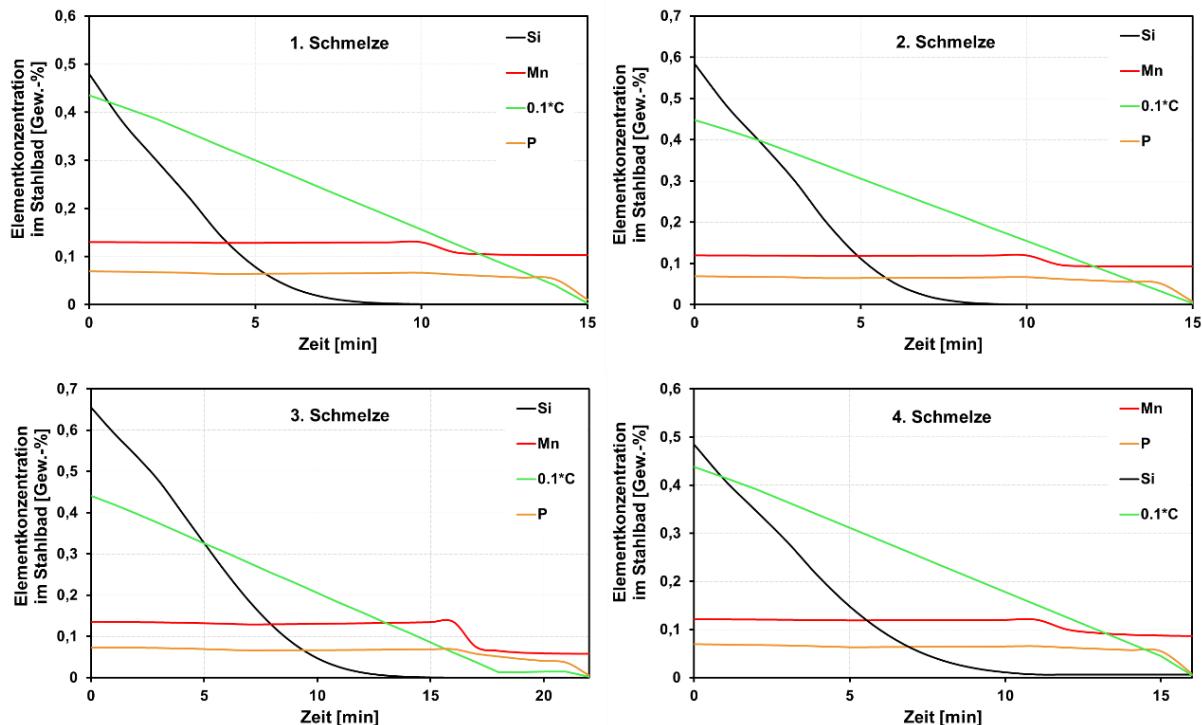


Abbildung 41: Simulierte Elementkonzentration in vier untersuchten Stahlschmelzen
Es ist zu erkennen, dass Silizium das erste Element ist, dessen Gehalte im Metallbad abnehmen. Der Oxidationsgrad von Si (dSi/dt) weist mit Start des Sauerstoffaufblasens die maximale, negative Steigung auf und ist in dieser Abbildung in Schwarz dargestellt. Dies kann in den Schmelzen 1, 2 und 4 beobachtet werden. In der dritten Schmelze nimmt die Si-Oxidation im Verlauf des Blasprozesses zunächst schwächer und ab der vierten Minute stärker zu. Es ist zu erwähnen, dass der Siliziumabbrand in diesen Darstellungen nicht mit den zu erwartenden übereinstimmt.

Die Abnahme des Kohlenstoffs aus dem Stahlbad ist in Hellgrün eingezeichnet. Der C-Gehalt nimmt von Beginn an stark ab, bis der Zielkohlenstoffgehalt erreicht wurde.

In Beige und Rot sind die Nebenelemente P und Mn dargestellt. Nach etwa 75 % der Blaszeit tritt der Manganbuckel auf, wie bei der dritten Schmelze deutlich zu erkennen ist. Der P-Gehalt nimmt kontinuierlich ab und zeigt in den letzten Minuten des Blasvorgangs die deutlichste Oxidation.

In **Abbildung 42** ist eine weitere Schmelze mit alternativen Eingabedaten aufgetragen. Hier zeigen der Si- und C-Gehalt des simulierten Stahlbades einen Verlauf, wie dieser aus der Literatur bekannt ist. Ebenso ist in der Abbildung die Vanadiumoxidation in orangenen Punkten eingezeichnet. Der größte Oxidationsgrad des V wird etwa drei Minuten nach der Si-Oxidation erreicht und hält bis zwei Drittel des eingeblasenen Sauerstoffs erreicht sind.

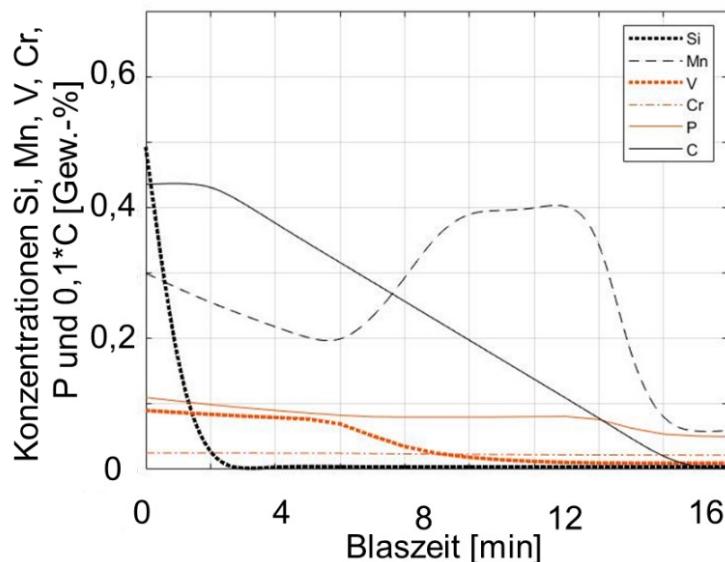


Abbildung 42: Berechnete Elementkonzentration einer Stahlschmelze mit veränderten Simulationsparametern

Nach etwa zwei bis drei Minuten ist Si bis zur Gleichgewichtskonzentration aus der Schmelze entfernt worden. Dies markiert den Zeitpunkt an dem die negative Steigung der Entkohlungsgeschwindigkeit (dC/dt) zunimmt. Die Hauptentkohlungsphase der Schmelze beginnt. Nach fünf Minuten weisen zwei Elemente eine veränderte Oxidationsgeschwindigkeit auf. Bei Vanadium steigt der Abbrand aus der Schmelze, während Mangan zurück ins Metallbad reduziert wird. Phosphor oxidiert von Beginn an aus der Schmelze, erreicht jedoch erst zum Schluss nach etwa 13 Minuten die stärkste Abnahme. Chrom zeigt in der Simulation keine Veränderung.

In Abbildung 43 sind die Simulationsergebnisse der Oxidbildung gezeigt, die sich aus denen in Abbildung 41 ergeben. Wie auch bei den Elementgehalten des Stahlbades, sind die Oxidmengen in [Gew.-%] über den Prozessfortschritt auf der x-Achse in [min] aufgetragen. Der gelb eingefärbte Verlauf des Eisenoxids steigt zu Beginn des Sauerstoffaufblasens stark an und nimmt über den Prozessverlauf ab. Die Schlackenbildung beginnt mit der Auflösungsreaktion von Kalk, wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben. Die schwarze CaO-Kurve kann als Verfügbarkeit des Kalks verstanden werden. Das Maximum wird am Ende des Blasprozesses erreicht. Der zu Anfang stark ansteigende SiO_2 -Gehalt nimmt ab dem ersten Drittel eingeblasenen Sauerstoffs langsam ab.

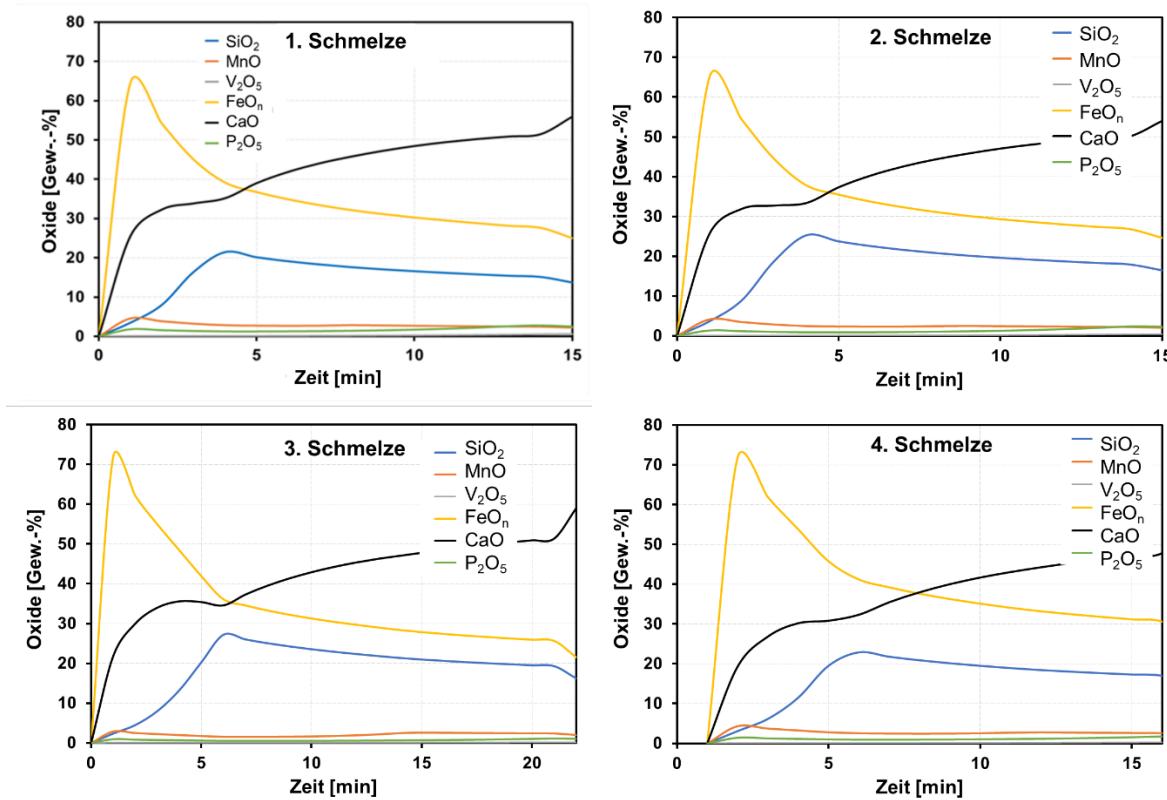


Abbildung 43: Ergebnisse der berechneten Oxide über den Blasverlauf der vier untersuchten Schmelzen

In dieser Anfangszeit zeigt auch der Phosphor zwei Scheitelpunkte in der Bildungskurve. Der P_2O_5 -Gehalt der LDS weist einen weiteren Scheitelpunkt nach elf Minuten auf. Die Schlacke wird zu Prozessbeginn als nahezu vollständige FeO -Schmelze betrachtet. Der Gehalt des Eisenoxids verringert sich im Laufe des Blasprozesses, wobei die Abnahme nach drei Minuten abflacht. Die MnO -Kurve zeigt zu Beginn einen Buckel und bleibt für den Rest des Prozesses fast unverändert. Die

Vanadiumoxide V_2O_3 und V_2O_5 zeigen zu Beginn des Sauerstoffaufblasens einen ähnlichen Verlauf wie MnO , steigen dann aber beide ab Minute sechs an und unterscheiden sich bis zur 13. Minuten nur gering voneinander. Ab da nimmt der Gehalt des fünfwertigen Vanadiums zu, während der des dreiwertigen unverändert bleibt. Ein ähnliches Bild ergibt sich aus den Ergebnissen der zweiten Simulation in Abbildung 42. Die hier berechneten Elementkonzentrationen ergeben eine berechnete Oxidbildung, die in **Abbildung 44** zu sehen ist.

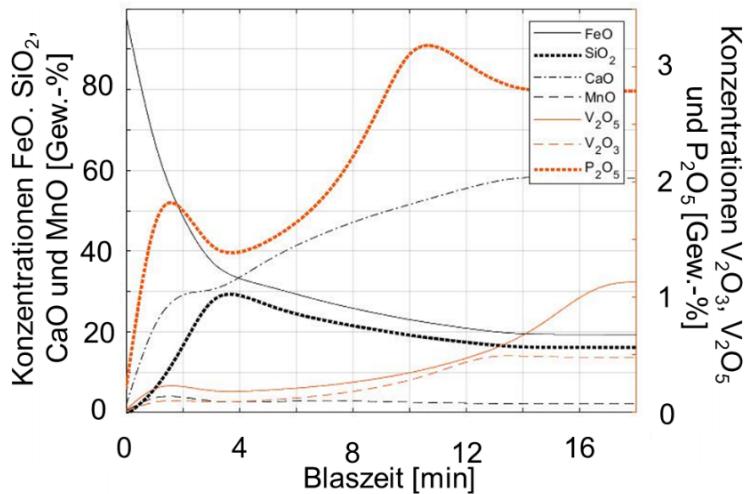


Abbildung 44: Simulierte Oxidbildung in der Schlackenschmelze

In **Abbildung 45** sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der vier untersuchten Schlacken zu den Stahlschmelzen aus Abbildung 41 dargestellt. Die raue Morphologie sowie die Heterogenität der vier gescannten Schlackenproben sind in den Bildern zu erkennen. Alle vier Proben sind nicht in einem gleichgewichtsnahen Zustand erstarrt.

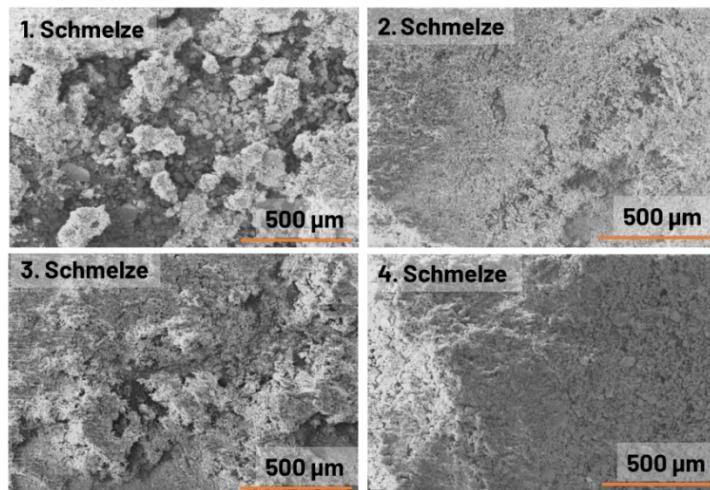


Abbildung 45: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der vier untersuchten Schlacken nach [214]

Die in Abbildung 45 gezeigten Schlacken setzen sich, wie in Kapitel 5.2.2 auf Seite 83 erwähnt aus mineralogischen Komplexen zusammen. Die Oxide, der in Abbildung 43 gezeigten Bildungsverläufe, können bei Erstarrung Komplexe formen. Die Schlacke im Konverterprozess kann als flüssig angesehen werden. Dennoch ist es möglich, aus den thermodynamischen Randbedingungen eine Abschätzung zu den potentiell entstehenden Komplexen und damit auf die mineralogische Zusammensetzung nach der Erstarrung der Schlacke treffen zu können. Das Bildungspotential der infrage kommenden Komplexe ist für die vier betrachteten Schmelzen in **Abbildung 46** aufgetragen. Die y-Achse zeigt den gewichtsmäßigen Anteil eines Komplexes an der Schlacke, falls eine Erstarrung zum angegebenen Prozesszeitpunkt auf der x-Achse erfolgen würde.

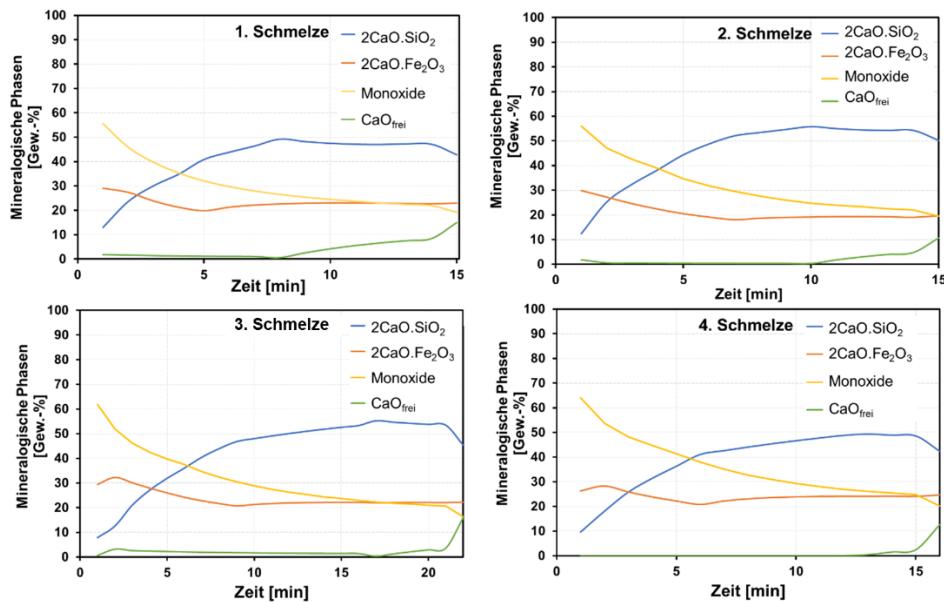


Abbildung 46: Simulationsergebnis der potentiellen Komplexbildung über den Blasverlauf der vier untersuchten Schmelzen nach Erstarrung nach [214]

In dieser Abbildung sind die vier, mineralogischen Hauptbestandteile aufgetragen. Die in blau gehaltene Linie der kalksilikatischen Minerale in Form von Dikalziumsilikat nimmt mit dem verfügbaren (SiO_2) und dem auflösenden Kalk über den Prozess hinweg zu. Die zum Ende auftretende Abnahme des kalksilikatischen Gehaltes korreliert hierbei mit der Zunahme des Freikalkgehaltes. Dieser beschreibt den Anteil an aufgelösten Kalk, der keinen Bindungspartner mehr findet und somit ungebunden vorliegt. Der Monoxidegehalt umfasst jene Minerale, die als Kalzium- und Magnesiowüstit bekannt sind. Durch die Zunahme des Sauerstoffpartialdrucks der

Schlacke über den Prozessverlauf, nimmt der anfangs hohe Gehalt an diesem Monoxid ab, da das vorliegende, zweiwertige Eisenoxid zu Kalziumferrit wandelt.

Die Abstichtemperatur des Stahlbades ist als Einflussfaktor für die nachfolgenden Prozessschritte der Sekundärmetallurgie entscheidend. Die Vorhersage dieser hat ebenso einen Einfluss auf die Zusammensetzung des Stahles, wie [P]- und [N]-Anteile. Die gemessene Abstichtemperatur ist als orangener Punkt an der rechten Seite der Diagramme in **Abbildung 47** eingezeichnet. Die berechnete Temperatur der Schlacke ist als gestrichelte Linie aufgetragen. Am Anfang des Prozesses sinkt die Schlackentemperatur unter die Temperatur des Stahlbades, die durchgezogene Linie.

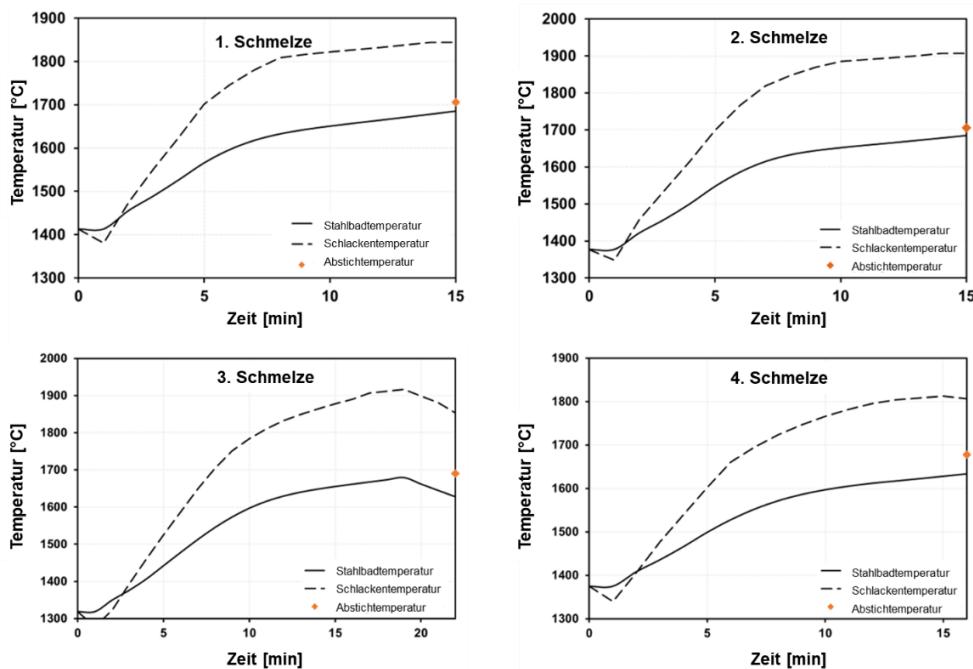


Abbildung 47: Simulierte und gemessene Temperaturen der vier betrachteten Konverterschmelzen nach [214]

In Abbildung 48 ist die simulierte Schlackenmenge zu sehen. Diese weist drei Minuten nach Blasbeginn die stärkste Zunahme auf. Über den Mittelteil flacht diese Zunahme ab, bis nach 14 Minuten ein Plateau erreicht ist und die Zunahme bis zum Blasende nur gering ist.

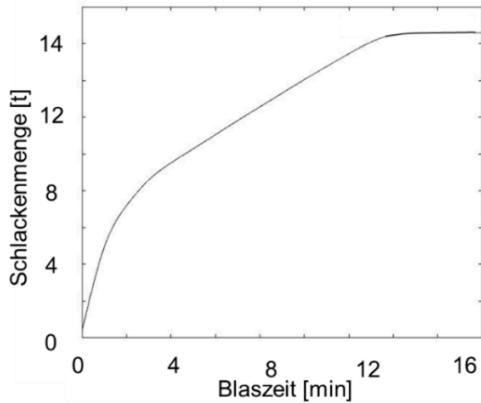


Abbildung 48: Simulierte Schlackenmenge und Temperatur der Stahlschmelze

Die Abschätzung der Bildung von Schlackenkomplexen aus Oxiden wie in Abbildung 44 bei spontaner Erstarrung und ihre Entwicklung hängen von ihrer Enthalpieänderung während des Blasprozesses ab. In Abbildung 49 wird die berechnete freie Enthalpie in Abhängigkeit von der Prozesszeit dargestellt. Die Komplexphase oder Mineral mit der negativsten freien Enthalpie und somit der stabilste Komplex ist C_3P . Diese Phase kann von Anfang an gebildet werden und erreicht zwischen der zehnten und vierzehnten Minute die niedrigsten Werte.

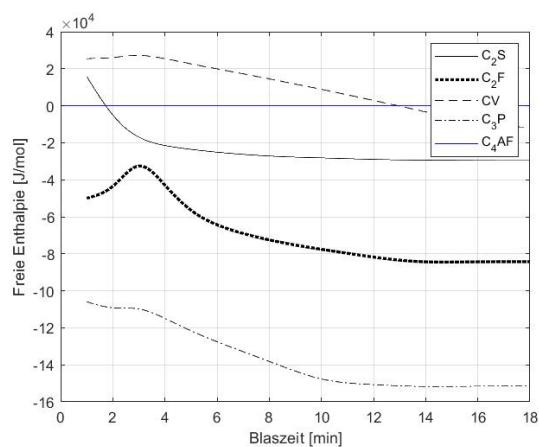


Abbildung 49: Freie Enthalpie der potentiellen Minerale über die Blaszeit

Zu Beginn des Blasprozesses zeigt das Mineral C_2F einen positiven Anstieg der freien Enthalpiewerte. In der dritten Minute erreicht die Kurve ihr Maximum, danach nimmt die Stabilität der Phase wieder zu. Gleichzeitig ändert sich zum selben Zeitpunkt die

Steigung der Kurve von C_2S . Nach einer anfänglich starken negativen Steigung flacht sie etwas ab. Auffällig ist der positive Wert der freien Enthalpie gerade zu Beginn des Blasprozesses positiv, was bedeutet, dass der C_2S -Komplex bei einer Erstarrung noch nicht stabil wäre.

Die Reaktionssequenz wird durch die freie Enthalpie festgelegt. Wie im Kapitel 2.1 beschrieben, wird der Komplex mit dem negativsten Wert der Gibbs-Energie zuerst gebildet, was in der Simulation Eingang findet. Die Berechnung der freien Enthalpie erfolgt pro Minute. Diese Werte werden durch das Programm verglichen und eine Angabe über den Gehalt der möglichen Komplexe kalkuliert.

In **Abbildung 50** sind die feinen Enthalpien des C_2S -Komplexes mit V_2O_5 und P_2O_5 über die Blaszeit aufgetragen. Falls mehr Phosphoroxid als Vanadiumoxid vorliegt, so wird dieses eher im Schlackenkomplex eingebaut. Falls das Verhältnis sich umkehrt, so wird V_2O_5 eher in die Matrix eingegliedert, wie aus dem rechten Diagramm der Abbildung 50 zu entnehmen ist.

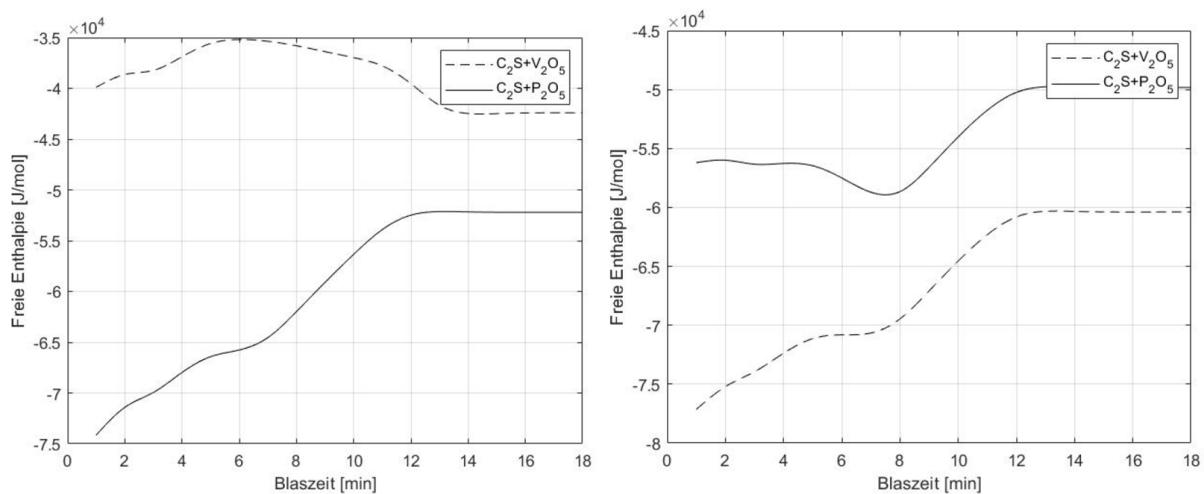


Abbildung 50: Verlauf der freien Enthalpie von $\text{C}_2\text{S}+\text{P}_2\text{O}_5$ und $\text{C}_2\text{S}+\text{V}_2\text{O}_5$ bei 1695 °C und unterschiedlichen Konzentrationen

6.1.3. Diskussion der Konverter- und Schlackensimulation

Das Ziel der Simulation ist eine Vorhersage der zu erwartenden Komplexe einer Konverterschlacke. Als Grundlage der Berechnung wurde die freie Reaktionsenthalpie der Komplexe einer Konverterschlacke gewählt.

6.1.3.1. Oxidation der Elemente im Sauerstoffaufblasprozess

Die Visualisierung des Oxidationsprozesses im Sauerstoffaufblasverfahren werden über den Elementgehalt der Metallschmelze und die Prozesszeit angegeben. In **Abbildung 51** sind die Simulationsergebnisse von Schöne (1) [213], Chigwedu (2) [215] und Jalkanen (3) [56] gezeigt. Im Vergleich zeigen die Ergebnisse dieser und die Ergebnisse in Abbildung 41 auf Seite 91 und Abbildung 42 auf Seite 92 gute Übereinstimmungen im generellen Verlauf der Elemente über die Prozesszeit.

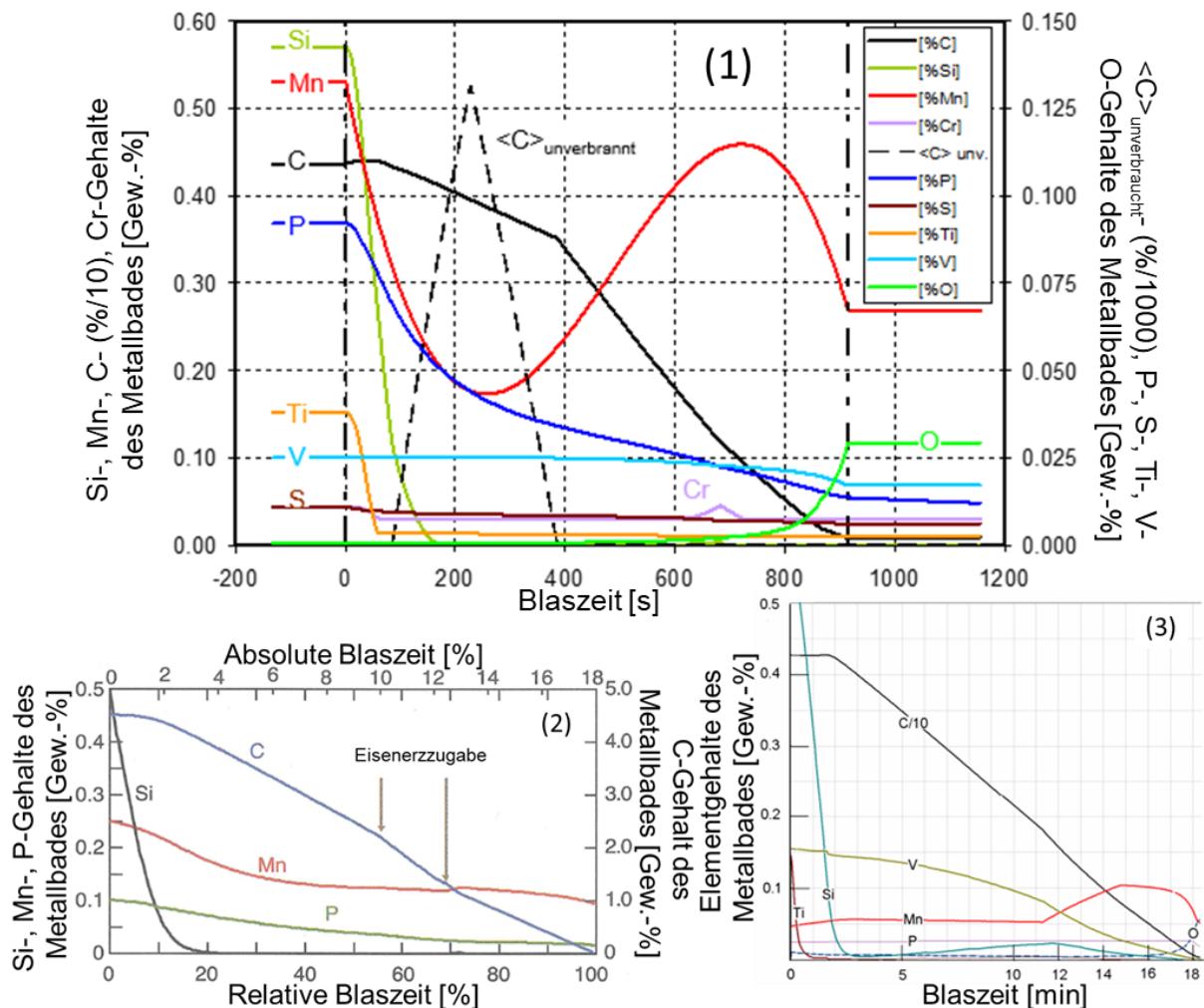


Abbildung 51: Simulationsergebnisse des Elementgehaltes des Metallbades nach Schöne (1) [70], Chigwedu (2) [215] und Jalkanen (3) [33]

Im Gegensatz zu diesen Diagrammen zeigen die Modellrechnungen in Abbildung 41 eine zu langsame Verbrennung des Siliziums. Darüber hinaus verläuft die Abnahme des C-Gehaltes zu Beginn zu steil. Ein langsamerer anfänglicher Verlauf ist in der Literatur bekannt. [213] Dies könnte auf die angenommene Reaktionsfläche zurückzuführen sein. Neben der Badoberfläche spielt auch die spezifische Oberfläche der Fe-Tropfen eine entscheidende Rolle. Dies ist im Fall von Kohlenstoff von

Bedeutung. Die Bildung und Reduktion von Tropfen werden im Modell noch nicht berücksichtigt, ebenso wie das Abgas, über das der Kohlenstoff ausgetragen wird. [216] Der flache Verlauf der Siliziumkurve kann dadurch erklärt werden, dass der Hotspot des Sauerstoffstrahls nicht als Reaktionszone betrachtet wurde. Hier kann Silizium direkt mit dem Sauerstoff reagieren. Daher bietet der VII-Punkt der Annahmen in Kapitel 4.1.1 ein Verbesserungspotenzial für das Modell.

Wie in Abbildung 47 auf Seite 96 zu erkennen ist, haben die Temperaturkurven in diesem Bereich die höchste Steigung. Die nahezu vollständige Si-Oxidation im Blasprozess markiert den Übergang der Anfangsperiode in die Hauptentkohlungsphase. Bei Schöne (1) [213] steigt der Kohlenstoffgehalt der Schmelze kurzfristig an, während er bei Chigwedu (2) [215] und Jalkanen (3) [56] von Beginn an leicht abnimmt oder gleichbleibt. Die Schlackentemperaturen der vier untersuchten Schmelzen zeigten einen ähnlichen Verlauf wie die Temperaturen der Stahlbäder. Zu Beginn des Prozesses fallen die Temperaturen zunächst leicht ab. Zu diesem Zeitpunkt wird Kalk mit Raumtemperatur der Schmelze zugegeben. Darauf folgt der stärkste Anstieg bis zu einem Punkt, der dem des Stahlbads ähnelt. An diesem Punkt ist der Temperaturanstieg nur noch gering, bis die endgültige Temperatur erreicht ist. Es ist auffallend, dass die berechneten Temperaturen der Schlacken etwa 150-200 K oberhalb der gemessenen Abstichtemperaturen lagen. Die Genauigkeit der simulierten zur gemessenen Abstichtemperatur lag durchschnittlich bei 98,5 %. Die höchste Abweichung von 3,1 % trat bei der 3. Schmelze auf. Auffällig ist, dass die Simulation in allen vier Fällen eine tiefere Abstichtemperatur berechnete. Dies ist vermutlich auf das hinterlegte Modell der Schrottauflösung zurückzuführen. Eine Temperaturmessung der Schlacke wurde in dieser Testreihe nicht durchgeführt.

Abbildung 52 zeigt die mittels RFA gemessenen Oxide der Schlacke als blau eingefärbte Balken. Die berechneten Werte sind als orangefarbene Balken neben diesen zum Vergleich dargestellt.

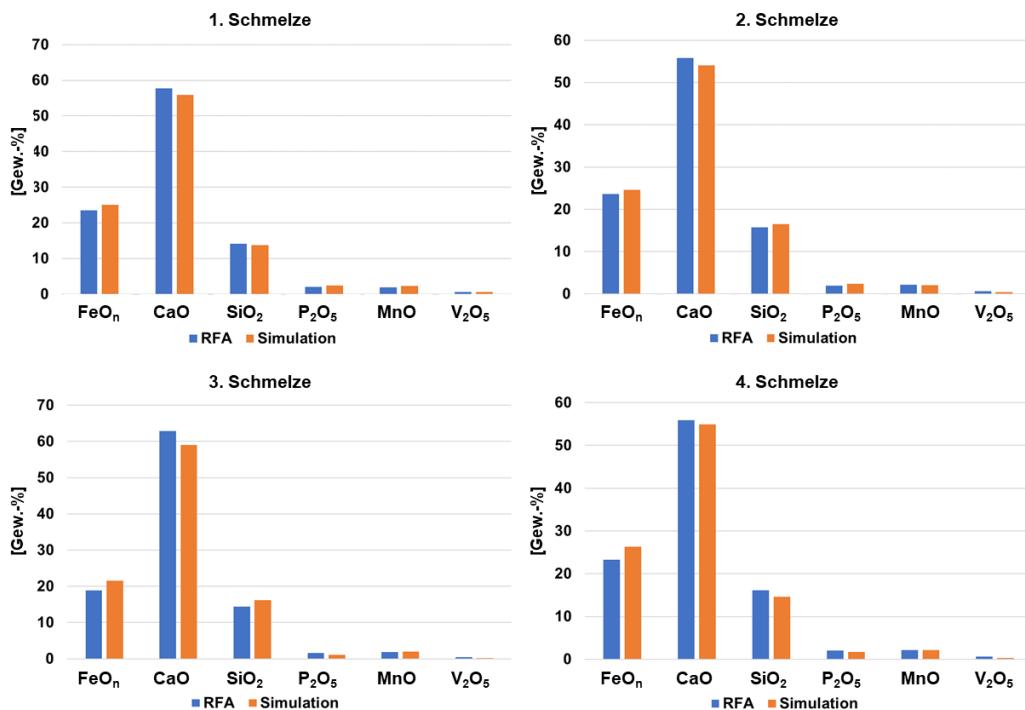


Abbildung 52: Vergleich der gemessenen zu berechneten Oxidzusammensetzung der untersuchten Schlacken nach [214]

Die ausgewählten Oxide umfassen die drei Hauptbestandteile der Schlacke. Eisenoxid wird als FeO_n angegeben und umfasst zweiwertiges und dreiwertiges Eisen. Der in der Schlacke vorhandene Oxidationszustand hängt vom Sauerstoffpartialdruck der Schlacke ab. FeO dient auch als Flussmittel der Schlacke, um ihre Viskosität einzustellen. Die Viskosität wiederum hat direkte Auswirkungen auf die Haltbarkeit der Feuerfestauskleidung des Konvertergefäßes sowie auf den Dephosphorisierungsprozess. Eine niedrige Viskosität der Schlacke kann zur Infiltration der basischen Auskleidung führen und dadurch deren Festigkeit beeinträchtigen. Wenn die Schlacke nicht ausreichend flüssig ist, kann sie die erforderliche Phosphorabbindung nicht effektiv durchführen.

Siliziumdioxid stellt den vorherrschenden sauren Bestandteil der LD-Schlacke dar. Die Quelle des Siliziums ist das Roheisen und in geringerem Maße der verwendete Schrott. In den untersuchten Proben bewegte sich der Siliziumgehalt zwischen 10 und 15 Gew.-%. Ein negativer Einfluss der sauren Bestandteile auf die Konverterausmauerung kann vermieden werden, indem ein geeignetes

Basizitätsverhältnis von CaO/SiO₂ eingestellt wird. Die Basizitätsverhältnisse der Schlacken lagen über 4. Aufgrund des niedrigen Gehalts an MgO in den Proben wurde die Basizität des Prozesses hauptsächlich durch die Zugabe von CaO ohne Dolomit gesteuert. Daher ist der CaO-Gehalt im Vergleich zu Schlackenproben aus anderen Konverterprozessen mit Werten zwischen 50 und 60 Gew.-% hoch. Die gemessenen und berechneten Daten zeigen eine gute Übereinstimmung. Der berechnete CaO-Gehalt war geringer als der gemessene CaO-Wert, im Gegensatz zum dem des Eisenoxids.

6.1.3.2. Angenommene Komplexbildung über den Blasprozess

Es wurden die mineralogischen Schlackenphasen ausgewählt, die aus den vorhandenen Oxiden bei einer spontanen Erstarrung der Schlackenschmelze gebildet werden können. Diese setzen sich gemäß der Hauptoxidkomponenten wie folgt zusammen:

- Larnit, Dikalziumsilikat ($2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, C₂S)
- Srebrodolskit, Dikalziumferit ($2 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)
- Monoxide, Wüstite ((Ca, Fe, Mn, Mg)O)
- Freier Kalk (CaO)

Als Grundlage für die Berechnung der Bildung der Komplexe einer Konverterschlacke, wurde die freie Reaktionsenthalpie gewählt. Die Reihenfolge der Reaktionen wird aus Abbildung 49 auf Seite 97 ersichtlich. Als erster Komplex zeigt Trikalziumphosphat C₃P eine stabile Bildung. Dieser und der Komplex Kalziumvanadat CV zählen nicht zu den Hauptkomplexen einer Schlacke. Sie werden in diesem Kapitel diskutiert, da davon ausgegangen werden kann, dass diese die Vehikel des Abbindens und Einbauens der jeweiligen Elemente in die Schlackenmatrix sind.

Das C₃P-Mineral zeigt über die Zeit des Sauerstoffaufblasens die geringste freie Bildungsenthalpie. Hiernach kann Dikalziumsilikat C₂S gebildet werden, gefolgt von Dikalziumferrit C₂F und Kalziumvanadat CV. Ab der elften Minute zeigt CV eine geringere freie Bildungsenthalpie als C₂F.

Die Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten ist für die Berechnung der freien Enthalpie entscheidend. In Kapitel 2.1 ist gezeigt, dass die molaren Gehalte der Oxide mit den Aktivitäten dieser im Massenwirkungsgesetz gleichgesetzt werden können. Die Temperatur wurde ebenso in der Berechnung betrachtet. Eine exaktere Simulation der

Schlackenkomplexe kann durch eine kontinuierliche Messung der Temperatur des Schmelzbades erzielt werden.

Als Randbedingung für die Kalkulation des Gehaltes an Komplexen wird angenommen, dass die Oxide der LDS vollständig mit CaO reagieren, sofern die Menge des CaO ausreichend ist. Dies ist als Randbedingung VI in Unterkapitel 4.1.1 auf Seite 54 formuliert. Die Reaktionssequenz wird anhand des kleinsten Wertes der freien Enthalpie bestimmt und die für die Komplexbildung verbrauchte CaO-Menge wird entsprechend der Stöchiometrie ermittelt. Das pro Minute verbrauchte CaO wird von der Gesamtmenge an CaO in der Schlacke pro Zeitschritt subtrahiert und so der freie Kalkgehalt ermittelt.

Grundsätzlich kann das in der flüssigen Schlacke enthaltene P_2O_5 bei 1.500 °C mit CaO das komplexe Molekül C_3P bilden oder im C_2S -Gitter gelöst werden. Wird PO_3^{4-} im C_2S -Gitter eingebaut, bildet sich ein C_2S-C_3P -Mischkristall, sofern die Schlacke mit C_2S gesättigt ist [64]. Da das Verteilungsverhältnis von P zwischen C_2S und flüssiger Schlacke hoch ist, wird gefolgert, dass P im erstarrten Mischkristall C_2S-C_3P stabiler als in der flüssigen Schlacke vorliegt. [64]

Abbildung 53 zeigt einen Vergleich der gemessenen und berechneten komplexen Schlackenphasen, die auch Minerale genannt werden.

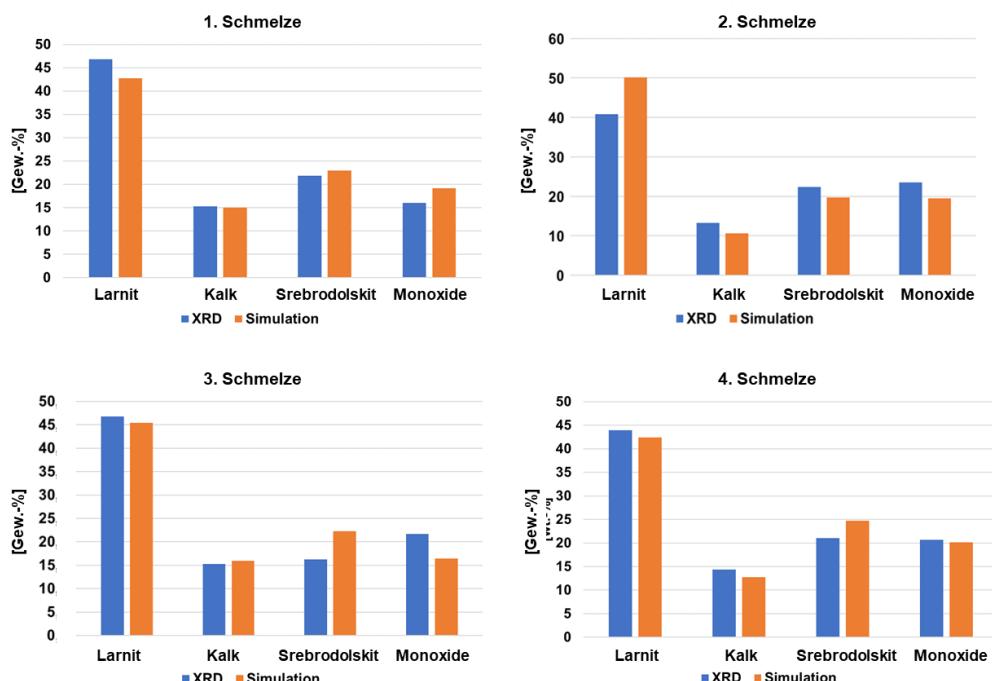


Abbildung 53: Vergleich der berechneten und gemessenen Minerale der untersuchten Schlacken nach [214]

Die mineralogischen Phasen wurden mittels Röntgenbeugungsanalyse identifiziert. Aus allen vier Schmelzen wird deutlich, dass eine thermodynamische und kinetische Betrachtung des Konverterprozesses eine plausible Abschätzung der resultierenden komplexen Schlackenphasen ermöglichen kann. Die Reaktionssequenz basierend auf der freien Enthalpie fand im formulierten Programm Anwendung. Die Simulation kalkuliert diesen energetischen Wert pro Minute, vergleicht die Werte und gibt daraus den Gehalt der möglichen, vorliegenden Komplexe an. Mit einem Endwert von etwa 15 Gew.-% liegt der Freikalkgehalt in dem erwarteten Bereich einer industriellen LDS. Das Simulationsresultat der Bildung von Freikalk in der Schlacke nach etwa 2/3 der Blaszeit stimmt mit den Ergebnissen von Schöne [213] überein.

Der Gehalt an freiem Kalk weist eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Mengen auf. Bei der ersten Schmelze beträgt der Unterschied lediglich etwa 1 Gew.-%. Bei der zweiten Schmelze zeigen sich die größten Abweichungen. In diesem Fall zeigte die Berechnung keinen Abfall des Monoxidegehalts gegen Ende des Prozesses. Dies könnte ein Grund für die Abweichung beim freien Kalk sein. Der Larnitgehalt in der dritten und vierten Schmelze weist die beste Übereinstimmung auf. In beiden Fällen ist der Rückgang gegen Ende des Prozesses am stärksten ausgeprägt. Bei der zweiten Schmelze ist der Rückgang am geringsten. Dies könnte darauf hinweisen, dass eine andere Phase entstanden ist, die im Modell nicht berücksichtigt wurde. Im Gegensatz dazu weist das Calciumferrat in der ersten und zweiten Schmelze die höchste Übereinstimmung auf.

Die Kalkulation der Gibbs-Energie ermöglicht es, die Mischkristallbildung mit einer Wahrscheinlichkeit zu belegen und damit in einer Reihenfolge zu ordnen. Dies ist abhängig von den Oxidkonzentrationen, aus denen ein Komplex gebildet wird. Zu erkennen ist dies am Beispiel von Phosphor und Vanadium, die im C₂S-Kristall gelöst sind. Die Wahrscheinlichkeit eines Einbaus von P₂O₅ im C₂S-Gitter ist in der Anfangsphase des Blasprozesses höher, wie im linken Teil der Abbildung 50 zu erkennen ist. Zum jenem Zeitpunkt, an dem der V₂O₅-Gehalt der Schlacke steigt, wie aus Abbildung 44 auf Seite 94 hervorgeht, ändert sich die Lage der Kurven. Also wird, bei einem ausreichend hohen Vanadiumgehalt, dieses im Vergleich zum P₂O₅ bevorzugt in die C₂S-Matrix eingebaut. Da aus den Prozessdaten bekannt ist, dass V₂O₅ in unterschiedlichen Gittern eingebaut wird, kann von lokalen Maxima ausgegangen werden. Ebenso liegen in den untersuchten Schlacken Vanadium und

Phosphor parallel zueinander in der Phase vor. Dies bestätigt die Ionen- und Koexistenztheorie der Schlacken.

Die vorliegende Simulation liefert Erkenntnisse über die Konzentrationsentwicklung der wichtigsten Oxide und möglichen mineralischen Zusammensetzung nach einer Erstarrung im gleichgewichtsnahen Zustand einer LDS. Die vorliegende Basis für einen Vergleich mit Werten aus der Literatur zeigte ausreichende Übereinstimmung, sodass der erste Ansatz als zutreffend betrachtet werden kann. Ebenso konnte im Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Daten eine vertretbare Übereinstimmung ermittelt werden.

Es kann relativierend hinzugefügt werden, dass nicht nur die vier untersuchten Minerale in einer erstarrten LDS vorliegen. Wie aus Abbildung 33 in Kapitel 5.2 auf Seite 81 hervorgeht, können weitere Moleküle und Komplexe gebildet werden. Die herangezogenen bilden eine stabile Grundlage für weitere Untersuchungen, da sie thermodynamisch bevorzugt vorliegen.

6.2. Abbrandverlauf der Elemente

Der Abbrand der Nebenelemente in die Schlacke wurde durch die forcierte Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks der im Induktionsofen erschmolzenen Stahlmenge hervorgerufen. Zu bestimmten Zeitintervallen zwischen den einzelnen Aufblasperioden wurden Stahl- und Schlackenproben gezogen sowie Sauerstoffpartialdruck- und Temperaturmessungen vorgenommen. Dies lässt eine metallurgische Bestimmung der Elemente beim Übergang vom Stahlbad in die Schlacke zu. Das Ziel der Versuchsreihe war das Verständnis des Verhaltens von Nebenelementen, besonders des Vanadiums, in Konverteranfangsschlacken zu entwickeln. Aus den Versuchsreihen wurden zwei besonders repräsentative Proben ausgewählt, um einen Einblick in die Ergebnisse zu geben. Die Benennung der Versuche wurde als „erster“ und „zweiter Abbrandversuch“ getroffen. Dies spiegelt keine Reihenfolge innerhalb der Versuchsreihe wider.

6.2.1. Ergebnisse der Abbrandversuche

In Abbildung 54 ist das Ergebnis des ersten Versuches präsentiert. Der steile Konzentrationsabfall der blauen Kurve verdeutlicht, dass der Si-Abbrand am schnellsten erfolgt und nach 12 min abgeschlossen ist. Gerade in den ersten Minuten reagiert fast ausschließlich Silizium und oxidiert aus der Schmelze.

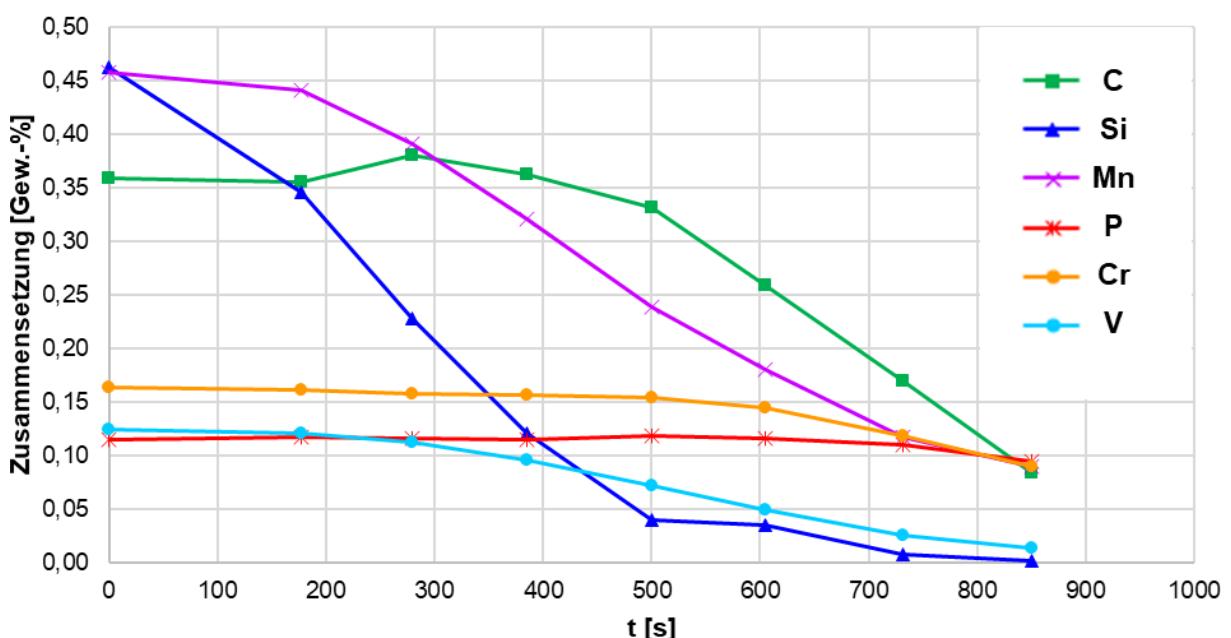


Abbildung 54: Konzentrationsverläufe ausgewählter Elemente des ersten Abbrandversuches

Geringfügige Konzentrationsänderungen von V und Mn sind bis zu 177 s zu verzeichnen. Die Verläufe der weiteren Eisenbegleiter bleiben bis zu diesem Zeitpunkt nahezu unverändert. Im weiteren Verlauf nimmt die Kohlenstoffkonzentration zunächst zu und fällt im weiteren Verlauf. Der Endgehalt beträgt 0,084 Gew.-%. Die Gehalte des Mn und V sinken ab 177 s. Die P-Konzentration unterliegt positiven und negativen Schwankungen um 0,117 Gew.-% ohne signifikante Veränderungen. Der Endwert liegt unterhalb der Anfangskonzentration. Die Cr-Konzentration nimmt über die Versuchsdauer zunächst leicht ab. Ab 500 s verläuft der Konzentrationsgradient steiler.

Die Ergebnisse der Anfangs- und Endkonzentrationen zu t_0 s bzw. t_{922} s sowie des absoluten und prozentualen Abbrandes sind in **Tabelle 11** aufgeführt.

Tabelle 11: Anfangs- und Endkonzentrationen des ersten Abbrandversuches

	M				V	
[Gew.-%]	0 s	922 s	Abb			
	0,3 9	0, 2	7 , 0	0, 7	0, 09	0, 3
			99,7		0,09	0, 09
				0,27	0,02	0,07
					,09	, 0

Abbildung 55 zeigt die Konzentrationsverläufe der Elemente C, Si, Mn, P, Cr und V des zweiten Abbrandversuches. Der starke Konzentrationsgradient verdeutlicht, dass die Oxidation des Siliziums am schnellsten erfolgt und nach 657 s abgeschlossen ist. Der Mn-Gehalt sinkt zunächst gering und ab 240 s deutlicher. Der V-Gehalt bleibt vorerst auf einem konstanten nahezu gleichbleibenden Niveau und fällt etwa gleichmäßig auf einen Endgehalt von 0,103 Gew.-%. Die Verläufe der weiteren Eisenbegleiter bleiben bis 240 s nahezu unverändert. Die C-Konzentration sinkt bis 445 s geringfügig. Im weiteren Verlauf sinkt die Konzentration stärker bis zu einem Endgehalt von 0,279 Gew.-%. Der V-Gehalt sinkt ab Beginn und nimmt ab der zweiten Aufblasperiode bei 341 s bis zum Erreichen der Endkonzentration etwa linear ab. Die P-Konzentration unterliegt positiven und negativen Schwankungen um 0,104 Gew.-% ohne signifikante Veränderungen. Die Endkonzentration ist geringfügig kleiner als die Anfangskonzentration. Die Chromkonzentration nimmt über die Versuchsdauer zunächst leicht ab. Ab 555 s verläuft der Konzentrationsgradient steiler.

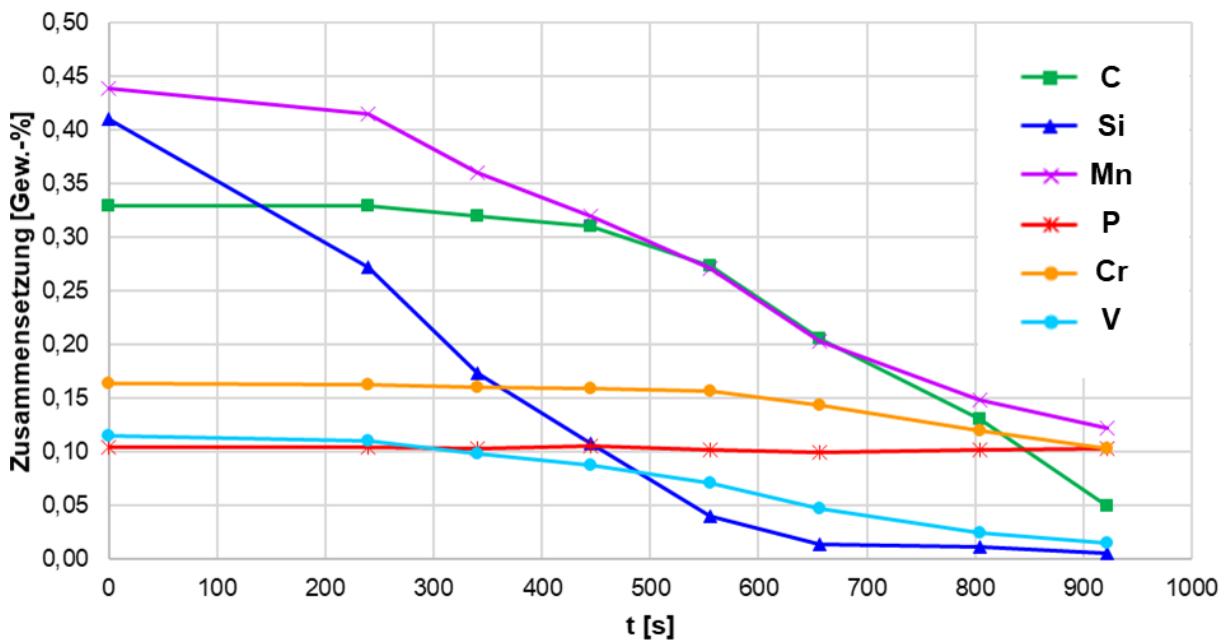


Abbildung 55: Konzentrationsverlauf der Elemente des zweiten Abbrandversuches

Die Anfangs- und Endkonzentrationen des zweiten Abbrandversuches, sowie der absolute prozentuale Abbrand sind in **Tabelle 12** eingetragen.

Tabelle 12: Anfangs- und Endkonzentrationen des zweiten Abbrandversuches

[Gew.-%]	M			V		
0 s	0,329	0,	0, 39	0, 0	0,	0,
922 s	0,0 0	0,00	0, 23	0, 03	0, 03	0,0
	0,279	0, 0	0,3	0,002	0,0	0, 00
Abb	, 0	9 ,	7 ,9	,	37,20	,90

6.2.1.1. Zusammenfassung der Abbrandversuche mit Druckluft

In einer Reihe von Vorversuchen diente Druckluft als O₂-Quelle, was aus Sicherheitsgründen zur Kontrolle der spontanen Reaktionen erfolgte. Aus diesen Experimenten konnten bereits wertvolle Vorerkenntnisse gezogen werden, die hier kurz vorgestellt und diskutiert werden. Die Versuchsanordnung erinnert an den Prozess des Siemens-Martin-Ofens. Bei diesem Prozess wird mit einer Frischluftzufuhr gearbeitet, um eine Oxidation des Roheisens voranzutreiben.

Hierbei war das Schmelzaggregat mit einer Feuerfestmasse auf Al₂O₃ basierend ausgekleidet. Diese ist für Stahlschmelzen ausreichend, erwies sich jedoch für Schlackenversuche nur als bedingt geeignet. Durch die basische Natur der erzeugten Schlacken wurde diese saure Ausmauerung verstärkt angegriffen, weil das Al₂O₃ sich in der erzeugten Schlacke lösen konnte. Bei einer durchschnittlichen Haltbarkeit von rund 50 Stahlschmelzen musste die Ausmauerung bei den beschriebenen Schlackenversuchen bereits nach zehn Schmelzen erneuert werden.

Das oxidierte Vanadium wird bevorzugt in kalksilikatischen Phasen eingebaut [146]. Dies erfolgt wie nach den in Kapitel 2.3.3 auf Seite 34 beschriebenen Regeln des Einbaus von Spurenelementen in eine Schlackenmatrix. Der Einfluss des Aluminiumoxids erweiterte die kalkferritischen zu kalkaluminatferritischen Phasen. Dies geschah durch die Erweiterung des Kristallgitters von Fe³⁺ und Ca²⁺ Ionen um Al³⁺ Ionen. Diese sind durch einen diadochen Ersatz auf den Gitterplätzen des Fe³⁺ eingebaut worden. Die Erweiterung des Gitters brachte an dieser Stelle eine Veränderung der Gitterenergie mit sich. Hierdurch wurde der Einbau von

Vandiumionen energetisch günstig. Diese konnten in einer dreiwertigen Valenz in das Gitter eingebaut werden.

Das Auflösen der unterschiedlichen Feuerfestmaterialien lässt sich getrennt voneinander erklären. Die basische Natur der Schlacke hat ein hohes Potential die „saure“ -Tonerdeausmauerung zu lösen. Das Lösen der basischen MgO-Ausmauerung weist daraufhin, dass die Schlacke eine hohe Kapazität für MgO hat. Durch den Zusatz von CaO in Form von Branntkalk als Schlackenbildner wird das basische Wesen der Schlacke eingestellt. Hierbei füllen die Spurenelemente des im Branntkalk enthaltenen MgO die Kapazität der Schlacke nur bedingt. Dies führt dazu, dass sich in der Versuchsschlacke eine überproportionale Anzahl an MgO-lastigen Phasen im Verhältnis zu Referenz-LDS finden. Diese Phasen weisen Ähnlichkeiten zu Elektrolichtbogenofenschlackenphasen auf.

6.2.2. Diskussion der Ergebnisse der Abbrandversuche

Die Sauerstoffaffinität der Elemente, abgeleitet aus der freien Reaktionsenthalpie, beschreibt das Bestreben eines Elements zur Oxidbildung. Das vorliegende Element mit der geringsten freien Reaktionsenthalpie besitzt die größte Triebkraft zur Bildung eines Oxides [56]. Die Raffination des Metallbades beginnt demnach mit der Entsilizierung. Die Si-Konzentration nimmt nahezu exponentiell infolge der kontinuierlich kleiner werdenden Triebkraft ab. Nach 500 s ist das Silizium zum größten Teil in die Schlacke übergegangen. Die Oxidation der weiteren Eisenbegleiter beginnt ab etwa 200 s, im Verlauf der zweiten Aufblasperiode. Der starke Konzentrationsgradient identifiziert Mn als Element mit der nächsthöheren Sauerstoffaffinität, was auch mit dem geringen C-Gehalt von 0,35 Gew.-% zusammenhängt. Die Mn-Konzentration sinkt bis zum Erreichen der Endkonzentration bei Versuchsende. V steht an dritter Stelle der Reaktionsreihenfolge und folgt einem exponentiell abnehmenden Verlauf infolge der abnehmenden Triebkraft.

Der Cr-Abbrand ähnelt der Entwicklung der V-Konzentration. Konträr zum Verlauf dieser stellen sich jedoch höhere Endgehalte ein und weisen auf eine geringere Abbrandintensität hin.

Der Konzentrationsverlauf des Kohlenstoffs in **Abbildung 56** repräsentiert die drei Phasen der Entkohlung deutlich. Die Anfangsperiode zeigt den charakteristischen stagnierenden Verlauf. Aufgrund des hohen Si- und Mn-Gehalts zu Beginn sinkt der C-Anteil nur marginal, da diese Elemente eine höhere Sauerstoffaffinität gegenüber dem Kohlenstoff besitzen. [56]

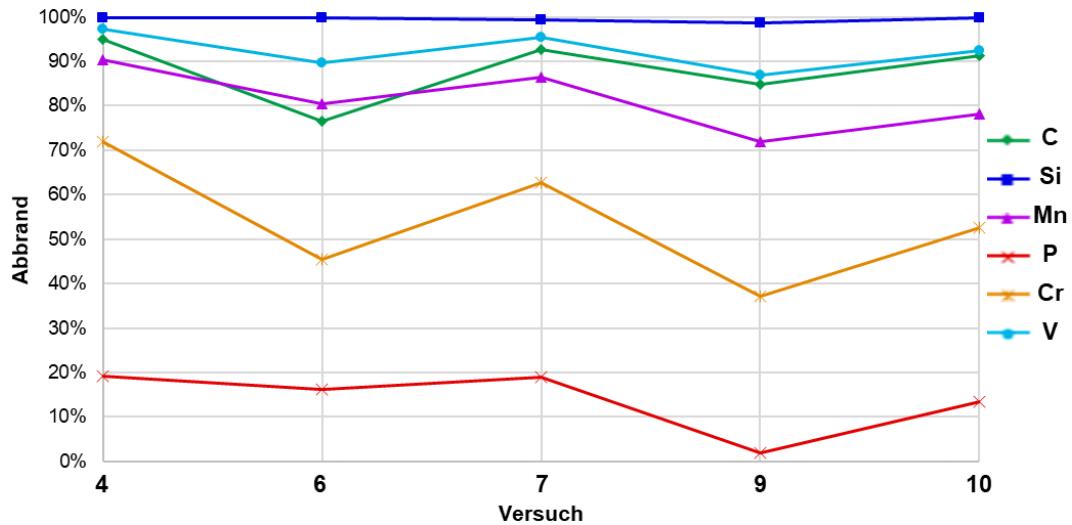


Abbildung 56: Elementabbrände weiterer Versuche

Nach der Oxidation des Siliziums sowie des Mn, folgt die Hauptentkohlung. Die kennzeichnende konstante Entkohlungsgeschwindigkeit wird durch den nahezu linearen Konzentrationsabfall deutlich. In der anschließenden Endperiode sinkt die Entkohlungsgeschwindigkeit mit zunehmender Dauer. Dies ist auf den Massentransport des C im Bad als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zurückzuführen [56]. Die niedrigen Endkohlenstoffgehalte von 0,03 Gew.-% deuten auf eine Tiefentkohlung ähnlich des LD-Konverterprozesses hin.

Dagegen weicht die Entwicklung der Mn-Konzentration im Demonstrator vom üblichen LD-Konverterprozess ab. Typischerweise steigt der Mn-Gehalt etwa nach einem Drittel der Blasdauer an und formt den Manganbuckel im Abbrandverlauf der Elemente. Nach Rout et al. [217] wird die Reduktion des Mn-Oxides durch das Sauerstoffpotential bestimmt. Darüber hinaus kann die Reduktion des MnO durch C erfolgen, da eine im Vergleich zum C niedrigere Sauerstoffaffinität zur Reduktion des Mn-Oxides führt.

Die Anfangsschmelze des Demonstrators besteht aus bis zu 0,45 Gew.-% C. Nach Jalkanen et al. [55] sind für den LD-Konverterprozess Anfangsgehalte zwischen 4 - 4,5 Gew.-% Kohlenstoff charakteristisch. Der geringe C-Gehalt kann in den Versuchen nicht ausreichend zur Reduktion des Mn-Oxides beitragen, was das Fehlen des Manganbuckels in den vorliegenden Messergebnissen begründet.

6.3. Konditionierung der Konverterschlacke im Labormaßstab

Nach dem Gewinn der Erkenntnisse über das Abbrandverhalten von Elementen aus Eisenschmelzen und dem folgenden Bindungsverhalten von Spurenelementen in Schlacken zielte der nächste Schritt ein Vergleichen von möglichen Zusatzstoffen an. In diesem Kapitel werden die repräsentativen Ergebnisse der Laborversuche möglicher Konditionierungsmaterialien im Graphitstabofen vorgestellt und diskutiert.

6.3.1. Ergebnisse der Konditionierung im Labormaßstab

Aus den in Tabelle 4 auf Seite 61 aufgeführten Zusatzstoffen werden hier zu Beginn die Ergebnisse der Versuche mit tonerdehaltigen Stoffen und danach jene mit Hochofenschlacken vorgestellt. Die als Basis für die Versuche dienende Konverterschlacke der SZFG stammte aus einer Schmelze, um so die Vergleichbarkeit der Zusatzstoffe zu gewährleisten.

6.3.1.1. Konditionierung mit tonerdehaltigen Stoffen

Die chemische Veränderung der Schlacke durch den Zusatz der tonerdehaltigen Stoffe wurde mittels RFA gemessen. In **Abbildung 57** sind die Ergebnisse der chemischen Veränderung der Schlackenproben aufgetragen.

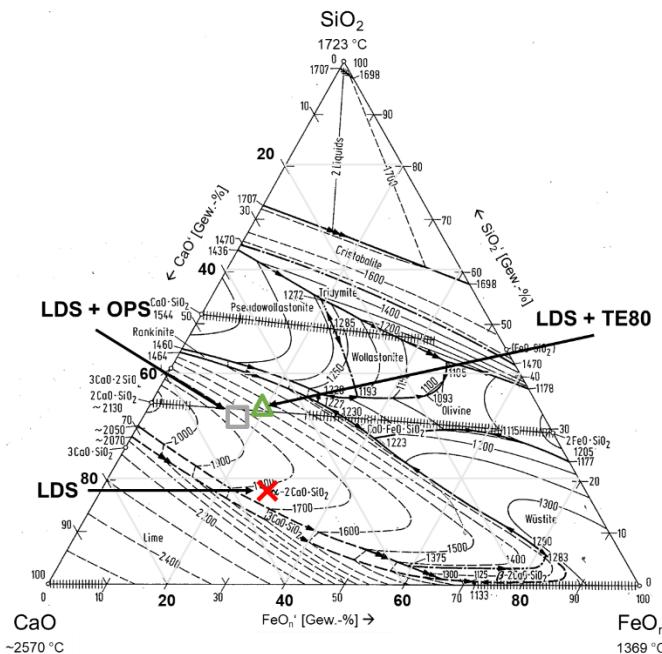


Abbildung 57: Chemische Zusammensetzung der unbehandelten LDS neben konditionierter LDS mit TE80 (grünes Dreieck) und OPS (graues Viereck)

Die Zugabe von Al_2O_3 zu Konverterschlacke wurde ebenfalls von Liu et al. [218] untersucht, während Dahlin et al. [219] die Zugabe von sekundärmetallurgischer Schlacke im Konverterprozess erprobte.

Die chemische Ausgangszusammensetzung der LD-Schlacke ist in Rot im Diagramm eingezeichnet. Die chemische Änderung der Konverterschlacke durch 25 Gew.-% Tonerderegenerat (TE80) markiert das grüne Dreieck. Dafür wurden rund 4 kg LDS mit etwa 1 kg TE80 vermischt. Die Zusammensetzung der konditionierten Schlacke liegt im C_2S -Feld auf der 1600 °C Isotherme des quasi-ternären Diagramms. Der CaO-Gehalt der Probe beträgt 39,1 Gew.-% und konnte durch das Umschmelzen mit einem Ausgangswert von rund 55 Gew.-% deutlich reduziert werden. Das Verhältnis zwischen CaO und SiO_2 liegt bei 3,2. Der Al_2O_3 -Gehalt der Probe konnte auf 16,0 Gew.-% gesteigert werden, was einem Ausbringen von etwa 94 % entspricht. Der Anteil des als fünfwertigen gemessenen Vanadiumoxids in der Probe lag bei 1,1 Gew.-%. Dreiwertiges Chromoxid (Cr^{3+}) und vierwertiges Molybdänoxid (Mo^{4+}) zeigen Gehalte von 0,2 Gew.-% und 87 ppm.

Das Ergebnis der chemischen Zusammensetzung des Mischungsversuches von Konverterschlacke mit sekundärmetallurgischer **Oxygenpfannenschlacke** (OPS) ist als graues Viereck eingetragen und kann im Feld der C_2S -Phase auf der Isotherme von 1800 °C verortet werden. Diese Probe weist einen Gehalt von 41,3 Gew.-% CaO auf. Die Basizität B_2 hat einen berechneten Wert von 3,8. Der Al_2O_3 -Gehalt wurde etwa um einen Faktor fünf auf 16,1 Gew.-% erhöht. Es ist zu erwähnen, dass der MgO -Gehalt im Vergleich zur Konverterschlacke verdoppelt wurde und bei 6,1 Gew.-% lag. Die Zusammensetzung der OP-Schlacke findet sich in Tabelle 6 auf Seite 63. Die Konzentration des Vanadiumoxids wurde mit 1,0 Gew.-% gemessen. Der Wert des Chromoxids lag bei 0,2 Gew.-% und Molybdänoxid bei 62 ppm.

6.3.1.2. Mineralogie und Einbau von Spurenelementen

Durch Röntgenbeugung konnte im Anschluss an die Versuche eine qualitative Abschätzung des Phasenbestandes der konditionierten Schlacken getroffen werden. In der TE80-konditionierten Schlacke wurden vier Phasen gemessen. Von den vier gemessenen Phasen sind drei der Familie der Kalziumaluminatsilikate, vermutlich aus der Gehlenit-Akermanit-Mischkristallreihe, zuzuordnen und bei der vierten handelt es sich um Wüstit-Phasen. Es ist anzumerken, dass in dieser Probe kein Freikalk zu messen war.

Von den Schlackenproben wurden zusätzlich lichtmikroskopische Bilder aufgenommen, die in **Abbildung 58** (I) und (II) zu sehen sind. Durch REM-Aufnahmen mit EDX-Analysen wurde der Einbau der Spurenelemente untersucht. Hierbei konnten aus den atomaren Mengenverhältnissen neben den bekannten Phasen einer Konverterschlacke ebenfalls Kalziumaluminatsilikate festgestellt werden, was die Ergebnisse der Röntgenbeugung bestätigte.

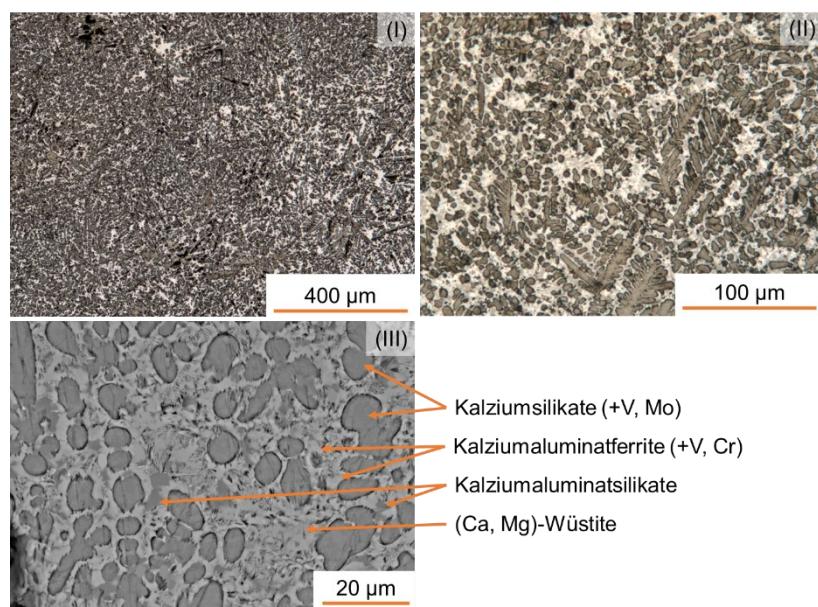


Abbildung 58: Lichtmikroskopische Aufnahmen (I), (II) und REM-Aufnahme mit EDX-Analyse (III) der mit TE80-konditionierten LDS

In der mit OPS behandelten Schlacke wurden qualitativ Dikalziumsilikat, Dikalziumferrit, Dikalziumaluminatferrit, Kalziumaluminatsilikate, Wüstite und ungebundener Kalk nachgewiesen.

Die lichtmikroskopischen Bilder offenbarten eine gänzlich andere Morphologie im Verhältnis zu der mit TE80 behandelten Konverterschlacke, die

in Abbildung 59 (I) und (II) zu sehen ist. Hier bildete sich eine Erstarrungsform, die durch helle, dendritenartige Kristalle charakterisiert werden kann. Die EDX-Analyse (III) zeigte in diesen eine Mischung aus Fe, Mg und O. Die Kristalle sind von zwei weiteren Phasen umgeben. Die Kalziumaluminatsilikate und die Kalziumaluminatferrite umgeben die Wüstite und schließen sie scheinbar ein.

Die Elemente Cr und V konnten durch die EDX-Analyse erfasst werden. Beide Elemente sind unregelmäßig zwischen den einschließenden Phasen verteilt. V konnte jedoch verstärkt in den Kalziumaluminatphasen gemessen werden. Mo dagegen konnte durch die Analyse nicht detektiert werden, da die gemessenen Werte unterhalb der Nachweigrenze lagen.

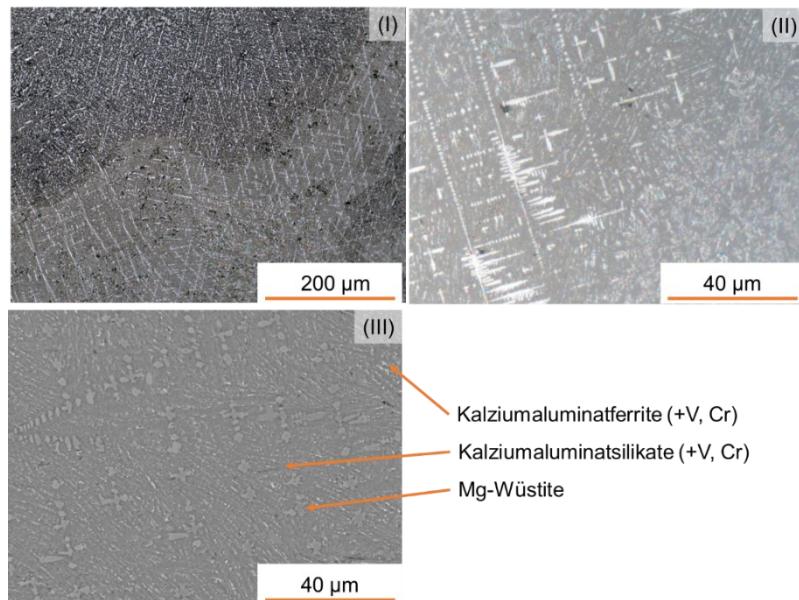


Abbildung 59: Lichtmikroskopische Aufnahmen (I), (II) und REM-Aufnahme mit EDX-Analyse (III) der mit OPS-konditionierten LDS

6.3.1.3. Elutionsergebnisse der mit Tonerdeträgern konditionierten Proben

Die konditionierten Schlackenproben wurden im Anschluss an die chemischen und mineralogischen Untersuchungen auf ihr Potential zur Auswaschung untersucht. Jeder Auswaschungsdurchgang entspricht 24 h Wasserkontakt nach DIN 19529 [44]. Die nach EBV [4] kritischen Spurenelemente wurden über die gesamten sechs Auswaschungsdurchgänge beobachtet. Für das Verständnis über den Start der Elution wurden die Elemente Ca, Si, Al und Mg während der ersten 72 h untersucht.

Die V-Elution (I) in **Abbildung 60** lag nach dem ersten Durchgang bei 1200 µg/l. Der Ca-Wert (III) wurde zu diesem Zeitpunkt bei unter 40 mg/l gemessen. Beide Werte nahmen so wie die Konzentrationen des Cr (II), Mg und Al (IV) über die ersten drei Durchgänge kontinuierlich ab. Der Wert des Si (III) zeigte in diesem Zeitraum der ersten 72 h eine leichte Zunahme. Ebenso verhielt sich das Mo (II), das nach 48 h keine Auslaugung mehr aufwies, allerdings nach 72 h des Schüttelversuches im Eluat wieder gemessen werden konnte. Der niedrigste Wert der V-Elution wurde nach 144 h im sechsten Durchgang mit 975,5 µg/l erreicht.

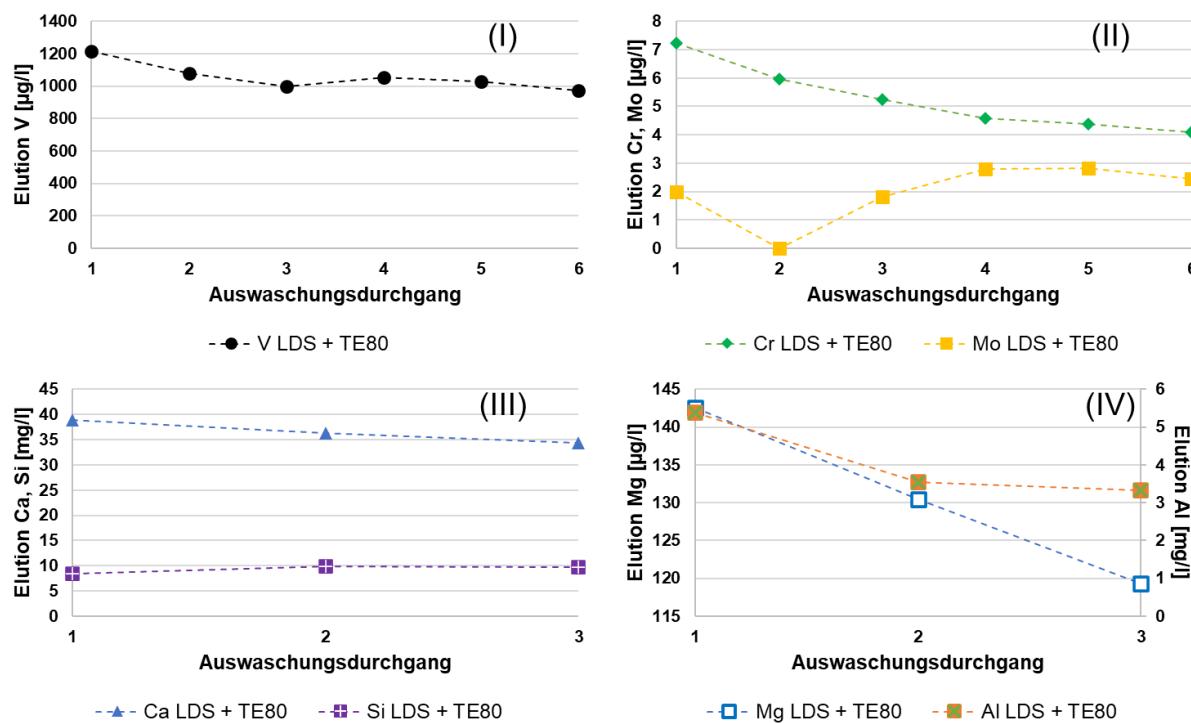


Abbildung 60: Elutionsergebnisse einer mit Tonerderegenerat konditionierten Konverterschlacke von V, Cr, Mo, Ca, Si, Mg und Al

Die V-Elution in der mit OPS konditionierten Probe in **Abbildung 61** Teilbild (I) zeigte im Gegensatz zu der mit TE80 behandelten eine steigende Entwicklung. Die niedrigste Elution mit 293,9 µg/l konnte nach 24 h erfasst werden. In dieser Probe lag der Ca-Wert in Diagramm (III) bei 63,1 mg/l und die Konzentration somit 24,1 mg/l bzw. 38,2 % höher als in der TE80 konditionierten Schlacke. Es ist zu bemerken, dass der Si-Wert ebenso in Teilbild (III) auf 3,88 mg/l nach 72 h stieg, jedoch deutlich unterhalb der Werte von rund 10 mg/l der TE80 Konditionierung lag. Der Al-Gehalt in Teilgrafik (IV) sank im gleichen Zeitraum von 36,9 auf 12,6 mg/l und es wurde im Vergleich zur TE80 behandelten Probe das Zehnfache an Al eluiert.

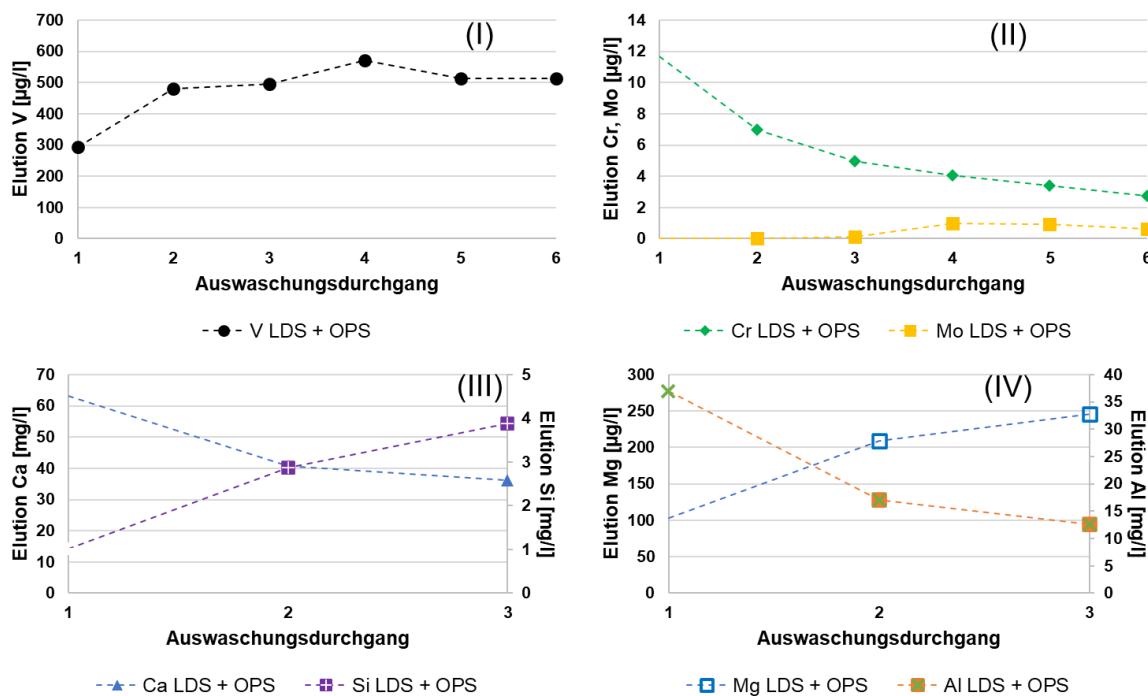


Abbildung 61: Elutionsergebnisse einer mit sekundärmetallurgischer Schlacke konditionierten Konverterschlacke für V, Cr, Mo, Ca, Si, Mg und Al

Im Vergleich zwischen diesen beiden potentiellen Tonerdequellen TE80 und OPS konnte festgestellt werden, dass die mit OPS behandelte Probe im Mittelwert eine halbierte V-Elution verglichen mit TE80 zeigte. Gleichzeitig ist zu erkennen, dass in den ersten drei Auswaschungsdurchgängen die anderen Elemente unterschiedliches Verhalten in ihrer Eluierbarkeit aufwiesen. Hier sind besonders Ca, Al und Si zu nennen, auf die in der Diskussion der Ergebnisse näher eingegangen wird. Die Spurenelemente Cr und Mo blieben nach EBV im unkritischen Bereich unterhalb des SWS-1 Grenzwertes von 110 µg/l [4]. Die in 144 h aufgenommenen Werte des Cr wiesen ein abnehmendes Niveau auf und der Verlauf der beiden Kurven für TE80 und

OPS erschien ähnlich. Mo überschritt in beiden Untersuchungen nicht den Wert von 5 µg/l. Der Mo-Grenzwert nach SWS-1 beträgt 55 µg/l.

6.3.1.4. Konditionierung von Konverterschlacke mit Hochofenschlacken

Der zweite Teil der Versuche behandelte die Möglichkeit der Zugabe von Hochofenschlacken zur Konverterschlacke. Hierbei wurden kristallin erstarrte Hochofenschlacke (HOS) und Hüttensand (HS) der SZFG verwendet. In Abbildung 62 ist die Veränderung der chemischen Zusammensetzung durch die Zugabe der beiden genannten Stoffe aufgetragen. Das gelbe Viereck stellt die Zusammensetzung der Probe konditioniert mit HS dar. Wie im Diagramm abzulesen ist, lag der Schmelzpunkt der Probe nun oberhalb von 1800 °C, verblieb jedoch wie die Ausgangsprobe im Feld der C₂S-Phase. Die mit kristalliner HOS behandelte LDS ist als blauer Kreis im Diagramm markiert. Diese befand sich näher an der 1900 °C-Isothermen. Das Mischen von Konverterschlacke und Hochofenschlacken wurde auch durch Yin et al. [220] untersucht.

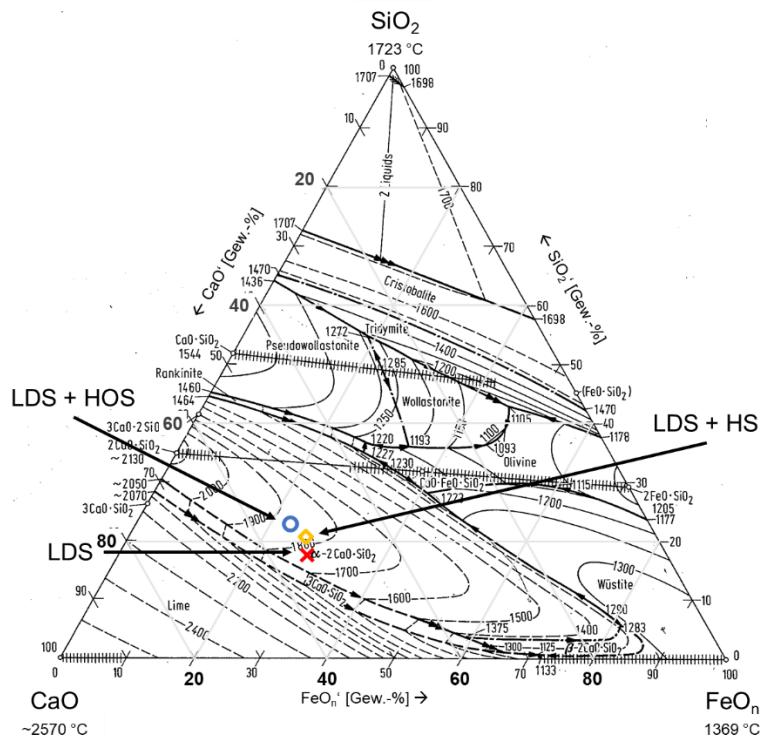


Abbildung 62: Chemische Zusammensetzung unbehandelter LDS neben konditionierter LDS mit HOS (blauer Kreis) und HS (gelbes Viereck)

Der Anteil des CaO lag in beiden Proben bei rund 45 Gew.-%, während der SiO₂-Wert knapp unter 15 Gew.-% gemessen wurde. Dies führte zu einer Basizität B₁ von etwa 3,1. Der Al₂O₃-Gehalt der mit HS behandelten Probe stieg auf 4,7 Gew.-%,

wohingegen die Probe mit HOS den Wert auf 2,6 Gew.-% gehalten hat. Die Konzentration des V-Oxids in der HS-konditionierten Schlacke betrug 0,7 Gew.-%, während die HOS-konditionierte einen Wert von 1,1 Gew.-% aufwies. Das Cr-Oxid lag in beiden Proben bei etwa 0,2 Gew.-%. Das Mo-Oxid wurde mit unterschiedlichen Werten gemessen. Das Ergebnis des Versuches mit HS war für Mo-Oxid 110 ppm, während die Konzentration der HOS-behandelten Schlacke 40 ppm aufzeigte.

6.3.1.5. Mineralogie und Einbau von Spurenelementen

In der mit kristalliner Hochofenschlacke behandelten Probe konnten mithilfe einer Röntgenbeugungsmessung drei Phasen identifiziert werden. Neben Freikalk wurden Kalziumsilikate sowie Kalziumferrite festgestellt. Die Nebenelemente zeigten eine ähnliche Verteilung wie in der Ausgangsschlacke, was durch eine EDX-Analyse wie in **Abbildung 63 (III)** ermittelt wurde. Die kalksilikatische Phase ist eine Wirtsphase für V und Mo, während die kalkferritische V und Cr aufnahm.

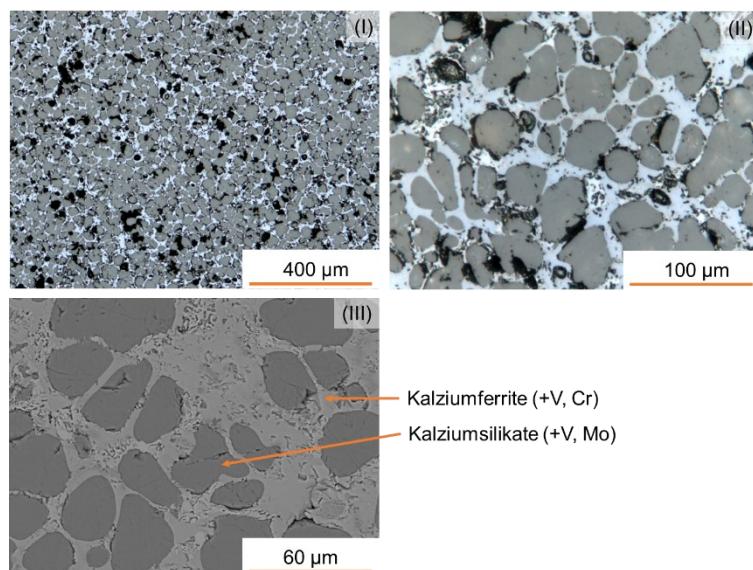


Abbildung 63: Lichtmikroskopische Aufnahmen (I), (II) und REM-Aufnahme mit EDX-Analyse (III) der mit HOS-konditionierten LDS

Eine Konditionierung durch Hüttensand zeigte ein ähnlich globulitisches Erstarrungsbild der Phasen wie schon die Probe mit kristalliner Schlacke.

Die lichtmikroskopischen Bilder sind in **Abbildung 64** (I) und (II) dargestellt. Eine Analyse des Phasenbestandes durch Röntgenbeugung brachte keine neuen Erkenntnisse. Ebenso zeigte eine EDX-Untersuchung (III) keine veränderte Verteilung der Spurenelemente.

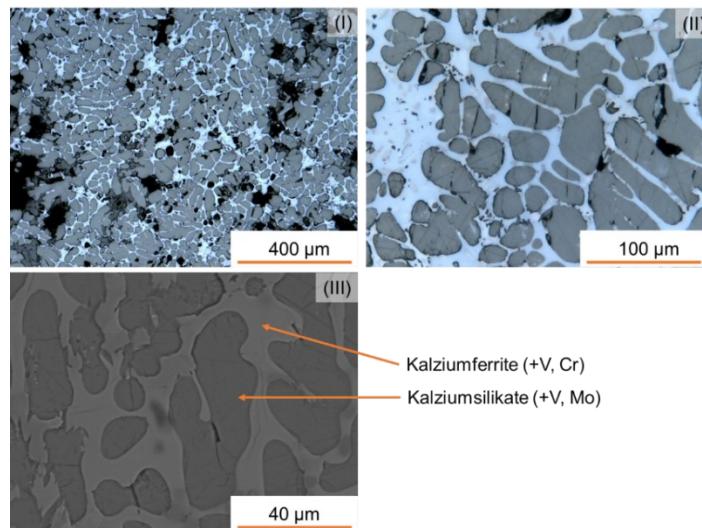


Abbildung 64: Lichtmikroskopische Aufnahmen (I), (II) und REM-Aufnahme mit EDX-Analyse (III) der mit HS-konditionierten LDS

6.3.1.6. Elutionsergebnisse der mit Hochofenschlacken konditionierten Proben

In **Abbildung 65** sind die Elutionsgehalte der betrachteten Elemente nach den jeweiligen Auswaschungsdurchgängen aufgetragen.

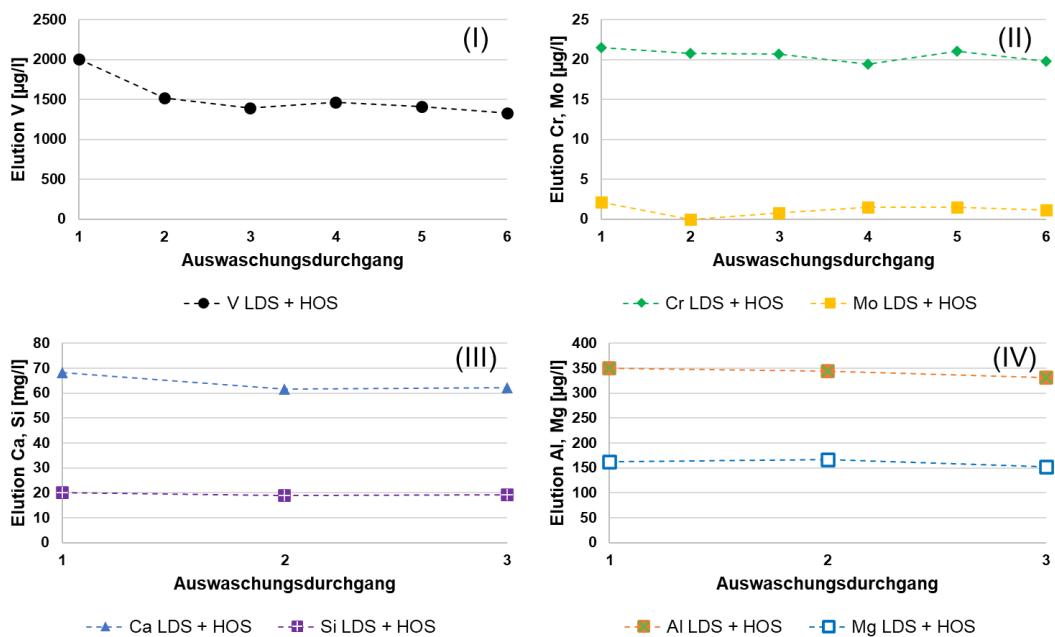


Abbildung 65: Elutionsergebnisse einer mit kristalliner Hochofenschlacke konditionierten Konverterschlacke für V, Cr, Mo, Ca, Si, Mg und Al

Die V-Elution im Teilbild (I) begann bei etwa 2000 µg/l. In den fortlaufenden Auswaschungsdurchgängen sank dieser Wert auf unter 1500 µg/l. Im Gegensatz dazu, veränderten sich die Werte des Cr und Mo nur gering. Die anderen Elemente wiesen eine ähnlich geringe Veränderung auf. Der Mittelwert des Ca (III) im Eluat von 63,9 mg/l war nennenswert höher als in der mit TE80-behandelten Probe, wo er bei 36,6 mg/l lag. Im Gegensatz zu den bisher gezeigten Auswaschungen in diesem Kapitel wird die Achse des Aluminiums in dieser Darstellung (IV) in [µg/l] angegeben. Die Elution war mit 341,3 µg/l im Vergleich zur OPS konditionierten Schlacke, wo der Mittelwert bei 22,2 mg/l lag, deutlich geringer. Die Werte des Chroms und Molybdäns (II) zeigten keine nennenswerte Veränderung.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen des Phasenbestandes konnten im Eluatverhalten einer mit HS konditionierten Schlacke Unterschiede zu der mit HOS behandelten festgestellt werden. In **Abbildung 66** (I) wusch V im ersten Durchgang mit 1419 µg/l aus.

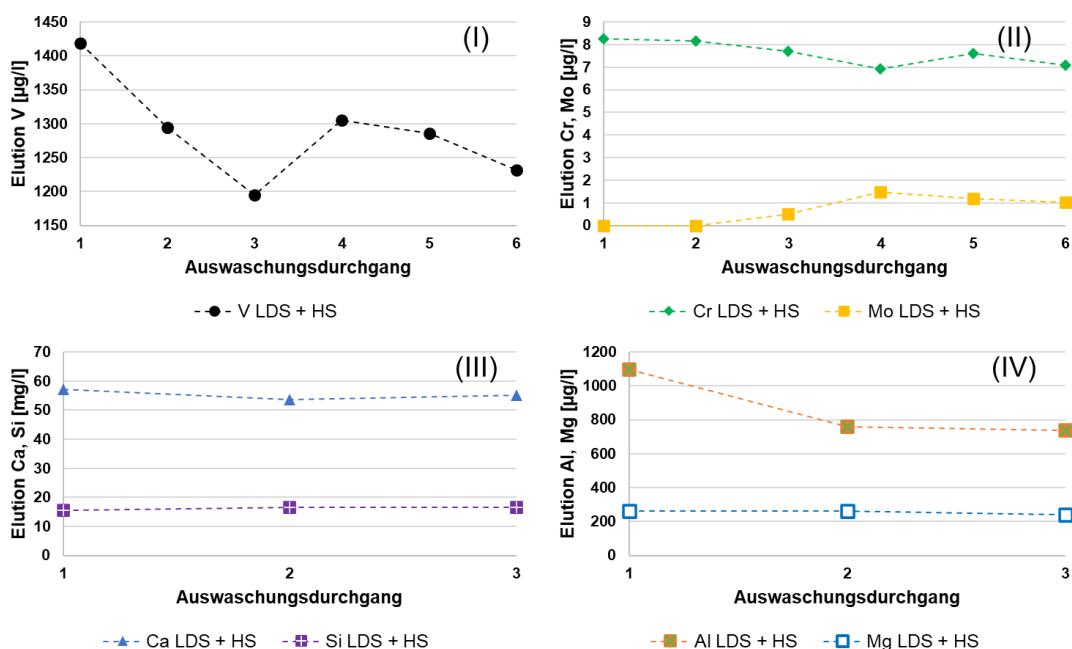


Abbildung 66: Elusionsergebnisse einer mit Hüttensand konditionierten Konverterschlacke für V, Cr, Mo, Ca, Si, Mg und Al

Nach 72 h der Auslaugung erreichte die V-Elution ihr Minimum unterhalb von 1200 µg/l. Danach stieg diese wieder auf etwa 1305 µg/l, ein ähnlicher Wert wie nach dem zweiten Durchgang. Ein weiterer Unterschied zur HOS-behandelten Schlacke ist die Al-Elution (IV) in diesem Zeitraum. Hier lagen die Werte mit durchschnittlich 865,1 µg/l um den Faktor 2,5 höher im Vergleich zur HOS-konditionierten Probe. Die

Messwerte des Cr und Mo des vierten Eluats in Teilbild (IV) wiesen die stärkste Veränderung auf. Der Mo-Wert wuchs auf knapp $1,5 \mu\text{g/l}$ an und lag damit auf demselben Niveau wie die HOS-Probe im gleichen Zeitraum.

6.3.2. Diskussion der Ergebnisse der Konditionierung im Labormaßstab

Das Ziel der Versuche im Graphitstabofen bestand aus dem Test von vier unterschiedlichen Konditionierungsstoffen und ihrer Wirkung auf Konverterschlacken. Hierfür wurde das Material zusammen aufgeschmolzen und dadurch homogenisiert. Dadurch konnte ausreichend Probenmaterial gewonnen werden, um eine Abschätzung der Effektivität der Stoffe auf das Auswaschungsverhalten und die Raumbeständigkeit der Schlacke treffen zu können.

Alle Schlackenmischungen konnten unabhängig von der Mischung vollständig aufgeschmolzen werden, wie in **Abbildung 67** beispielhaft an der schmelzenden Mischung aus LDS und TE80 zu sehen ist. Dies ist auf die hohe Temperatur zurückzuführen, die der GSO erreichen kann.

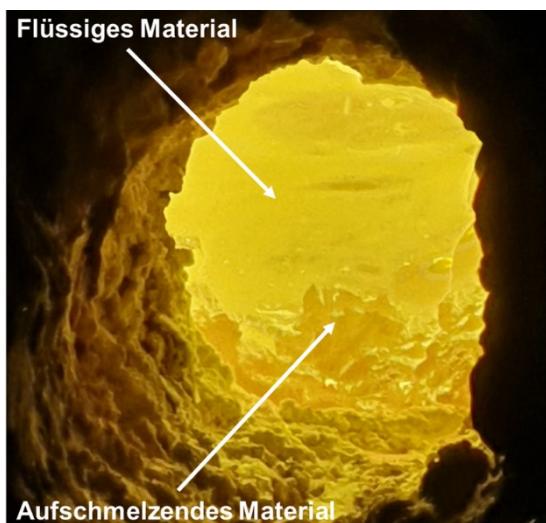


Abbildung 67: Blick in den Graphitstabofen kurz bevor das Schlackengemisch LDS + TE80 vollständig verflüssigte

Eine Temperaturmessung der Schlacke mittels eines Thermoelements brachte keine verwertbaren Ergebnisse, da dieses nicht tief genug in die Schmelze eintauchen konnte. Dies lag daran, dass die Abgussöffnung des Ofens in einem Winkel ins Innere lief. Aus dem gleichen Grund konnten die Werte einer optischen Temperaturmessung nicht verwertet werden. Die abgewinkelte Abgussöffnung verhinderte einerseits ein

Auslaufen der Schmelze, falls diese zu Schäumen oder Kochen beginnen würde, blockierte jedoch den direkten Blick auf die Schmelzoberfläche in der Nähe des Graphitstabes. Zusätzlich müssten für eine optische Messung die Emissionswerte einer flüssigen Schlacke festgelegt werden.

Ein weiterer Punkt, der bei der Betrachtung der Messergebnisse zu erwähnen ist, stellt das Abkühlregime der Schlackenproben dar. Bis kurz vor dem Abstich brachte der Graphitstab Energie in den Ofen ein. Die Schmelze floss beim Abstich aus dem Ofen in eine auf etwa 300 °C vorgeheizte Massel. Trotz dieser Maßnahme ist davon auszugehen, dass die erstarrnde Oberfläche der Schmelze im Vergleich zum Kern unverhältnismäßig rasch erstarrte. Ausgehend von den Liquiduspunkten der Schlacken im quasi-ternären Phasendiagramm in Abbildung 62 und der auf etwa 300 °C vorgeheizten Massel, wurden an der Schlackenoberfläche kalkulierte Abkühlraten zwischen 1250-1550 K/s erreicht. Die untersuchten Schlackenproben stammten daher aus dem Inneren der vergossenen Stücke und kühlten im Vergleich zum Rand gleichgewichtsnah ab. Durch die Fahrweise des Ofens konnten alle Materialien im Ofen bis zur Liquidusphase gebracht werden. In dieser nun ionischen Lösung konnte sich eine Vermischung einstellen und die Proben homogenisierten. Optisch wiesen die Proben keine Entmischungen auf.

Durch die chemische, mineralogische und optische Untersuchung der Proben konnten die unterschiedlichen Elutionsergebnisse der Materialien eingeordnet werden. Die Auflösung einer Schlacke wird von unterschiedlichen Faktoren bestimmt. Neben jenen wie dem Flüssigkeit- zu Feststoffverhältnis und der Agitation der Probe spielt die Mineralogie eine entscheidende Rolle für das Elutionspotential. Wie schon bei unbehandelten LD-Schlacken festgestellt werden konnte, beeinflusst frei vorliegender Kalk die Lösungsreaktion [3]. Einerseits wird der pH-Wert einer Probe durch die freiwerdenden basisch wirkenden Ionen erhöht, andererseits unterdrücken diese das Auflösungsverhalten anderer basischer Minerale. In den untersuchten Proben konnte durch Röntgenbeugung in der OPS-behandelten Probe Freikalk gemessen werden. Unter diesem Gesichtspunkt ist der erste Auswaschungsdurchgang dieser konditionierten Schlacke zu betrachten. Damit liegt die V-Elution nach 24 h Wasserbeaufschlagung mit rund 293 µg/l außerhalb des zu betrachtenden Spektrums. In den anderen drei Prüfkörpern konnten keine frei vorliegenden, quellfähigen Oxide festgestellt werden.

Basierend auf der Annahme, dass der Einbau der Spurenelemente in den Mineralen eine ausschlaggebende Rolle für deren Auswaschung spielt, entscheiden die besetzten Gitterplätze eines Elements über dessen Elutionspotential [3]. Die SiO_4^{4-} -Anionen binden sich nahezu ausschließlich in kalksilikatischen Phasen wie C_2S oder C_3S . In einem C_2S -Kristall können neben P- auch V- und Mo-Ionen gebunden werden, wie festgestellt wurde. FeO bildet mit CaO und MgO Wüstite aus. Bei einer höheren Oxidationsstufe des Eisens, wie Fe_2O_3 erstarrt ein kalkferritisches Mineral wie Srebrodolskit. Al-Ionen werden in dieser Betrachtung bevorzugt im kalkferritischen Kristall eingebaut und können dort die Fe^{3+} -Ionen ersetzen. Dadurch kann aus Srebrodolskit C_2F Brownmillerit $\text{C}_2(\text{F},\text{A})$ gebildet werden, die beide zur mineralischen Hauptgruppe der Brownmillerite gehören. In diesen Kristallen C_2F und $\text{C}_2(\text{F},\text{A})$ findet sich neben V auch Cr [144].

Um diese Hypothese an den Versuchsreihen zu testen, wurden die Ergebnisse der einzelnen Auswaschungsdurchgänge für jede Versuchsmischung gemittelt. Im Falle der mit OPS behandelten Probe wurde der erste Durchgang auf Grund des Freikalkgehaltes nicht gewertet. In **Abbildung 68** sind die Ergebnisse nach abnehmender V-Elution sortiert.

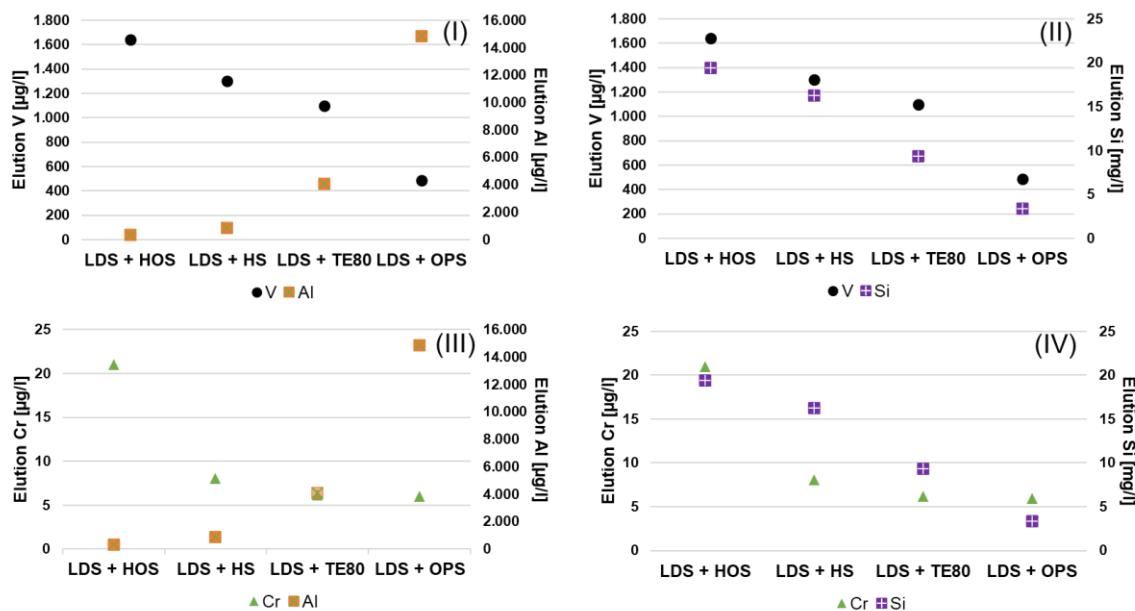


Abbildung 68: Mittlere Elutionsergebnisse von V (I, II) und Cr (III, IV) zu Al (I, III) und Si (II, IV) der Versuchsreihen im Vergleich zueinander

In Teilbild (I) und (II) wurde die mittlere V-Auswaschung gegen die gemittelte Al- und Si-Auswaschung aufgetragen. Aus den Daten kann abgeleitet werden, dass bei niedrigen Al-Gehalten ein höherer Wert an V auftritt. In den Proben, die

Hochofenschlacken enthielten, wurde kein zusätzliches Aluminiumoxid zugegeben. Hier wird V vor allem in kalsilikatischen und Cr in kalkferritischen Phasen gebunden. Das Silizium wird nahezu ausschließlich im C₂S- und C₃S-Kristall gebunden. Wenn diese Phase anfängt zu eluieren, kann V freigesetzt werden.

Die gemittelten Ergebnisse der Cr-Auslaugung, in Teilbild (III) und (IV), die gegen Al- und Si-Auswaschungswerte aufgetragen sind, weisen ein ähnliches Verhalten wie V auf. Hier ist anzumerken, dass Cr bevorzugt in den kalkferritischen Phasen gebunden ist. Durch die Zugabe der Al₂O₃-Träger könnte es zu einer Stabilisation dieser Phase durch ihre Transformation gekommen sein.

An dieser Stelle sind die Sekundärphasen zu nennen, die sich bei Kontakt eines Minerals mit einer wässrigen Lösung bilden können. In Kapitel 2.4 auf Seite 39 wurden diese beschrieben. Aus der Datenlage kann theoretisiert werden, dass die Sekundärphase Kalziumaluminathydrat (CAH) als Produkt des C₂(F,A)-Kristalls Elemente wie V weniger löslich in wässrigen Umgebungen bindet als die Kalziumsilikathydrat-Phase (CSH) der kalsilikatischen Minerale. Ein möglicher Grund hierfür könnte potentiell im Oxidationsstatus des Vanadiums liegen und wie es in dieser Form im Kristallgitter integriert vorliegt. Falls Vanadium wie Phosphor im C₂S-Gitter vorliegt, kann es als fünfwertiges Ion betrachtet werden [221]. Phosphor reagiert in der flüssigen Schmelze zuerst mit Kalk zu C₃P und wird anschließend in der C₂S-Phase stabil gebunden, wenn Temperatur und Sauerstoffpartialdruck stimmen [67, 85]. Vanadium könnte dementsprechend zu C₃V reagieren und so in der C₂S-Phase stabilisiert werden. In Anlehnung an die Beschreibung der Auswaschung wie in Kapitel 2.4 auf Seite 39 als inverses Kristallwachstum bilden die gelartigen Sekundärphasen ein Reservoir, woraus Elemente ausgewaschen werden können. Im Gegensatz zum fünfwertigen Status wird das Vanadium als dreiwertiges Ion in die kalziumaluminatferritische Phase eingebaut. Hier könnte es sowohl mit Fe³⁺ als auch Al³⁺ substituieren.

Ein weiterer Hinweis auf die Auswaschung gibt die Größe der kalksilikatischen Körner der mit Hochofenschlacken behandelten Proben. In **Abbildung 69** werden die lichtmikroskopischen Aufnahmen der drei Schlackenproben gezeigt, die mit HS (I+II) und HOS (III) behandelt wurden.

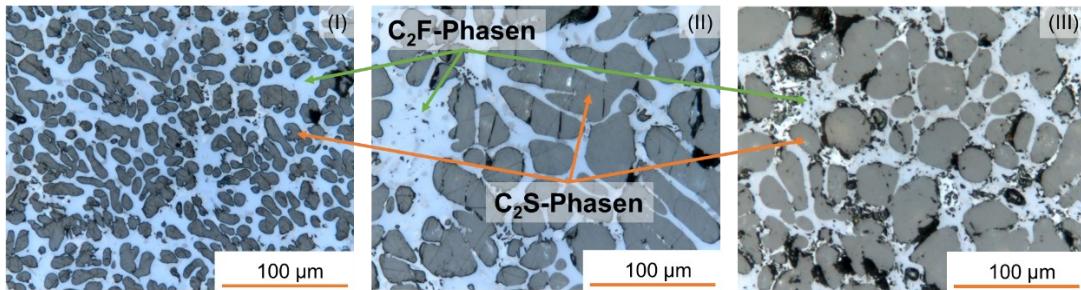


Abbildung 69: LDS mit HS (I+II) und HOS (III) und der Einfluss der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Korngröße

Das Teilbild (I) stammt aus einer Probe, die am äußeren Rand der erstarrten Schlacke gezogen wurde. Hier konnten Abkühlungsgeschwindigkeiten von bis zu 1550 K/s erreicht werden. Je weiter die Schale der behandelten Schlacke wuchs, desto besser wurde die Wärmeisolation im Inneren dieser für die Restschmelze. Der abgebildete Ausschnitt in Teilbild (II) stammt aus dem Inneren des erstarrten Blockes, der auch für die Auswaschungsuntersuchungen verwendet wurde. Die Körner der C_2S -Phase erfuhren eine langsamere Erstarrung und konnten somit größer werden. Im Vergleich zu der feineren Verteilung der C_2S -Phasen durch schnellere Abkühlung, sind durch eine langsamere Erstarrung auch die Phasen zwischen den Körnern, die C_2F -Phasen, mehr Raum einnehmend. Die atomaren Verhältnisse, die aus der EDX-Untersuchung ermittelt wurden, deuten alle auf C_2F -Kristalle hin, dennoch können hier auch die Wüstit-Phasen vermutet werden, wie sie aus den unbehandelten Konverterschlacken bekannt sind.

Der Vergleich zwischen Teilbild (II) und (III) lässt nun einen Schluss über den Einfluss von Korngrößen auf die Auswaschung zu. Die mit HOS-behandelte Probe im Teilbild (III) stammt aus dem Inneren der erstarrten Schlacke und zeigt kleinere C_2S - und C_2F -Körner als die in Teilbild (II). Die Zusammensetzung der Probe lässt auf einen Liquiduspunkt im Bereich von 1850 °C schließen. Die mit HS konditionierte Schlacke lag dabei näher an der Isotherme von 1800 °C. Die gemittelte Auswaschung des Vanadiums lag mit rund 1641 µg/l um 20,5 % höher als jene der Probe, die mit HS behandelt wurde. Dies lässt den Schluss zu, dass kleinere Körner ein höheres Elutionspotential aufweisen als größere. Eine Begründung hierfür könnte die

spezifische Oberfläche der Körner sein. Ebenso sind die Risse, die eine Auswaschung in einem Korn hinterlässt, näher am Kern eines Korns. Hierdurch sind die im größeren Korn innenliegenden Elemente weiterhin von der Flüssigkeit isoliert.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass eine Konditionierung von Konverterschlacken im Graphitstabofen funktioniert. Die Temperaturen innerhalb des Ofens sind ausreichend, um auch hochschmelzende Phasen zu erzeugen. Die Konditionierung mit Hochofenschlacken zeigte zwar eine Verbesserung der V-Auswaschung im Vergleich zu einer natürlich gealterten Konverterschlacke, jedoch erwiesen sich die Aluminiumoxidträger als effektivere Zusatzstoffe. Nur bei den Proben, die mit OPS behandelt wurden, konnte Freikalk gemessen werden.

6.4. Schlackenkonditionierung im Industriemaßstab

Nach den erfolgreichen Versuchen im Labormaßstab sollten diese Ergebnisse auf Mengen übertragen werden, wie sie im integrierten Hüttenwerk anfallen. Mittels der Einblasanlage, beschrieben in Kapitel 4.4, wurden SiO_2 in Form von Quarzsand (S50T), Al_2O_3 als Tonerderegnerat (TE80), und SiO_2 zusammen mit Al_2O_3 und Alkalien namentlich Phonolith eingebracht.

Insgesamt wurden 52 Einblasversuche im Zeitraum vom 07.06. bis 15.11.2019 an den Konvertern A und B der SZFG durchgeführt. In **Tabelle 13** sind diese Schmelzen mit positivem Verlauf aufgetragen worden. Positiv ist in diesem Fall so zu werten, dass die vorgesehene Menge an Injektionsmaterial vollständig in die Schlackenschmelze eingebracht werden konnte. Technische Probleme, wie beispielsweise ein Zusetzen der Injektionslanze, führten zum Abbruch des Versuches.

Tabelle 13: Anzahl der durchgeführten bzw. erfolgreichen Versuche

	TE80	S50T	Phonolith
Versuchszahl	17	32	3
Anzahl positiver Versuche	16	25	3

6.4.1. Konditionierung mit Tonerde

Wie oben beschrieben, wurde die Erhöhung des Tonerdeanteils der Konverterschlacke durch die Zugabe eines Tonerderegnerats TE80 gewährleistet. Im folgenden Teil werden die Ergebnisse dieser Versuche präsentiert und im Anschluss diskutiert. Zu Anfang wird die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Konverterschlacke dargestellt. Hierbei werden die Untersuchungsergebnisse der RFA-Analyse sowie des Königswasseraufschlusses vorgestellt. Die thermochemische Simulation mit der Software *FactSage* konnte eine Vorausschau auf das Abkühlverhalten und die Mineralogie geben. Die Untersuchungsergebnisse der XRD-Analyse zeigten die mineralogische Zusammensetzung der konditionierten Konverterschlacke. Die theoretische Betrachtung der Viskosität im Vorfeld sicherte einen erfolgreichen Versuchsablauf.

6.4.1.1. Chemische und mineralogische Veränderung der Konverterschlacke durch Tonerderegeneratzugabe

Der Chemismus der Konverterschlacke wurde durch die Zugabe der Tonerde in Richtung der Ecke der netzwerksbildenden Elemente, repräsentiert durch die SiO_2 -Ecke im Dreiecksdiagramm. Dies ist in **Abbildung 70** zu erkennen. Im roten Kreis sind die Zusammensetzungen der Konverterschlacken nach einer Behandlung mit Tonerde aufgetragen und mit einem „+“ beschriftet. Unterhalb davon sind die ursprünglichen Schlacken zu sehen und mit einem „X“ gekennzeichnet. Das rote „X“ markiert jene Schlacke, die bereits in Kapitel 5 diskutiert wurde. Die in Blau und Orange markierten Proben werden näher betrachtet, da diese besonders aussagekräftig sind. Hierbei handelt es sich um die mit 11 Gew.-% TE80 behandelte Probe in Orange und mit 15 Gew.-% TE80 konditionierte Schlacke in Blau.

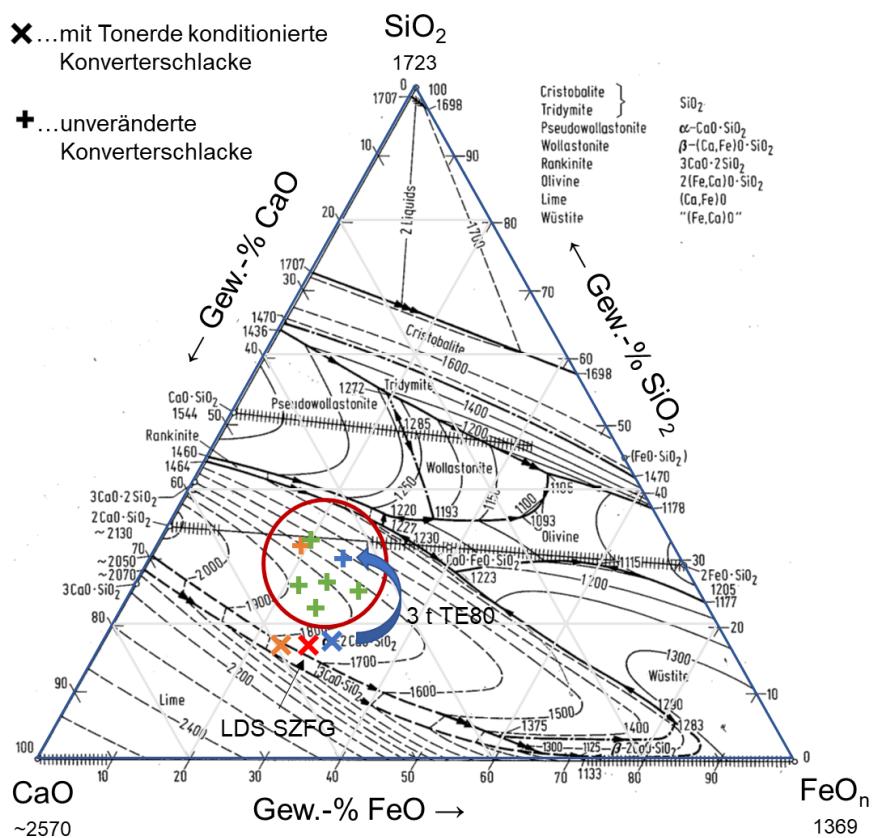


Abbildung 70: Veränderung der Schlackenzusammensetzung durch Tonerdezugabe im Phasendiagramm $\text{CaO}-\text{FeO}_n-\text{SiO}_2$ nach [72]

Die chemische Veränderung der Schlacken drückte sich durch die Zugabe der Tonerde in einem Anstieg des Al_2O_3 -Gehaltes auf etwa 12-16 Gew.-% aus. Die Basizität aus Gleichung 32 der Ausgangsschlacke lag bei 3,3 und wurde durch die Konditionierung auf 1,8 abgesenkt.

Der orangenen Probe wurden zwei Tonnen Tonerderegenerat injiziert. Hierbei konnten etwa 11 Gew.-% Tonereregenerat umgesetzt werden. Die Versuchsschlacke wurde nach dem Versuchsende in das Brammenbett gekippt, wie es in Abbildung 25 auf Seite 69 dargestellt ist. Bei der blauen Probe wurden insgesamt drei Tonnen Tonerderegenerat zugesetzt, was einer Zugabe von circa 15 Gew.-% entsprach. Eine Probenentnahme erfolgte vor und nach dem Versuch mit einer Stahlstange direkt aus dem Versuchskübel. Die Schlacke wurde im Anschluss nicht im Brammenbett vergossen, sondern im Kübel belassen, bis eine vollständige Erstarrung und Abkühlung auf Umgebungstemperatur erfolgte. Im nachfolgenden Teil lautet die Bezeichnung zur Unterscheidung **gleichgewichtsnaher** (Ggw.) Erstarrung im Kübel und **gleichgewichtsfernen** (**ungleichgewichtsnahen**, Uggw.) Erstarrung an der Stahlstange. Der Vanadiumwert in diesen Proben wurde durch RFA-Analyse bei durchschnittlich 0,51 Gew.-% gemessen.

Der blau markierten Probe wurden drei Tonnen Tonerderegenerat zugesetzt. Da diese Menge nicht in einem Zug in die Schlacke eingebracht werden konnte, musste nach 2 t eine Pause zum Nachfüllen des Materials von etwa acht Minuten eingelebt werden. In **Abbildung 71** ist diese Behandlungspause eingetragen.

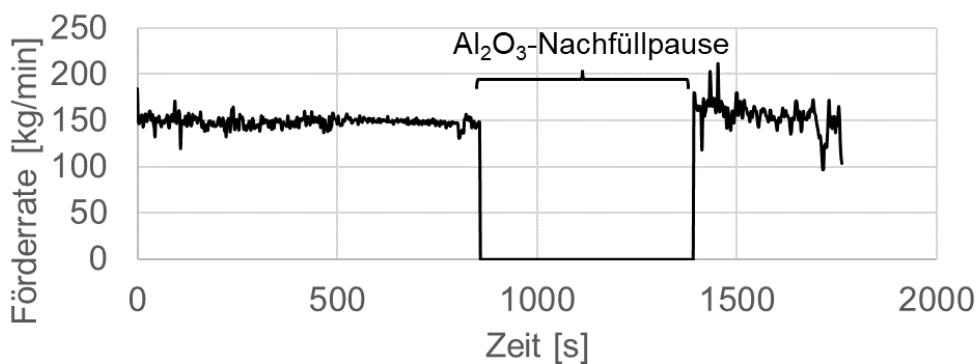


Abbildung 71: Al_2O_3 -Förderrate über die Behandlungszeit

Die gesamte Behandlungszeit betrug rund 30 Minuten. Das Material wurde mit einer durchschnittlichen Förderrate von 144,4 kg/min eingebracht. Es ist erkennbar, dass sich das System am Anfang der Behandlung und nach der Nachfüllpause erst wieder einschwingt. Dies dauert etwa neun Minuten. Die Schwingung wird durch das Pulsieren des Druckluftstromes ausgelöst. Insgesamt wurden 3207 m^3 Druckluft eingebracht. Dies entspricht einer Sauerstoffmenge von 674 m^3 Sauerstoff.

Die mineralogische Zusammensetzung der Schlacke änderte sich durch die Zugabe des Tonerderegenerats. Dies beeinflusste den Liquidus- und Soliduspunkt hin zu tieferen Temperaturen sowie die Viskosität der Schlacke zu höheren Werten. Um sicherzustellen, dass die konditionierte Schlacke im Anschluss an die Behandlung nicht bereits im Kübel gefriert, wurde durch *FactSage*, wie beschrieben, eine Phasenbestandskalkulation durchgeführt. In **Abbildung 72** ist das Ergebnis dieser Kalkulation aufgetragen.

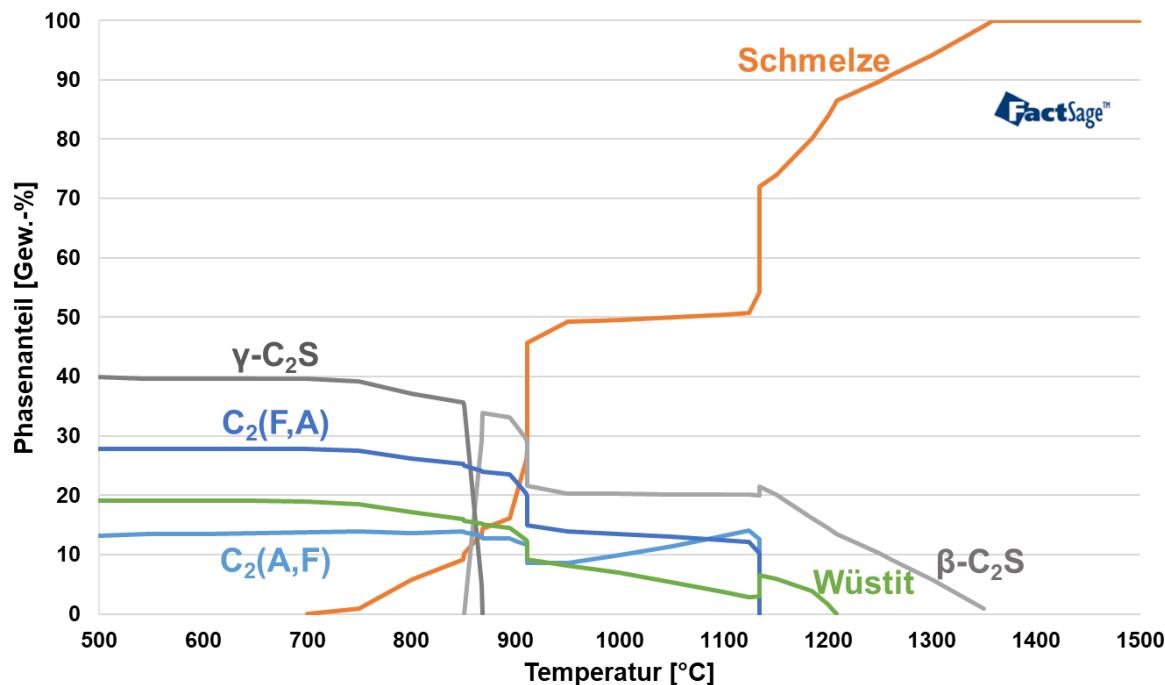


Abbildung 72: Berechneter Phasenbestand durch den Abkühlungsverlauf einer mit 15 Gew.-% TE80 behandelten LDS

Im Unterschied zu Abbildung 70, in der die Zusammensetzungen der behandelten Schlacken im quasi-ternären Phasendiagramm eingezeichnet sind, konnte durch die thermodynamische Software ein Liquiduspunkt von rund 1350 °C berechnet werden. Dies entspricht dem Schmelzpunkt der C_2S -Phase. Im Beispiel in Abbildung 72 wurde eine Zugabe von 15 Gew.-% TE80 angenommen.

Da die Berechnungen vor den Versuchen durchgeführt wurden, ist eine vereinfachte Schlackenzusammensetzung zu Grunde gelegt, die in **Tabelle 14** aufgetragen ist.

Tabelle 14: Angenommene Zusammensetzung zweier LD-Schlacken (unbehandelt und mit Zugabe von 15 Gew.-% Tonerderegenerat)

[Gew.-%]	CaO	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO
LDS	58,9	19,4	12,9	2,5	3,7	2,6
+ 15 Gew.-% TE80	51,2	16,9	13,2	13,3	3,2	2,3

Als Starttemperatur wurden 1600 °C gewählt. Da die Solidifikation der Schlacke erst unter 1400 °C beginnt, ist der Startwert im Diagramm angepasst dargestellt. Bei 1358 °C beginnt die Formation der ersten C₂S-Kristalle. Bei etwa 870 °C findet eine Phasentransformation dieser Kristalle von β auf γ statt. Bei 1135 °C beginnen die Kristalle der kalkaluminatferritischen Phasen aus der Schmelze auszufallen. Die Wüstit-Phase weist mit 1206 °C einen etwas höheren Liquiduspunkt auf. Die Abwesenheit von Freikalk ist durch die ausreichend hohe Zahl an Bindungspartnern für den Kalk zu erklären. Bei einer Zugabe von 15 Gew.-% TE80 kann somit nach der vorliegenden Simulation eine vollständige Abbindung des Freikalks erfolgen, wenn der Ausgangskalkgehalt bei rund 56 Gew.-% liegt. Aus einer Simulation für die Zugabe von 10 Gew.-% TE80 und gleicher Ausgangsschlacke ging hervor, dass nach der vollständigen Erstarrung rund 5 Gew.-% ungebundener Kalk vorliegen kann.

Der Phasenbestand durch die Behandlung mit rund 11 Gew.-% recyceltem Feuerfestmaterial zeigte, dass der Anteil der kalksilikatischen C₂S-Phase von etwa 60 Gew.-% auf knapp unter 50 Gew.-% reduziert wurde, wie aus **Abbildung 73** hervorgeht. Ein weiterer Unterschied findet sich in der Veränderung der kalkferritischen C₂F-Phase. Diese machte in unbehandelten Schlacken bis zu einem Viertel des Phasenbestandes aus. Durch die Konditionierung mit TE80 konnten zwei verschiedene Brownmillerite ($\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,211}\text{Al}_{0,789}\text{O}_5$, $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,724}\text{Al}_{0,276}\text{O}_5$) gemessen werden. Eine semi-quantitative Abschätzung ergab, dass die kalkaluminatferritische Phase C₂(F,A) bei knapp 40 Gew.-% lag.

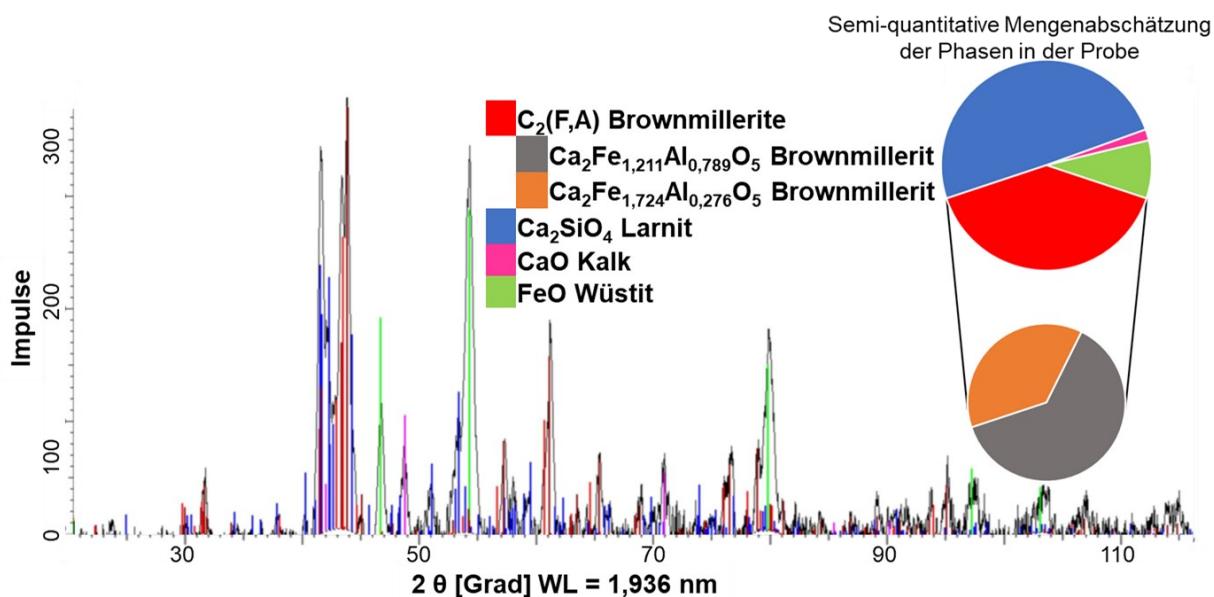


Abbildung 73: Phasenbestand einer Konverterschlacke mit rund 11 Gew.-% TE80

Neben der semi-quantitativen Mengenabschätzung konnte zusätzlich auf einen amorphen Anteil von 20 bis 30 Gew.-% geschätzt werden. Durch die gleichgewichtsferne Abkühlung steigerte sich dieser Wert basierend auf den Werten auf geschätzte 30 bis 50 Gew.-%. Da in dieser Probe 15 Gew.-% TE80 zugegeben wurden, ist diese Entwicklung durch die Steigerung der netzwerksbildenden Bestandteile nicht verwunderlich.

In Abbildung 74 ist das Ergebnis der semi-quantitativen Röntgenbeugung dargestellt. Der Phasenbestand setzt sich aus den drei bekannten Hauptphasen Wüstit und einem mengenmäßigen Gleichgewicht zwischen C₂S- und C₂(F,A)-Phase.

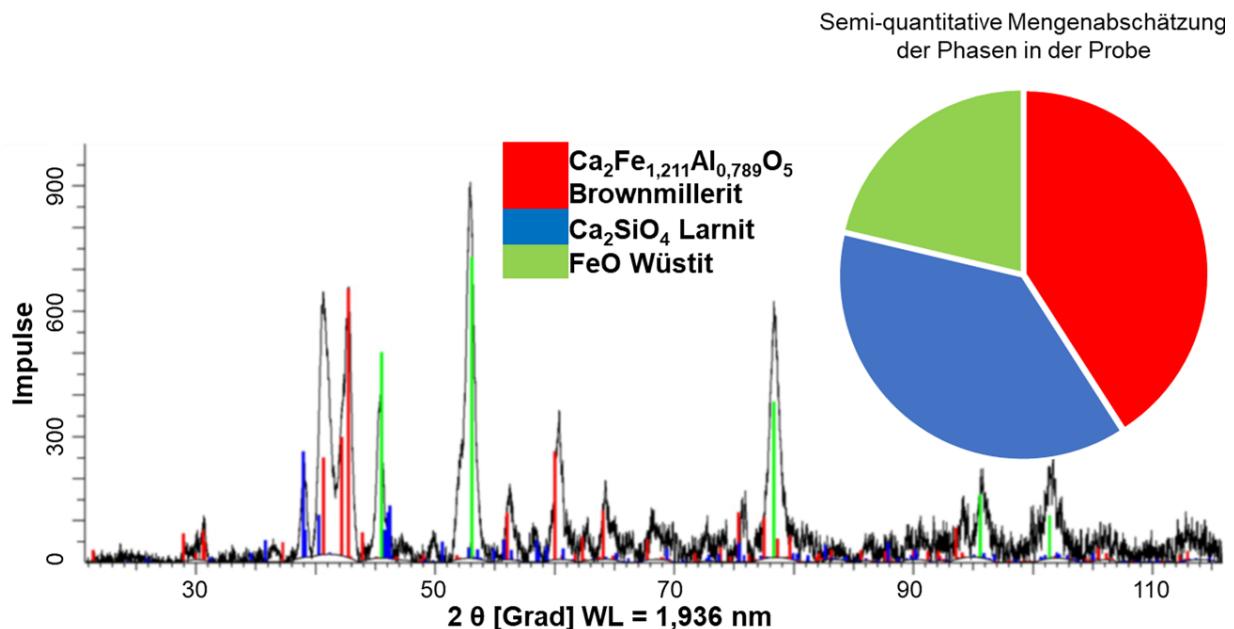


Abbildung 74: Phasenbestand einer Konverterschlacke mit rund 15 Gew.-% TE80

6.4.1.2. Einfluss der Erstarrungsgeschwindigkeit einer konditionierten Konverterschlacke

Der Großteil der Versuchsschmelzen wurde ins Schlackenbeet mit Brammenbett verkippt. Die Erstarrung erfolgte hier an der Atmosphäre und nach etwa 24 h erfolgte die Probenentnahme. Diese Methode war eine Abbildung einer rascheren Erstarrung als im großen Schlackenbeet, wo am Tag rund 50 bis 70 Schlackenschmelzen verkippt werden.

Als langsame Erstarrungsform kühlten die Schlacken mit 15 Gew.-% TE80 im Kübel ab. Es dauerte knapp zwei Wochen, bis die Schlacke eine Temperatur erreichte, um mit der Probenentnahme beginnen zu können. Auf Grund der langen Abkühlzeit kann hier angenommen werden, dass die Schlacke gleichgewichtsnah erstarrte.

Das Material an der Oberfläche hatte eine schieferartige Morphologie, wie in **Abbildung 75** zu erkennen ist.



Abbildung 75: Gleichgewichtsnah erstarrte Konverterschlacke, die mit Tonerderegenerat behandelt wurde

Die Mulde in der Mitte der Oberfläche war ein Versuch, das schieferartige Material manuell abzuheben. Da der Bohrer auf einem solchen Untergrund nicht stabil platziert werden konnte, war keine direkte Bohrung von der Oberfläche in das Innere der erstarrten, behandelten Schlacke im Kübel möglich.

Als alternative Probeentnahme wurde der Kübel gekippt. Dies erfolgte auf einer überdachten, freien Fläche, auf welcher der Kübel bis zu diesem Zeitpunkt gelagert worden war. Im Anschluss erfolgte eine Beprobung der Bruchstücke. Aus einem Bruchstück, das sich im mittleren Bereich aller drei Raumrichtungen befand, wurde eine Bohrkernprobe gezogen.

Diese ist in **Abbildung 76** abgebildet. Optisch ist zu erkennen, dass im Bereich der Außenkante des Bruchstückes eine dichte Phase vorliegt. Auf diesen verdichtenen Teil folgt eine poröse Struktur. Je weiter der Bereich am Herzstück des Küberls lag, desto deutlicher wird eine Dendritenstruktur erkennbar.

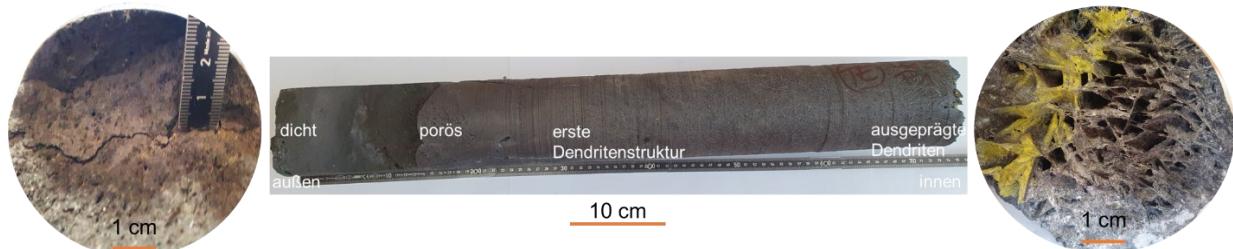


Abbildung 76: Bohrkernprobe einer konditionierten Konverterschlacke

Die chemische Zusammensetzung dieser Probe ist in **Tabelle 15** aufgetragen. Im linken Teil der Probe, der optisch dicht aussieht, wurden knapp 50 Gew.-% CaO, 25 Gew.-% Fe_xO_y, 11 Gew.-% SiO₂ und 8 Gew.-% Al₂O₃ analysiert. In diesem ersten Abschnitt zeigt sich die größte Anhäufung von SiO₂. Im porösen und im Bereich mit dendritischer Struktur bleibt dieser zwischen fünf und sechs Gew.-%. Die gemessenen Werte des Al₂O₃ verhalten sich invers zu denen des SiO₂. Bei höheren Werten an SiO₂ wurde weniger Al₂O₃ festgestellt. Das CaO, welches im äußeren Bereich höhere Werte zeigt, liegt in den inneren Regionen der Probe mit 40 und 41 Gew.-% vor. Der V-Wert der Proben ändert sich nur gering, jedoch kann ein Konzentrationsgefälle von außen nach innen festgestellt werden.

Tabelle 15: Chemische Zusammensetzung der Bohrkernprobe über die Länge

[Gew.-%]	dichter Bereich		poröser Bereich		dendritischer Bereich		
CaO	49,55	43,88	41,34	40,95	40,75	40,37	41,39
Fe _x O _y	25,38	28,49	29,28	29,78	30,22	30,79	29,52
SiO ₂	10,53	7,58	6,20	6,05	5,72	5,30	6,69
Al ₂ O ₃	7,09	11,49	14,81	14,77	14,99	15,11	14,07
MnO	3,88	4,36	4,25	4,30	4,35	4,51	4,27
MgO	2,33	2,99	2,76	2,79	2,63	2,59	2,77
P ₂ O ₅	0,41	0,24	0,21	0,17	0,18	0,14	0,17
TiO ₂	0,44	0,53	0,59	0,59	0,60	0,61	0,58
V	0,39	0,45	0,57	0,58	0,56	0,58	0,55
	außen	→		→		→	innen

Diese gleichgewichtsnah erstarrte Probe unterscheidet sich von der Stangenprobe, die direkt nach der Behandlung aus dem Kübel gezogen wurde. Dies wird beispielsweise anhand der divergenten Morphologie der Schlacken deutlich.

In Abbildung 77 ist die REM-Aufnahme der gleichgewichtsnah erstarrten Probe zu sehen.

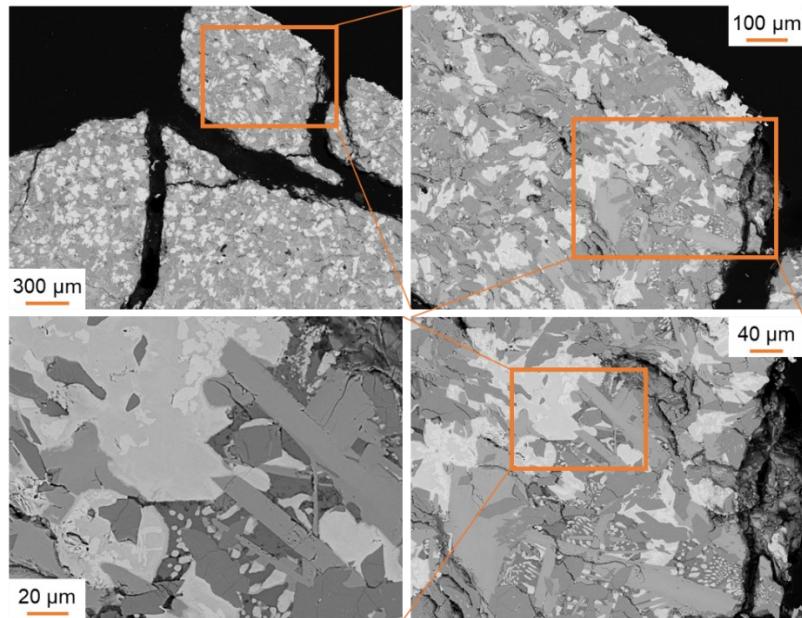


Abbildung 77: REM-Aufnahme einer gleichgewichtsnah erstarrte LDS mit 15 Gew.-% TE80

Die einzelnen Phasen sind an den unterschiedlichen Grautönen zu unterscheiden. Die EDX-Untersuchung erbrachte hier keine neuen Erkenntnisse. Neben Magnesiowüstiten in den helleren Grautönen wurde $C_2(F,A)$ sowie C_2S in dunklerer Farbe festgestellt. Was durch die Röntgenbeugung nicht identifiziert wurde, ist Kalkaluminat, auf das es Hinweise in der EDX-Analyse gibt. Die Erstarrungsform zeigt unregelmäßige Kornformen. Die Wüstit-Phasen scheinen die in der Erstarrungsreihenfolge früher gebildeten C_2S - und $C_2(F,A)$ -Körner einzuschließen. Die beiden zuletzt genannten Phasen zeigen nahezu gerade verlaufende Phasengrenzen. Im Gegensatz dazu zeigt die im *Disäquilibrium* erstarrte Stangenprobe einen höheren Anteil an dendritischen Kornformationen, die zwischen globulitischen Körnern liegen. Diese rundlich erscheinenden Körner sind C_2S -Phasen. Die Wüstit-Kristalle sind in der dendritischen Form erstarrt und die Brownmillerite scheinen zwischen diesen beiden Phasen zu liegen. Ein weiteres Phänomen in dieser Probe scheint der Einschluss einer Gasblase zu sein.

Im oberen linken Bild der Abbildung 78 ist diese fast 1 mm große Blase zu erkennen. Die Zusammensetzung dieser Blase konnte auf Grund des Analyseverfahrens nicht identifiziert werden. Es könnte sich dabei um eine Ausgasung während des Abkühlens handeln, oder ein Lufteinschluss durch das Gefrieren der Probe an der Stahlstange.

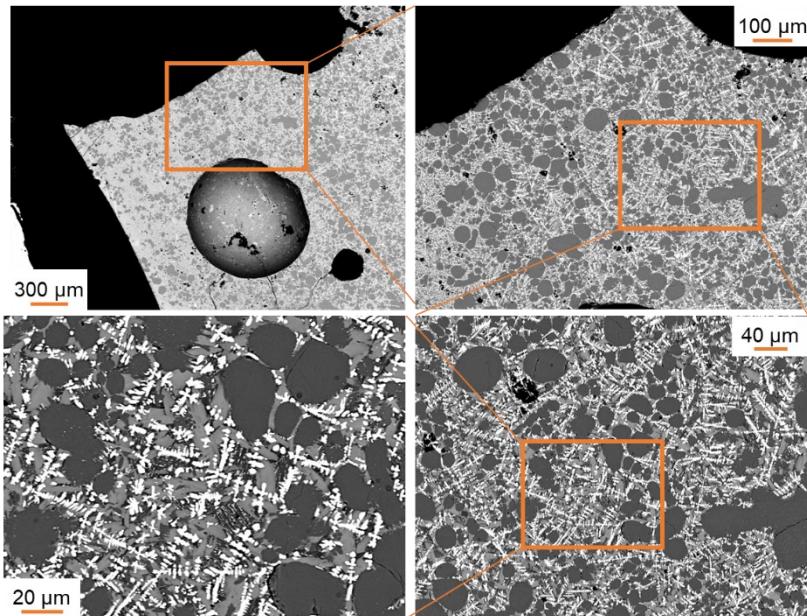


Abbildung 78: REM-Aufnahme einer Stangenprobe der LDS mit 15 Gew.-% TE80

Die gemessene Volumenzunahme der mit rund 15 Gew.-% TE80 behandelten Schlackenprobe nach 24 h wurde nach DIN EN 1744-1 [222] auf 1,35 Vol.-% gemessen. Die Stangenprobe aus demselben Versuch ergab einen Wert von 0,15 Vol.-%. Die injizierte Tonerde band den Freikalk und konnte so die Raumbeständigkeit der Schlacke einstellen.

6.4.1.3. Einbau von Nebenelementen in TE80 konditionierten Konverterschlacken

Die in der Schlacke gelösten Nebenelemente wurden mit Hilfe von REM-Aufnahmen mit EDX-Analyse untersucht. Aus den Laborversuchen ist bekannt, dass V weiterhin in die kalksilikatischen sowie in die neugebildeten kalkaluminatferritischen Phasen eingebaut wird. Diese Erkenntnisse bestätigten sich in den Industrieversuchen. Durch die Vielzahl der Versuche im Industriemaßstab und den daraus entstandenen EDX-Daten konnte eine fundierte Abschätzung in Bezug auf die Wirtsphasen der Spurenelemente getroffen werden.

In **Tabelle 16** sind die durchschnittlichen, elementaren Zusammensetzungen dieser Phasen aufgetragen. Die Hauptelemente der drei Phasen sind Ca, Si, Fe und O.

Tabelle 16: Drei primäre Phasen einer mit Al_2O_3 -konditionierten Konverterschlacke mit ihren elementaren Zusammensetzungen in [Gew.-%]

[Gew.-%]	Ca	Si	Fe	Mg	Al	O
o	47,08	15,10	1,19	0,28	0,51	33,24
	34,20	1,22	20,01	0,32	11,12	29,12
	3,17	0,15	57,01	5,07	1,16	20,95
	Mn	P	Ti	V	Cr	
o	0,42	1,42	0,11	0,59	0,04	
	1,02	0	1,44	1,34	0,13	
	11,52	0	0,02	0,06	0,89	

Die Brownmillerit-Phase unterscheidet sich hierbei von den bekannten Phasen einer Konverterschlacke, die untersucht wurden. Diese Phase bildete sich durch die Zugabe des Al_2O_3 zur Schlacke. In **Abbildung 79** ist die Einheitszelle eines Brownmillerits dargestellt, die mit dem Programm *Vesta* erstellt wurde. Die in Grün und Schwarz gehaltenen Kugeln symbolisieren die Plätze der Fe- und Al-Ionen. Es kann dabei zwei Varianten geben. Entweder wird Fe mit 85 oder mit 55 % Wahrscheinlichkeit eingebaut, Al auf diesen Positionen mit 15 bzw. 45 % Wahrscheinlichkeit.

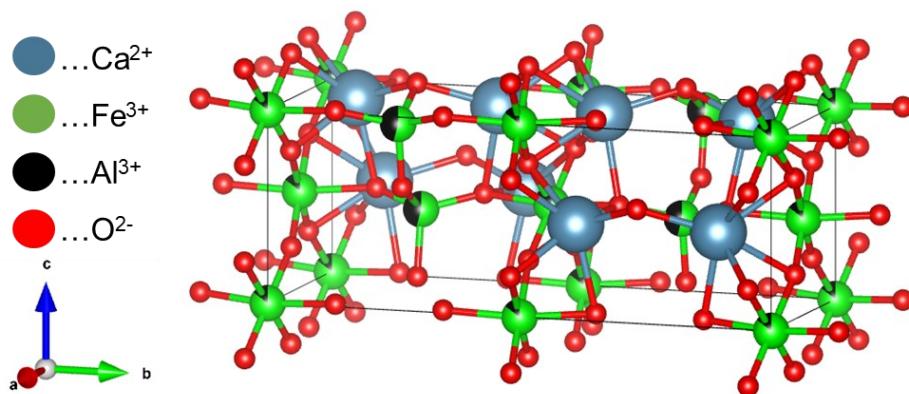


Abbildung 79: Einheitszelle eines $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,4}\text{Al}_{0,6}\text{O}_5$ -Brownmillerits

Das vorhandene Vanadium wurde mit durchschnittlich 1,34 Gew.-% in dieser Phase gemessen. Das Element Titan erreichte mit 1,44 Gew.-% in der Brownmillerit-Phase die höchsten Werte. Chrom wurde nur in geringen Mengen festgestellt. Eine weitere Erkenntnis aus dem Vergleich der Untersuchungen ist die Bevorzugung des V von höheren Al-Gehalten. Die aus der

Röntgenbeugung bekannten Brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,211}\text{Al}_{0,789}\text{O}_5$ und $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,724}\text{Al}_{0,276}\text{O}_5$ konnten vereinzelt in den EDX-Daten bestätigt werden. Hier ist auffällig, dass höhere V-Werte in Phasen gemessen wurden, die auch einen etwa 5 Gew.-% höheren Al-Anteil zeigten. Dies kann ein Hinweis auf das Einbauverhalten des Vanadiums sein.

In **Abbildung 80** konnte in einer wellenlängendifpersiven Röntgenspektroskopieaufnahme (WDS) mit *Element-Mapping* V in einer kalkaluminatferritischen Phase gefunden werden.

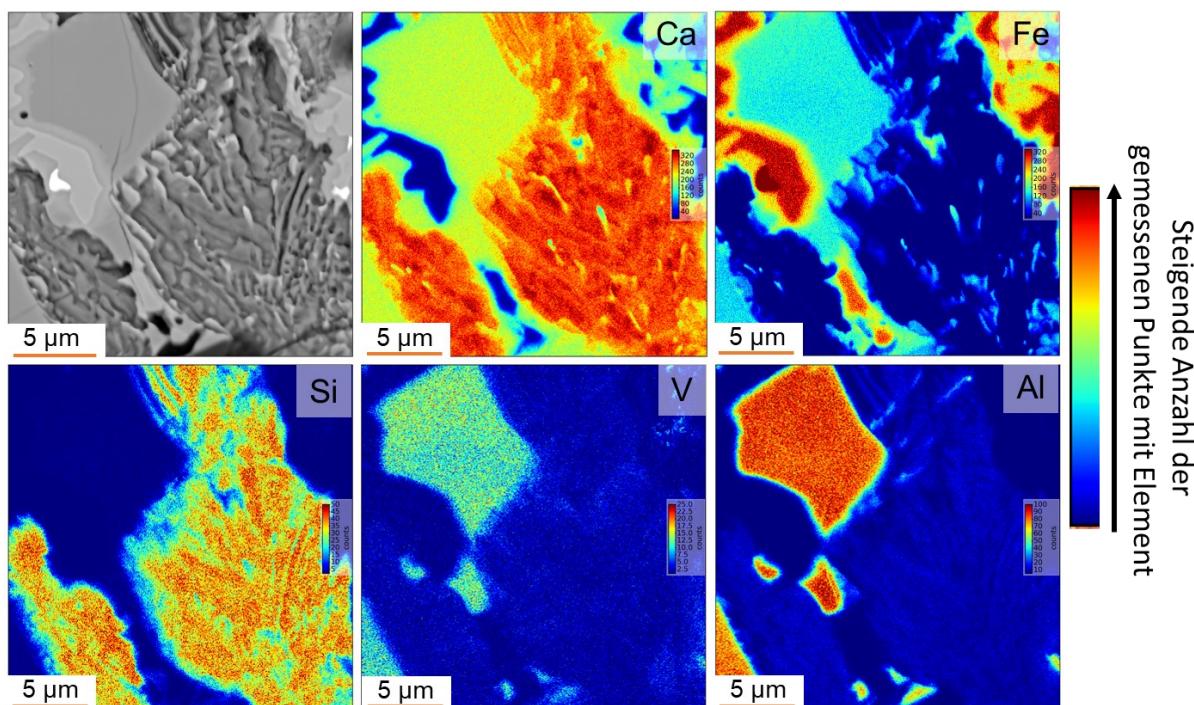


Abbildung 80: WDS-Aufnahme einer Konverterschlacke mit *Element-Mapping*

In der Larnit-Phase konnte Phosphor mit durchschnittlich 1,42 Gew.-% gemessen werden. In den anderen beiden Hauptphasen wurde kein Phosphor identifiziert. Von den ursprünglichen 2,22 Gew.-% des Elements V verblieben noch 0,59 Gew.-% im Larnit-Kristall. Sofern Mo in messbaren Konzentrationen vorlag, dann wurde es in der C_2S -Phase festgestellt. Es konnte jedoch nur in Mengen gemessen werden, die nah an der Bestimmungsgrenze von etwa 0,01 Gew.-% lagen. Daher konnte hier keine genaue Aussage über das Bindungsverhalten getroffen werden.

Die gemessenen Wüstit-Phasen bestehen aus Fe, Mn, Mg, Ca und O. In diesen Phasen war nahezu kein Vanadium gelöst, jedoch sind diese die bevorzugten Wirtsphasen des Cr, vor dem Brownmillerit.

6.4.1.4. Auswaschungsverhalten

der

Al_2O_3 -konditionierten

Konverterschlacken

Damit eine konditionierte Konverterschlacke als Ersatzbaustoff verwendet werden kann, ist deren Elutionsverhalten von entscheidender Bedeutung. Die Auswaschungsvorgänge sind abweichend von der EBV [4], die nur einen Durchgang vorschreibt, in höherer Zahl durchgeführt worden. Dies soll Hinweise auf das Langzeitverhalten der Schlacken geben. Das Eluat wurde, wie in DIN Norm 19529 [44] beschrieben, gefiltert und anschließend mittels Atomspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) untersucht.

In **Abbildung 81** sind die Elutionsergebnisse einer mit 11 Gew.-% TE80 behandelten Konverterschlacke aufgetragen. An dieser repräsentativen Probe kann der Einfluss einer Schlackenkonditionierung durch die Erhöhung des Al_2O_3 -Gehaltes erklärt werden.

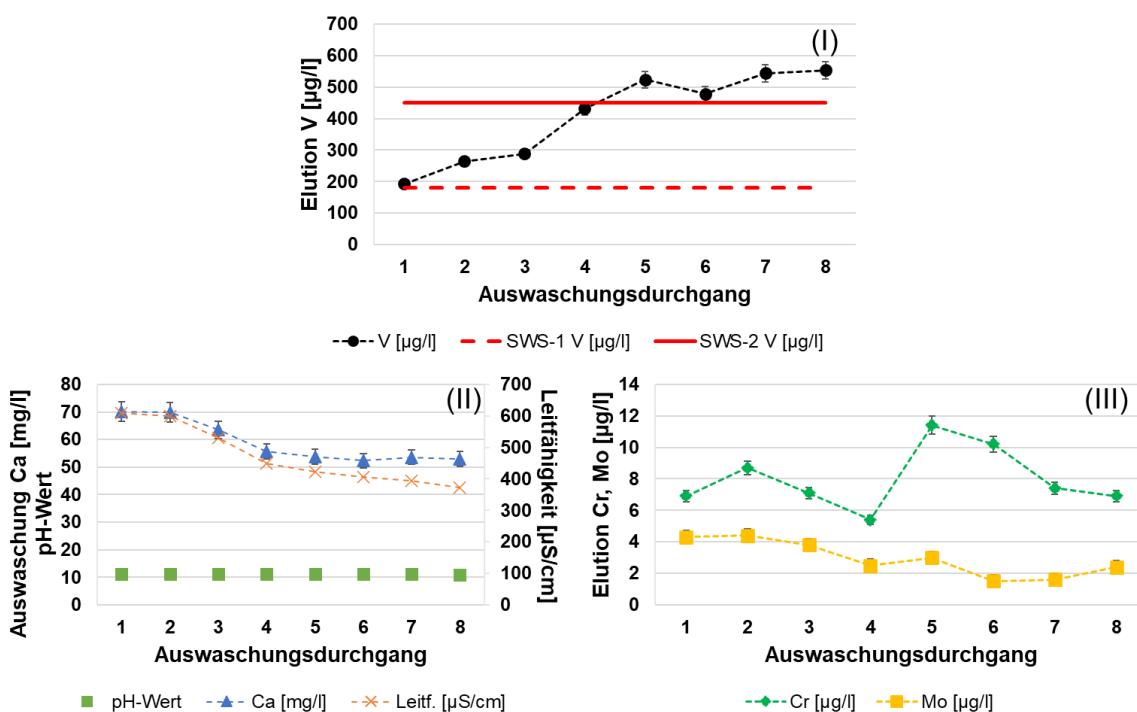


Abbildung 81: Elutionsergebnisse (V, Ca, Cr, Mo) einer LDS mit rund 11 Gew.-% TE80
In Teilbild (I) ist der Austrag des V zu erkennen. Zwischen dem ersten und dem vierten Durchgang kann die Schlacke nach EBV SWS-2 [4] eingesetzt werden. Hier liegt die mittlere Elution bei 294,6 $\mu\text{g/l}$. Ab der fünften Auswaschung bis zur achten pendelt der Wert im Mittel um 523,8 $\mu\text{g/l}$. In den ersten vier Messungen liegt die mittlere Ca-Elution bei 64,8 mg/l und die Leitfähigkeit bei 547 $\mu\text{S/cm}$. Aus Teilbild (II) wird deutlich, dass die Leitfähigkeit und Ca-Auswaschung direkt proportional sind. Ebenso ist in

Teilbild (II) der pH-Wert der Lösung aufgetragen, der von 11,29 auf 11,18 sinkt. Die Werte des Cr und Mo liegen deutlich unterhalb der EBV SWS-1 Grenzwerte von 110 µg/l und 55µg/l.

Aus den mit rund 15 Gew.-% TE80 behandelten Schlacken wurden zwei unterschiedliche Proben gezogen. Die erste wurde direkt nach dem Versuch aus der flüssigen Phase gezogen. Diese Stangenprobe entspricht einer Abkühlung im gleichgewichtsfernen Zustand und weist einen höheren amorphen Anteil auf, wie aus der Röntgenbeugungsuntersuchung bekannt ist. Nach der vollständigen Erstarrung im Kübel kann von einer gleichgewichtsnahen Abkühlung ausgegangen werden. In **Abbildung 82** sind die Ergebnisse der Elutionsuntersuchungen aufgetragen. Diese Werte stammen aus denselben Probenmengen, aus denen die untersuchte Stangenprobe (Uggw.), sowie die Bohrkernprobe (Ggw.) stammen. An der V-Elution in Teilbild (I) ist erkennbar, dass beide Schlackenproben nach EBV SWS-1 als Ersatzbaustoff eingebaut werden dürfen.

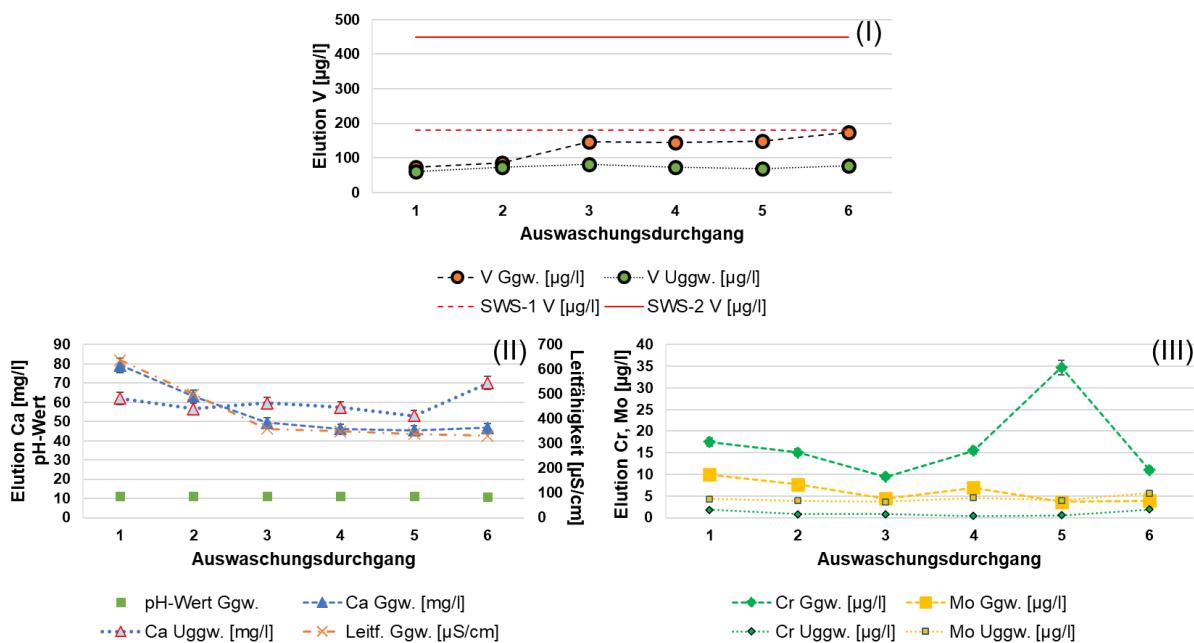


Abbildung 82: Elutionsergebnisse (V, Ca, Cr, Mo) einer LDS mit 15 Gew.-% TE80 und in zwei unterschiedlichen Abkühlszenarien erstarrt

Die jeweils höchsten Werte treten im letzten Durchgang auf. Aus der Probe der langsameren Erstarrung traten noch 173,5 µg/l V in der Lösung auf. Für die rascher erstarrte Schlacke liegt der letzte Wert bei 77,4 µg/l. Ein interessanter Fakt ist die Ca-Elution in Teilbild (II) von beiden Untersuchungen, auf der im Diskussionsteil näher eingegangen wird. Die Erstarrung in der Nähe des Gleichgewichts zeigte eine mittlere

Auswaschung von 61,5 mg/l, während die ungleichgewichtsnahe Erstarrung 59,8 mg/l Ca freisetzte. Die Cr-Elution der langsam erstarrten Probe zeigte deutlich höhere Werte, die im Bereich von 13,4 µg/l mit einem mehr als doppelt so hohen Wert im fünften Eluat von 34,7 µg/l lagen. Im Unterschied dazu liegen die Cr-Messwerte der rascher erstarrten Stangenprobe nahe an der Messgrenze. Hierin könnte ein Hinweis liegen, welche Phasen der erstarrten Schlacke amorpher Natur sind. Es bleibt zu erwähnen, dass alle Elutionsmesswerte mit Fehlerbalken versehen wurden. Jedoch verschwinden diese hinter den eingetragenen Messpunkten. Daher können die jeweiligen Randbereiche dieser Markierungen als Fehlerwert in die y-Richtung angesehen werden

6.4.2. Konditionierung mit Quarzsand

Wie eingangs in Kapitel 2.3.4 auf Seite 36 beschrieben, ist die Zugabe von Quarzsand eine seit dem 19. Jahrhundert bekannte Methode der Schlackenkonditionierung. Durch das Silizium des Roheisens ist SiO₂ bereits in der Schlacke. Basierend auf einer Literaturrecherche wurde SiO₂ in Form von Quarzsand in die Schlacke eingeblasen, um einerseits die bekannte Wirkung der Volumenstabilisierung zu erreichen, andererseits hydraulisch aktive Phasen zu erreichen und wiederum andererseits den Einfluss des Quarzsandes auf die V-Auswaschung zu untersuchen.

6.4.2.1. Chemische und mineralogische Veränderung einer Konverterschlacke mit Quarzsandzugabe

Aus **Abbildung 83** gehen die veränderten Zusammensetzungen der Konverterschlacken nach Zugabe von unterschiedlichen Mengen SiO_2 hervor. Ein „X“ markiert dabei den Ausgangszustand der Schlacke, während ein „+“ den konditionierten Zustand markiert.

- ✗ unveränderte Konverterschlacke
- + mit Quarzsand konditionierte Konverterschlacke

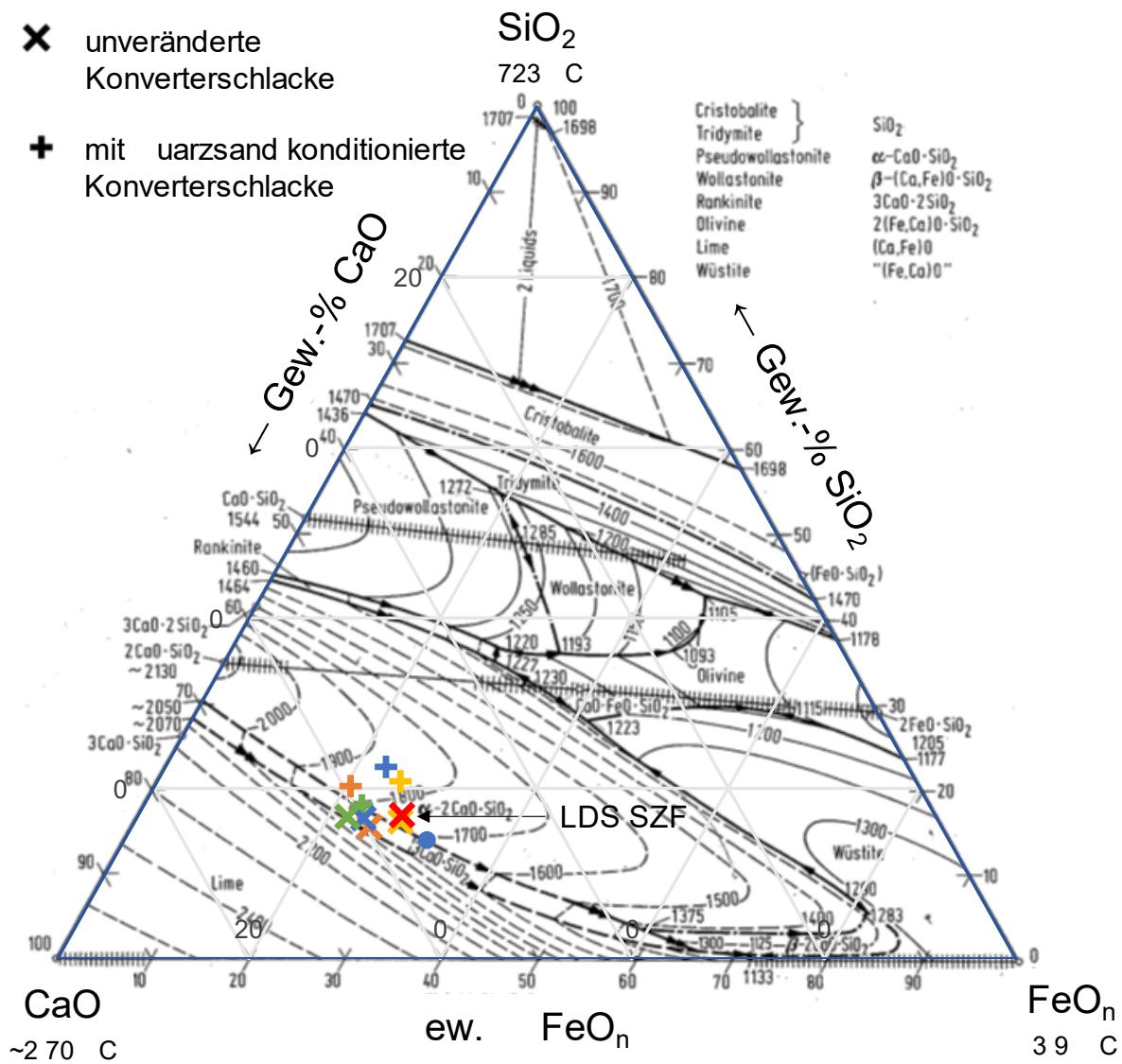


Abbildung 83: Veränderte Zusammensetzung der Konverterschlacken nach Zugabe von 5,0-10,0 Gew.-% SiO_2 nach [72]

Die grüne Farbe zeigt die Zugabe von 5,0 Gew.-% SiO_2 . Die orangenen Markierungen sind die der 7,5 Gew.-% Zugabe. Blau markiert die Zugabe von 9,5 Gew.-%. Der blaue Punkt stellt die Analyse der Schlackenschale aus diesem Versuch dar, also den Rest, der nach dem Kippen der Schlacke im Kübel verbleibt, da er an der Wand gefroren ist.

Die gelben Markierungen indizieren die Zugabe von 10,0 Gew.-%. Das rote „X“ ist die Zusammensetzung der in Kapitel 5 vorgestellten, exemplarischen Konverterschlacke. Das Phasendiagramm im Hintergrund stammt wie bei Abbildung 70 aus dem Schlackenatlas [72]. Die eingetragenen Zusammensetzungen wurden durch RFA ermittelt.

Obwohl die Injektion des Quarzsandes im Unterschied zu TE80 mit wenig technischen Problemen wie beispielsweise Verstopfern einherging, konnten die eingebrachten Mengen nicht immer vollständig nachgewiesen werden. So wurde bei dem Versuch 5,0 Gew.-% SiO₂ einzubringen, anschließend 4,37 Gew-% in der Schlacke gemessen. Die Basizität änderte sich von 5,5 auf 3,78. In dem Versuch, den SiO₂-Gehalt um 7,5 Gew.-% zu erhöhen, stieg dieser in der untersuchten Probe um 3,75 Gew.-%. Die Basizität zeigte einen Ausgangswert von 4,35. Die größte Steigerung des SiO₂-Gehaltes wurde bei der Probe mit 9,5 Gew.-% SiO₂ festgestellt. Hier stieg der Wert um 7,51 Gew.-% an. Die Basizität der Schlacke wurde mit 4,69 vor der Behandlung und 2,66 danach kalkuliert. In der untersuchten Schale war kein nennenswerter, zusätzlicher Anstieg zu verzeichnen. Für 10,0 Gew.-% Zugabe wurde eine SiO₂-Erhöhung von 6,51 Gew.-% aufgezeichnet. Die Basizität veränderte sich von 5,03 auf 2,99. Der V-Anteil der Proben lag durchschnittlich bei 0,6 Gew.-%. Über alle vier Proben konnte ein Cr-Anteil von durchschnittlich 0,25 Gew.-% gemessen werden.

Wie auch für die Zugabe des Tonerderegenerats wurden die mineralogische Zusammensetzung und das Abkühlverhalten im Vorfeld mit *FactSage* simuliert. Hier wurde basierend auf der repräsentativen Zusammensetzung der Ausgangsschlacke, 10 Gew.-% Quarzsand (S50T) zugegeben, wie in **Tabelle 17** aufgelistet.

Tabelle 17: Angenommene Zusammensetzung einer LD-Schlacke und mit Zugabe von 10 Gew.-% Quarzsand

[Gew.-%]	CaO	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO
LDS	58,9	19,4	12,9	2,5	3,7	2,6
+ 10 Gew.-% S50T	53,5	17,6	20,8	2,3	3,4	2,4

Aus **Abbildung 84** geht hervor, dass der Liquiduspunkt der Schlacke oberhalb von 1600 °C liegt. Ebenso ist der berechnete Soliduspunkt zwischen 1100 und 1200 °C höher als bei einer unkonditionierten Konverterschlacke.

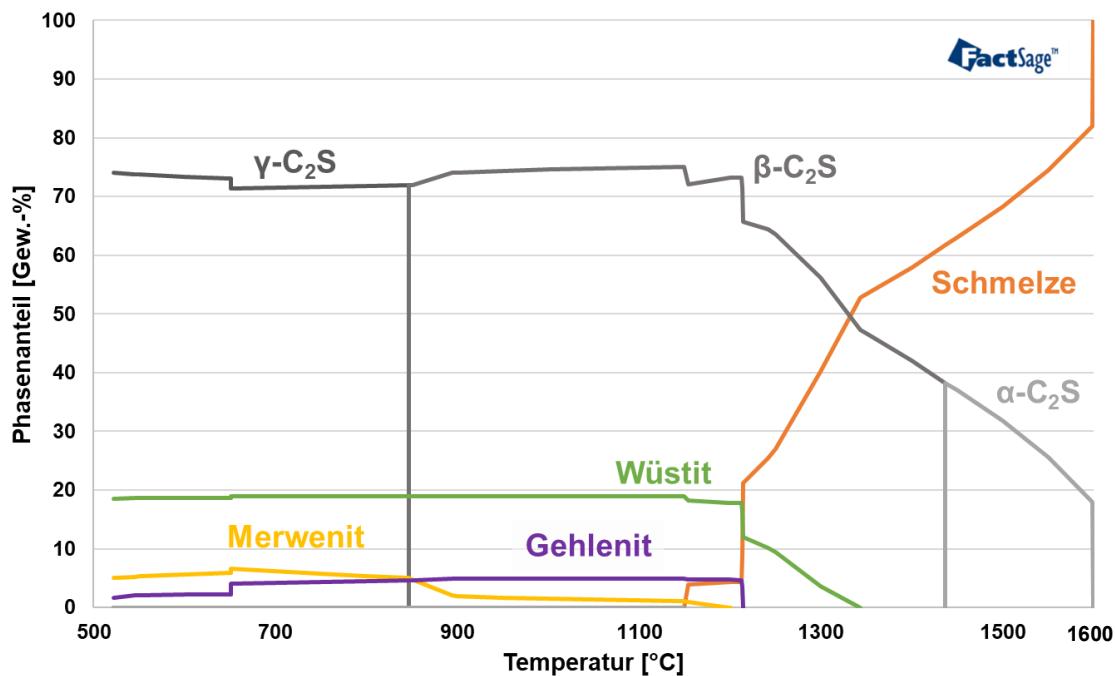


Abbildung 84: Berechneter Phasenbestand durch den Abkühlungsverlauf einer mit 10 Gew.-% S50T behandelten LDS

Ein Grund hierfür liegt darin, dass die primäre Phasenzusammensetzung C₂S-Kristalle bildet. Neben diesen liegen Wüstit-Phasen vor. Ebenso konnte auf Grund der Anwesenheit von Ca, Al, Mg und Si Phasen von Gehlenit und Merwenit kalkuliert werden. Diese beiden Phasen konnte in der Röntgenbeugung nicht nachgewiesen werden, wie aus **Abbildung 85** hervorgeht.

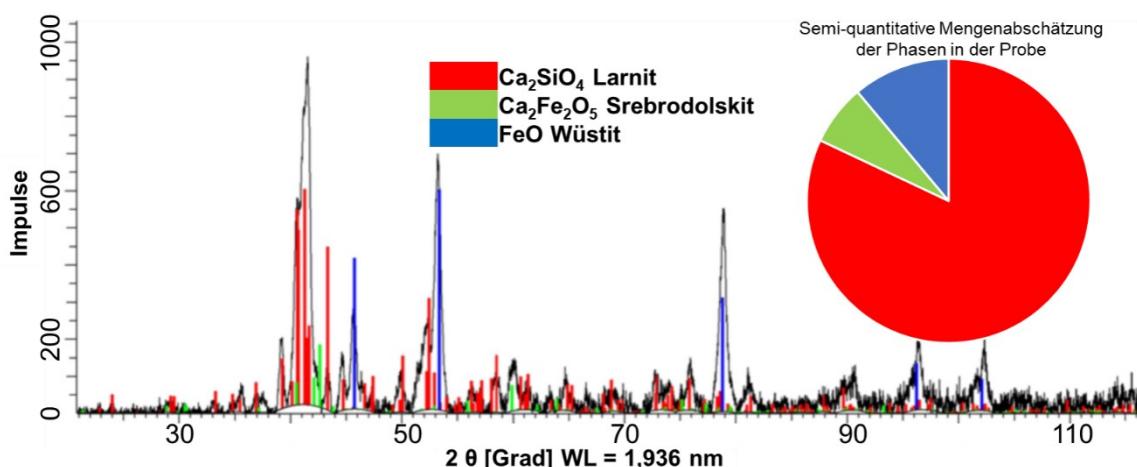


Abbildung 85: Phasenbestand einer Konverterschlacke mit rund 10 Gew.-% S50T

Durch den Anstieg des C₂S-Gehalts in der Probe auf fast 80 Gew.-% fielen Nebenphasen, die in Simulation theoretisch entstehen könnten, in den nicht mehr messbaren Bereich. Das vorhandene Eisenoxid kann sich mit Kalk zur C₂F-Phase binden oder als Wüstit-Kristalle erstarren.

6.4.2.2. Auswaschungsverhalten von Konverterschlacken mit Quarzsand

In **Abbildung 86** ist die Auswaschung von Vanadium über zehn simulierte Alterungsvorgänge der Konverterschlacken aufgetragen, die mit Quarzsand konditioniert wurden. Die Ergebnisse der ersten Auswaschung zeigen, dass die Proben, die mit 5,0-10,0 Gew.-% behandelt wurden, unterhalb der Grenzwerte der Ersatzbaustoffverordnung der SWS-1 liegen. Die Probe des mit 9,5 Gew.-% SiO₂ behandelten Materials lag im ersten Durchgang mit 276,6 µg/l unterhalb der Stahlwerksschlackenklasse zwei. Diese hatte damit den höchsten Anfangswert, pendelte aber ab dem dritten Durchgang um 600 µg/l und wies die geringste Auswaschung an Vanadium von allen vier gezeigten Stichproben auf. Es ist auffällig, dass sich der Verlauf aller vier Kurven ähnelt. So wird das Maximum im fünften Durchgang erreicht und ein Wendepunkt beispielsweise zwischen der achten und neunten Alterung beobachtet.

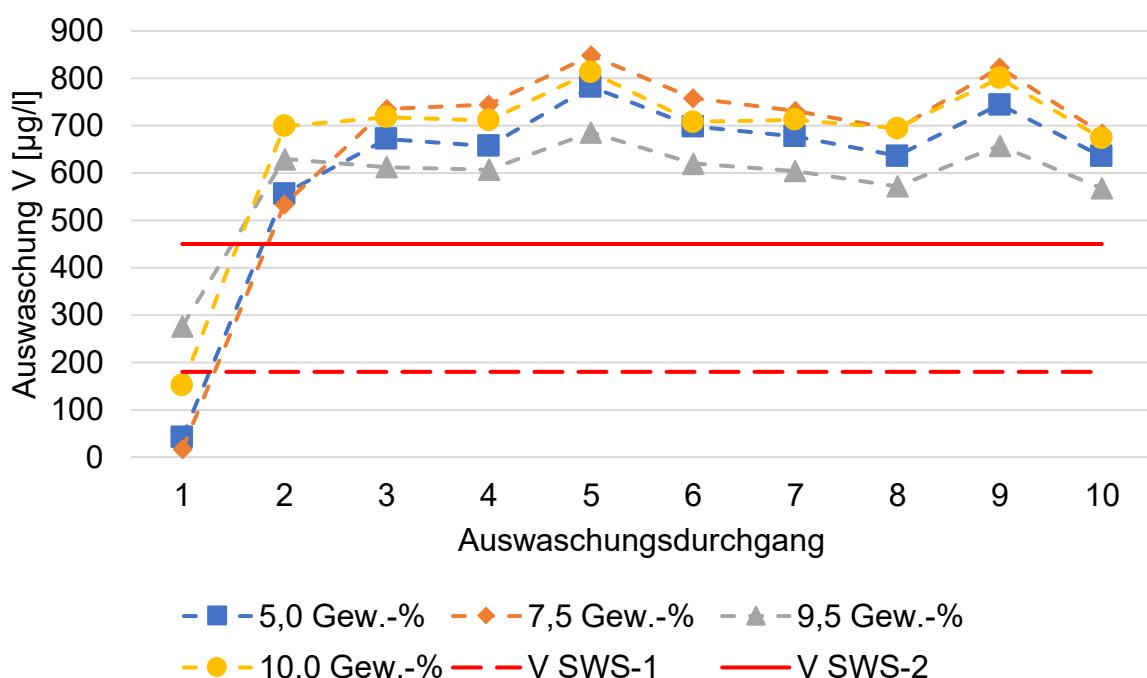


Abbildung 86: Auswaschungsverhalten von V aus SiO₂-behandelten Konverterschlacken mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen von SiO₂

6.4.3. Konditionierung mit Phonolith

Der dritte Zusatzstoff, der im Industriemaßstab zur Konditionierung einer Konverterschlacke getestet wurde, ist das magmatische Gestein Phonolith. Eine Zusammensetzung dieses Gesteins ist in Tabelle 8 aufgetragen. Das Material wurde auf Grund des Alkaligehaltes ausgewählt. Mit insgesamt 16,9 Gew.-% K_2O und Na_2O sollte die Liquidustemperatur so weit gesenkt werden, dass ein Erreichen der amorphen Phasen erleichtert wird. Der Anteil der netzwerksbildenden Oxide wurde durch 52,5 Gew.-% SiO_2 und 21,8 Gew.-% Al_2O_3 des Phonoliths gesteigert. Insgesamt wurde das Material in drei Versuchen injiziert. Hierbei verbrannten manche Bestandteile und es entwickelte sich eine starke Rauchentwicklung. Eine sichere Arbeitsumgebung innerhalb des Stahlwerkes konnte somit nicht mehr gewährleistet werden. Die zwei an einem Tag stattfindenden Versuche wurden gemeinsam im Versuchsbeet mit Brammen verkippt. Das Material des Dritten erstarrte im Kübel.

6.4.3.1. Oxidische und mineralogische Veränderung der Schlacke durch Phonolithzugabe

Die chemische Veränderung durch die Behandlung ist in **Abbildung 87** aufgetragen

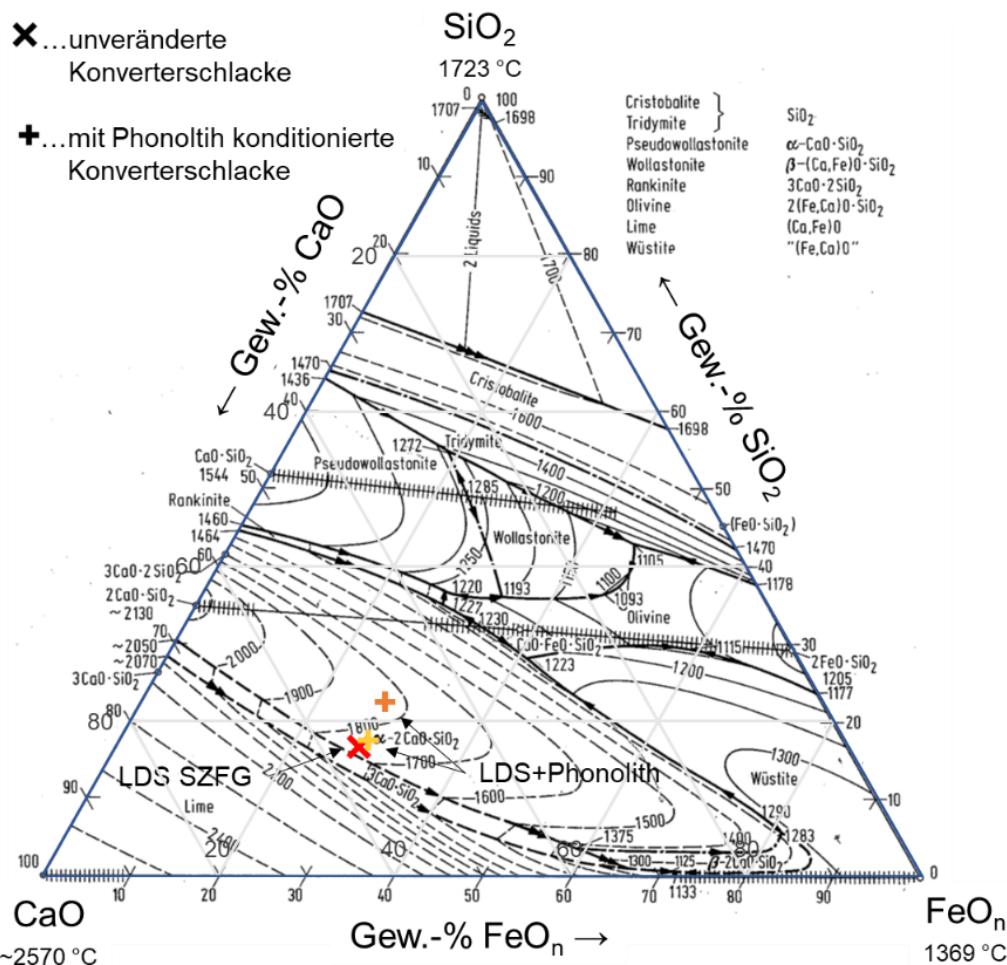


Abbildung 87: Einfluss auf die chemische Zusammensetzung durch Phonolithzugabe

Es ist zu erkennen, dass die orange markierte Probe im Bereich der C₂S-Phase liegt. Es handelt sich hierbei um den zweiten Versuch, bei dem zwei Tonnen des Materials zugeben wurden. Die Ausgangsschlacken zeigten kaum Gehalte an K₂O und Na₂O und lagen im Durchschnitt bei etwa 200 bis 300 ppm. Nach der Injektion des Phonoliths stieg der K₂O-Wert auf 1,33 Gew.-% an. Der Na₂O-Gehalt konnte auf 1,11 Gew.-% angehoben werden. Die Basizität nach der Behandlung lag bei 2,19. In dieser Probe wurden 0,54 Gew.-% Vanadium gemessen. Nach der Behandlung lagen 0,25 mol ungebundene Sauerstoffionen vor [210]. Das Verhältnis von Kationen zu Anionen stand nach der Behandlung bei 1,59. Das Ergebnis des ersten Versuches ist gelb markiert. Es ist auffällig, dass dieses dem Bereich der Ausgangsschlacke ähnelt. Hier sind die Werte des K₂O und Na₂O auf 0,55 und 0,53 Gew.-% gestiegen. Die Basizität der Probe der ersten beiden Versuche wurde auf 3,1 kalkuliert. Der Tonerdegehalt der Probe lag bei 5,25 Gew.-%, während Vanadium mit 0,49 Gew.-% festgestellt wurde. Der berechnete Anteil der ungebundenen Sauerstoffionen lag bei 0,53 mol [210]. Das Kationen- zu Anionen-Verhältnis hat sich nach der Behandlung auf 1,37 verändert.

6.4.3.2. Auswaschungsverhalten einer mit Phonolith behandelten Konverterschlacke

Das Auswaschungsverhalten des dritten Phonolithversuches ist in **Abbildung 88** in sieben Alterungsschritten aufgetragen. Der Ca-Gehalt des Eluats und die Leitfähigkeit weisen hier keinen ähnlichen Verlauf auf. Die Leitfähigkeit nimmt stetig von 693 auf 463 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ab. Der Ca-Wert steigt kontinuierlich von 48,5 auf 75,0 $\mu\text{g}/\text{l}$ an. Zwischen dem dritten und fünften Durchgang wird ein Plateau bei etwa 70 $\mu\text{g}/\text{l}$ durchschritten. Vom dritten auf den vierten Durchgang weisen auch die Nebenelemente Vanadium, Chrom und Molybdän einen starken Anstieg auf. Die V-Elution in Teilbild (I) liegt vom ersten Auswaschungsdurchgang oberhalb der Grenzwerte der EBV [4], die sich auf derselben Achse befinden. Der Anfangswert wurde bei 595,0 $\mu\text{g}/\text{l}$ gemessen. Im vierten Durchgang stieg der Wert bereits auf 807,7 $\mu\text{g}/\text{l}$ an. Das Maximum wird im Endwert mit 1143,0 $\mu\text{g}/\text{l}$ erreicht. Die Cr-Auswaschung in Teilbild (III) zeigt ihr Maximum direkt im ersten Auswaschungsdurchgang mit 24,6 $\mu\text{g}/\text{l}$. In der siebten Auswaschung wird das Minimum von 7,7 $\mu\text{g}/\text{l}$ erreicht. Der Mittelwert der Mo-Auswaschung liegt bei 3,6 $\mu\text{g}/\text{l}$, wobei das Maximum ebenfalls im vierten Durchgang mit 7,0 $\mu\text{g}/\text{l}$ gemessen wurde.

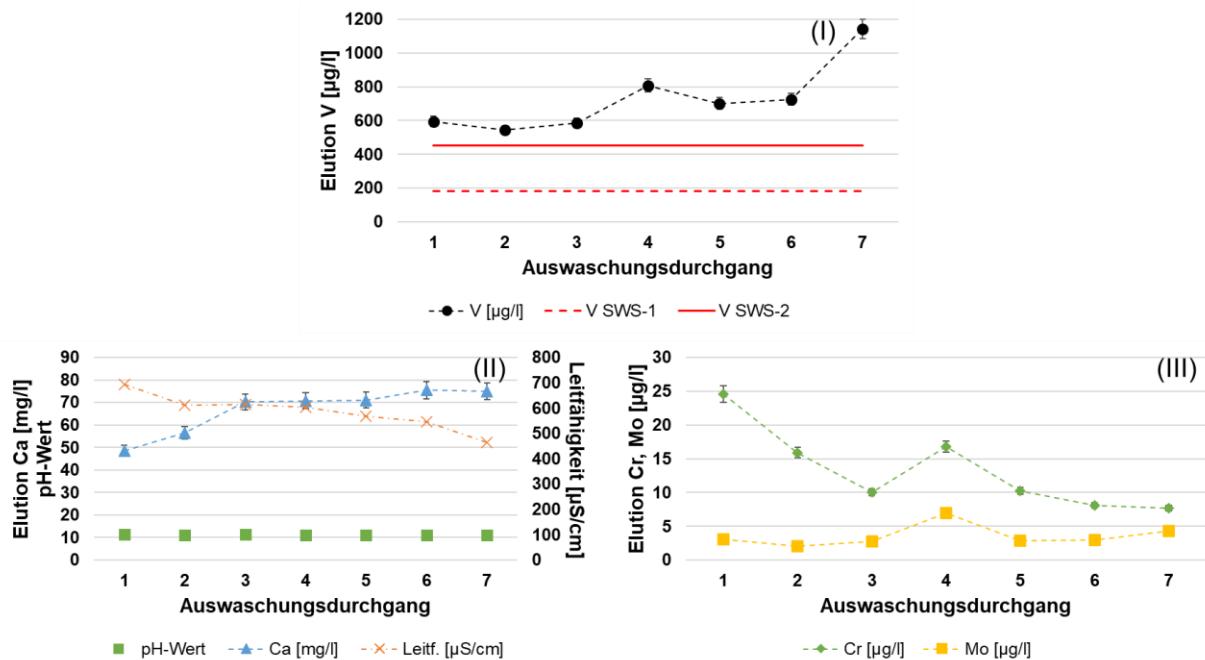


Abbildung 88: Elutionsergebnisse (V, Ca, Cr, Mo) einer LDS mit 10 Gew.-% Phonolith

6.4.4. Diskussion der Ergebnisse der Konditionierung im Industriemaßstab

In diesem Unterkapitel werden die Konditionierungsversuche in der gleichen Reihenfolge der Ergebnisse diskutiert.

Die oben besprochene Veränderung in oxidischer und mineralogischer Zusammensetzung wirken sich auf das Elutionsverhalten der Proben aus. Was auf den ersten Blick im Vergleich mit Abbildung 39 in Kapitel 5.4 auf Seite 88 erkennbar wird, ist die deutlich gefallene Auswaschung des Vanadiums. Konnten in einer Konverterschlacke, die gealtert, aber unbehandelt war, Vanadiumionen von 4.700 bis 5.600 µg/l gemessen werden, so reduzierte sich die Elution nach einer Behandlung mit Tonerde auf unter 1.000 µg/l, wie aus **Abbildung 89** hervorgeht.

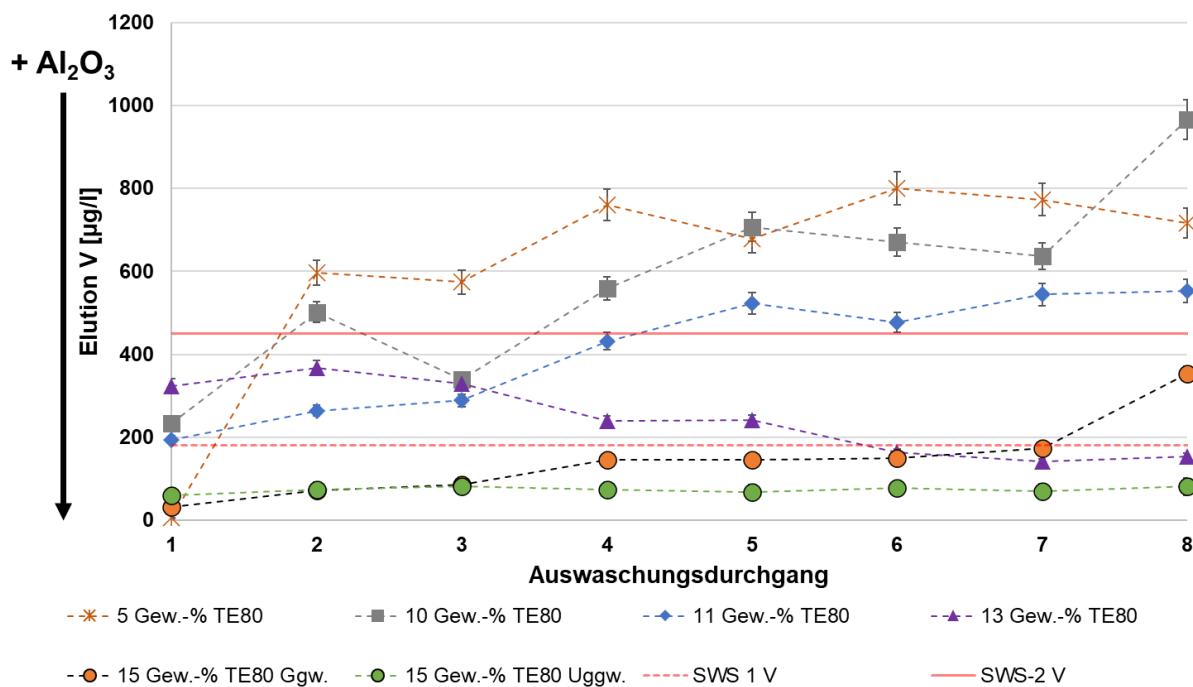


Abbildung 89: Ergebnisse der V-Elution einer Konditionierung mit Tonerderegenerat

Das Einbringen des SiO₂ in Form von Quarzsand, wie auch aus der Literatur bekannt, hat den SiO₂-Gehalt von ursprünglich 10-15 Gew.-% auf 20-25 Gew.-% steigen lassen. Die Steigerung hängt von unterschiedlichen Faktoren ab. In Abhängigkeit des Si-Gehalts im Roheisen wurden im Konverterprozess unterschiedliche Mengen an oxidiertem Material in die LDS transportiert. Ebenso wurden unterschiedliche Mengen an zusätzlichem SiO₂ in die LDS eingebracht. Die Entscheidung der einzubringenden Menge an SiO₂ wurde anhand der CaO-Betrachtung und einem Verwiegen der LDS

im Kübel vorgenommen. Die Endbasizität der LDS nach dem Konverterprozess lag bei vier bis fünf. Das Einbringen des SiO₂ senkte den Wert auf eins bis zwei.

In **Tabelle 18** sind die Ergebnisse der Versuche mit 10,0-12,0 Gew.-% SiO₂ aufgetragen. Der Zielwert von < 3,5 Vol.-% nach TL Gestein konnte in vier von fünf Versuchen erreicht werden. Der mittlere Freikalkgehalt konnte durch die SiO₂- Behandlung auf 2,2 Gew.-% gesenkt werden.

Tabelle 18: Ergebnis der LDS-Konditionierung hinsichtlich des Freikalkgehalts

	Vo	CaO _{frei} [Gew.-%] XRD
M	,9	2,2
M	3,7	2,1
M x	,2	4,6
M	0,7	0

6.5. Weiterführende Untersuchungen

Neben den bereits beschriebenen Untersuchungen wurden noch weitere Daten im Zuge der Versuche aufgenommen. Hierzu zählen Schlackentemperaturmessungen, DTA/DTG und HTM-Aufnahmen.

6.5.1. Temperaturmessungen

Wie in einem früheren Kapitel beschrieben, wurden zwei unterschiedliche Methoden zur Temperaturmessungen getestet. Eine Lasermessungen bringt den Vorteil der berührungslosen, kontinuierlichen Temperaturaufzeichnung über den Lauf des Prozesses. Die aufgezeichneten Messwerte konnten diese Hoffnung nicht bestätigen. Eine Temperaturmessung über die Schlackenkonditionierung hinweg konnte nicht erreicht werden, da die entstehenden Stäube und Gase des Prozesses die direkte optische Linie zwischen Laser und Badoberfläche blockierten. Die Messaufzeichnungen waren unrealistisch, zeigten Diskontinuität und wurden verworfen.

Die Messungen durch ein Thermoelement hingegen zeigten Ergebnisse im erwartbaren Bereich, die in **Abbildung 90** präsentiert sind.

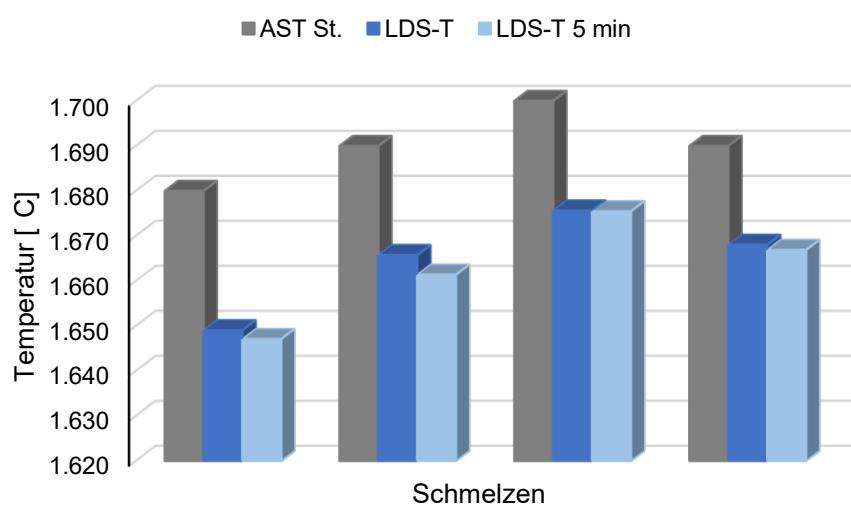


Abbildung 90: Ergebnisse der Temperaturmessungen an LDS
AST St. Abstichtemperatur Stahl,
LDS-T Schlackentemperatur,
LDS-T 5 min Schlackentemperatur nach fünf Minuten

Die grauen Balken repräsentieren die aufgezeichneten **Abstichtemperaturen** der **Stahlschmelzen** (AST St.). Diese wurden nach dem Blasprozess aus dem Konverter

gezogen und dienen der Überprüfung, ob die angezielten Werte erreicht werden konnten. In den aufgeführten Fällen lagen diese zwischen 1680 und 1700 °C.

Die Schlackentemperaturen (LDS-T) wurden, wie beschrieben, im Kübel nach dem Entleeren aus dem Konvertergefäß gemessen und in Abbildung 90 in dunkelblau gehalten. Die gemessenen Temperaturen lagen hier zwischen 1640 und 1680 °C. Es kann von einem durchschnittlichen Temperaturunterschied zwischen Stahlbad und Schlacke von 25-30 K gesprochen werden. Diese Zahl ist in Relation zu betrachten, da die Messungen der Schlackentemperatur *post* Stahlabstich und Schlackenentleeren geschahen. Neben einer verlängerten Verweilzeit der LDS im Konverter, konnte die Schlacke an der Umgebungsatmosphäre beim Ausleeren in den Kübel Temperatur abgeben. Diese Zeitspanne kann mit etwa 15 min kalkuliert werden. Damit ein Vergleich gezogen werden kann, wurde eine zweite Temperaturmessung der Schlacken nach fünf Minuten Verweilzeit im Schlackenkübel durchgeführt. Die Ergebnisse sind hellblau eingefärbt. Die Messungen lagen, wie zu erwarten, unter den Ausgangsmessungen, wobei unterschiedliche Abkühlraten vorlagen. Der höchste Temperaturunterschied konnte bei einer Stahlausgangstemperatur von etwa 1690 °C festgestellt werden, während der kleinste Temperaturunterschied bei einer Stahlabstichtemperatur von knapp 1700 °C vorlag. Die dritten und vierten Messungen zeigen eine ähnliche Stahlabstichtemperatur, während ein Unterschied in den LDS-Temperaturen und Abkühlraten dieser festzustellen ist. Die Gründe hierfür können in unterschiedlichen Zusammensetzungen der LDS liegen, ebenso können die Schlackenmengen eine Differenz aufweisen, genauso wie ein Unterschied in der Abstichdauer oder Menge des Stahlbades möglich ist.

6.5.2. Untersuchungen der Konverterschlacke mit DTA/DTG und HTM

Neben den oben genannten Untersuchungen wurde die LDS im Labor weiterhin durch eine **Differenz-Thermoanalyse/Differenz-Thermogravimetrie (DTA/DTG)** und mittels eines **Heiztischmikroskops (HTM)** untersucht. Hierbei wurden kleinste Mengen Konverterschlacke im Bereich von 1,0 g eingewogen und in einem Al_2O_3 -Tiegel in den jeweiligen Aggregaten aufgeheizt.

Das Ziel der DTA/DTG-Untersuchungen war die Aufnahme von thermodynamischen Daten einschließlich einer Schmelzpunktanalyse. In **Abbildung 91** ist das Ergebnis dieser Untersuchung aufgetragen.

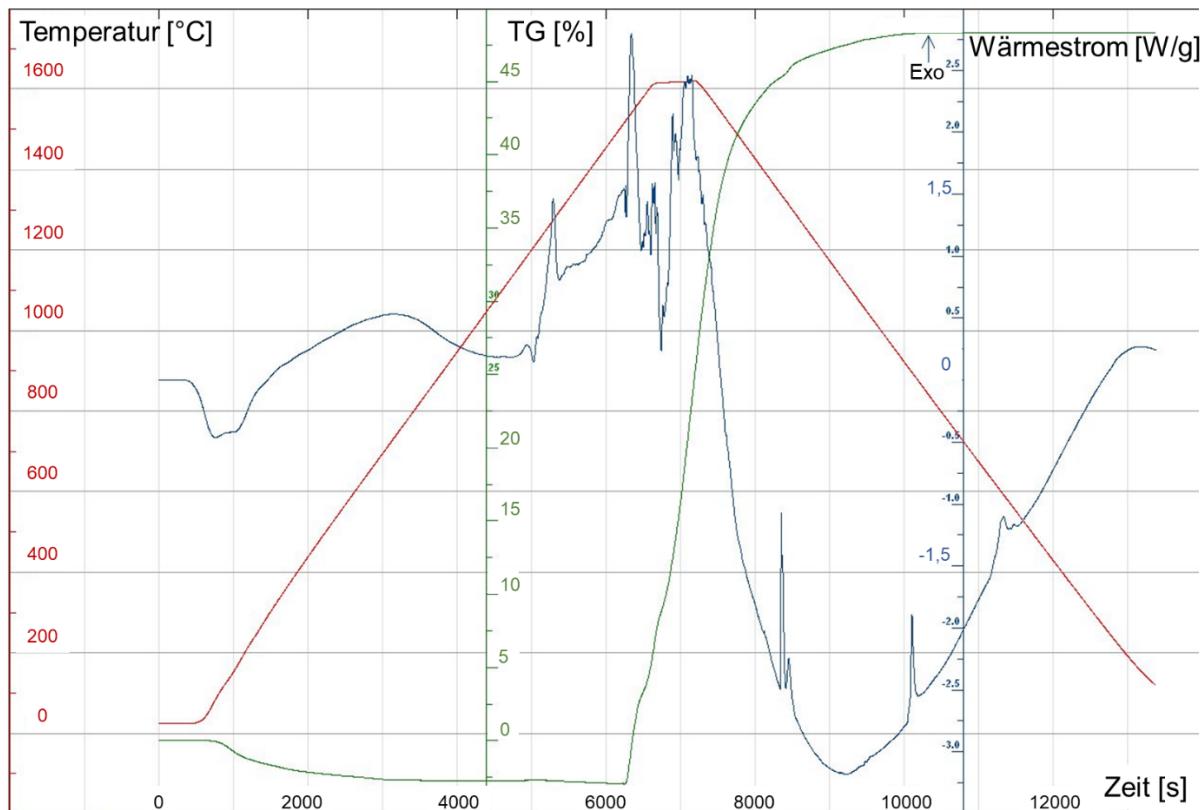


Abbildung 91: DTA/DTG Untersuchung einer Konverterschlacke

Die Untersuchungen unter dem Heiztischmikroskop sollten Aufschluss über das Aufschmelz- und Erstarrungsverhalten von Konverterschlacke liefern. Hier wäre besonders eine Mischung aus Konverterschlacke und den untersuchten Zusatzstoffen interessant gewesen.

In **Abbildung 92** ist das Ergebnis einer solchen Untersuchung im Durchlichtverfahren gezeigt. Die Probe wurde bei einem früheren Versuch bereits auf 1350 °C aufgeheizt. Dies ist am Saum der dunklen Schlackenkörper zu erkennen.

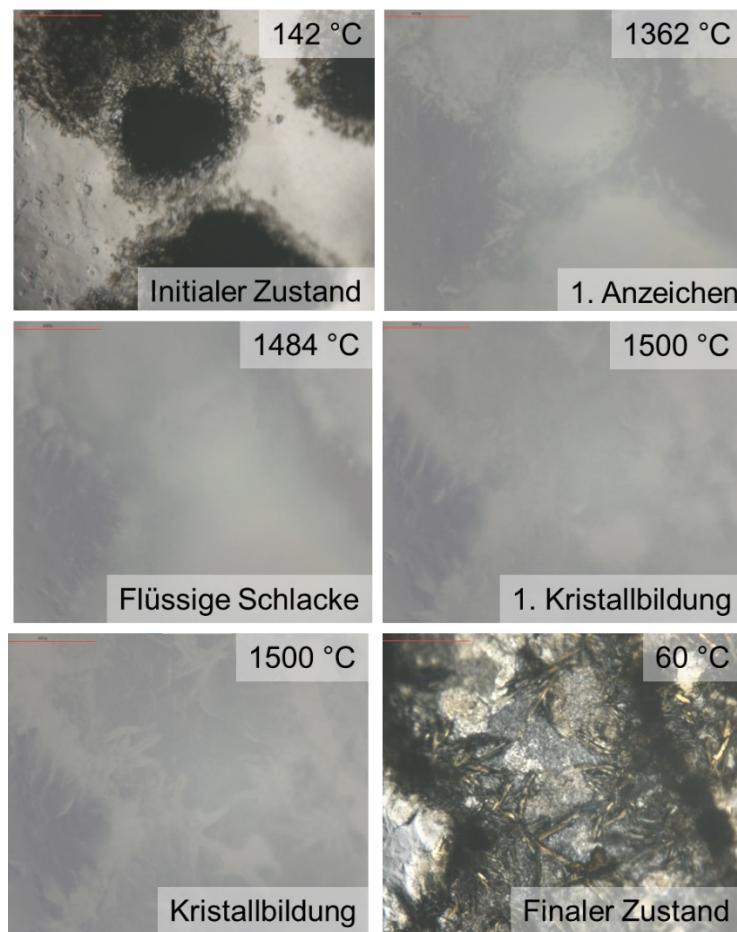


Abbildung 92: Konverterschlacke im HTM auf 1500 °C aufgeheizt

Es konnte festgestellt werden, dass die Konverterschlacke bei 1362 °C erste Anzeichen eines beginnenden Schmelzprozesses zeigt. Bei einer Temperatur von 1484 °C lag eine flüssige Konverterschlacke vor. Die ursprünglichen, einzelnen Körner verbanden sich in einem gemeinsamen Schmelztropfen. Durch ein Halten von ungefähr zwei Minuten begann bei 1500 °C bereits die erste Kristallbildung, die sich bis zum Abkühlen fortsetzte. Bei dieser Temperatur fand ebenso die größte Kristallbildung statt. Bei 60 °C ist der finale Zustand der umgeschmolzenen Schlacke erkennbar.

Hierin liegt auch das Problem der beiden durchgeführten Versuche. Die Tonerdekapazität der Konverterschlacke ist auf Grund ihrer Basizität so hoch, dass Al_2O_3 leicht lösbar ist. Die einzige Quelle für dieses Oxid sind die Materialien der Probenträger. Im Falle der DTA-DTG wurde ein Tonerdetiegel verwendet und für die HTM-Untersuchung das Saphierglas. Die Schlacke reichert sich an diesem an und ändert dadurch die chemische und mineralogische Zusammensetzung. Dies führt bei der geringen Probenmenge zu nennenswerten Veränderungen. Dieser Aspekt wurde in den anschließenden Labor- und Industrieversuchen ausgenutzt. Für die verwendeten Laborgeräte liegt hierbei ein Sicherheitsrisiko, da je nach Probengröße die Probenträger aufgezehrt und Schmelze ausdringen könnte.

7. Zusammenfassende Schlussfolgerungen

In Anbetracht der in Kapitel 2.3.3 und 2.3.5 hergeleiteten Erklärung für das Einbau- und Auswaschungsverhalten von Spurenelementen aus Mineralen werden zwei Punkte ersichtlich:

1. Die Auflösung von mineralischen Stoffen erfolgt als inverse Kristallbildung, wobei sich aus primären Mineralen Sekundärkristalle bilden. Die bis dahin gebundenen Spurenelemente können sich bei dieser Reaktion aus der Grenzschicht des Primärgitters mit Wasser lösen und verbleiben teilweise noch in der Sekundärphase.
2. Ob und wie ein Element auslaugt, das potentiell toxisch wirken kann, hängt von der Reaktionsfähigkeit der Wirtsphase mit Wasser ab. Die Substitution eines Spurenelements in das Kristallgitter dieser Wirtsphase ist von der energetischen Wirkung auf den Kristall abhängig.

Die Auswaschung aus Mineralen ist unabhängig von ihrem Ursprung. Ob ein Mineral über Jahrtausende in der Erdkruste entstand oder bei einem industriellen Prozess als Sekundärprodukt entsteht, spielt keine Rolle. Die Elemente Cr, V und Mo können ebenso aus einem mineralischen Produkt in eine wässrige Lösung übergehen, wenn diese darin vorhanden sind. Der Unterschied zwischen einer natürlichen, primären und einer synthetischen, sekundären Ressource liegt im Einfluss und dem Ausmaß des Eingriffs in die ökologische Umgebung und dem damit potentiellen Schaden für Umwelt und Natur. Der Vorteil von sekundären Ressourcen ist einerseits der Kostenfaktor und andererseits die Möglichkeit der Veränderung technischer Eigenschaften. Koppelprodukte wie Stahlwerksschlacken fallen im Herstellungsprozess des Primärproduktes Stahl an, daher ist eine Verfügbarkeit gegeben. Der zweite Punkt bezieht sich auf die Möglichkeiten der Veränderung von synthetischen Gesteinen wie Schlacken. Durch den hohen Energiehaushalt und die Möglichkeit der Einflussnahme auf die chemische Zusammensetzung können unterschiedliche, mineralische Modifikationen angestrebt werden, wie in dieser Arbeit gezeigt wurde. Dadurch werden unterschiedliche Anwendungsbereiche durch die Anpassung der technischen Eigenschaften erschlossen. Neben den Stahlwerksschlacken können hier auch Kupferschlacken erwähnt werden [223].

Eine natürliche Ressource, die beispielsweise aus Felsgestein abgebaut wird, muss aufwendig und umweltgefährdend aus der Natur abgetragen und in anschließenden

Prozessschritten für den gewünschten Einsatz aufbereitet werden. Hier sind die legislativen Rahmenbedingungen für den Einsatz beispielsweise als Baustoff weitgehend unbestimmt.

Die **Ersatzbaustoffverordnung** (EBV) schreibt für recyceltes Baumaterial und Schlacken feste Grenzwerte vor und damit auch den Einsatzort dieser. Die vorgeschriebenen Tests zum Auswaschungsverhalten sind durch die DIN Normen 19528 [43] und 19529 [44] definiert. Hierbei werden die Korngröße und das Verhältnis von Flüssigkeit zu Feststoff vorgeschrieben. Auch wenn beide Tests nur wenig mit natürlichen Prozessen gemein haben, so geben sie einen guten, ersten Hinweis auf ein mögliches Lösungsverhalten von Elementen aus der mineralischen Matrix. Als entscheidend für eine Klassifizierung gilt dabei der gemessene Wert eines Elements aus dem Eluat. Hierbei wird auf die nähere Bestimmung eines Oxidationszustandes verzichtet, der gerade für die Toxizität entscheidend ist. Ebenso wird die mineralogische Beschaffenheit des untersuchten Materials außer Acht gelassen. Entscheidend ist der Einbau eines in Auswaschung beobachteten Elements in die Matrix der mineralischen Wirtsphase. Die EBV geht nicht auf die Veränderung von mineralischen Baustoffen über die Zeit ein. So kann ein Element trotz der Einwirkung von dynamischer Kraft wie in der DIN Norm 19529 [44] erst sehr viel später in Lösung gehen, da eine puffernde Wirkung anderer Elemente vorausgeht. Eine genauere Betrachtung der Elemente und ihrer Lokation in der Kristallmatrix würde hierbei eine fundierte Grundlage für die Nutzung als Ersatzbaustoff bieten. Hierdurch kann auf ein Langzeitverhalten von Mineralen geschlossen werden, die sich je nach Anwendung in trockenen, feuchten oder dazwischen wechselnden Umgebungen befinden. Der Gesetzgeber wäre dadurch in der Lage eine Regelung zu finden, wie mit solchen Materialien am Ende der Lebenszeit umzugehen ist. Mit zwei praktischen Beispielen soll diese Fragestellung hier als Diskussionsgrundlage genannt werden. Einerseits der bereits erprobte Einbau einer Stahlwerksschlacke als Straßenunterbau und andererseits eine noch in Entwicklung befindliche Möglichkeit eine Schlacke als Baustein zu verpressen und in einem Haus zu verbauen.

Die EBV deckt viele der relevanten Punkte ab, die für eine Bewertung von Schlacken aus wasserökologischer Sicht wichtig sind. Es können dennoch zwei kritische Fragen

an das Dokument gestellt werden:

- Warum werden Naturstoffe explizit ausgeklammert, gerade wenn an dieser Stelle strenge Maßgaben hinsichtlich des Elutionspotentials eines Stoffes gestellt werden?
- Warum werden Ersatzbaustoffe in ihren Kategorien nach Arten unterschieden, aber mit unterschiedlichen Elutionsgrenzen für die gleichen Einsatzorte bemessen?

Damit natürliche, primäre Ressourcen wie beispielsweise Quarzsand zukünftig geschont werden können, ist es essentiell, dass Sekundärrohstoffe wie Konverterschlacke als Alternative zum Einsatz kommen. Dies verhindert weitere Umweltschäden wie beispielsweise Stranderosion durch den Abbau von Quarzsand. Die EBV regelt den Einsatz von Schlacken als alternative Baustoffe und gibt hierzu Grenzwerte für die Auswaschung von V, Cr und Mo an, die in Schlacken gebunden sind. Aus diesem Grund wurde eine Möglichkeit der Schlackenkonditionierung gesucht, mit der eine LDS nach EBV als Ersatzbaustoff genutzt werden kann.

Im Zuge dieser Arbeit wurde festgestellt, dass die Zugabe von netzwerkbildenden Zusatzstoffen eine Stabilisierung des Vanadiums in Konverterschlacken bewirkt. Das Erreichen dieses Ziels kann durch sechs Themengebiete beschrieben werden:

- Literaturrecherche
- Simulation
- Datenaufnahme an der Konverterschlacke der SZFG
- Oxidationsversuche
- Schlackenkonditionierung im Labormaßstab
- Schlackenkonditionierung im Industriemaßstab

Die wichtigsten Erkenntnisse und Abbildungen zu den sechs Punkten sind nachfolgend rekapituliert und zusammen diskutiert. Die in den sechs Punkten zusammengefassten Themen sind mit den wichtigsten Bildern und Ergebnissen im folgenden Abschnitt präsentiert.

Die Haupterkenntnisse der Literaturrecherche sind in **Abbildung 93** gezeigt und verdeutlichen die Dringlichkeit der Forschungsfrage zur Konditionierung von Konverterschlacken. Die geltenden Elutionsgrenzwerte für V nach der EBV stellen ein Risiko für den Produktstatus von Konverterschlacken dar. Dieser Status, ob Produkt oder Abfall, ist im **Kreislaufwirtschaftsgesetz** (KrWG) definiert. Die technischen Lieferbedingungen **Gestein** (TL-G) legen fest, welche Eigenschaften ein Material aufzuweisen hat, um als Gesteinsprodukt verkauft werden zu können. Die TL-G definiert beispielsweise eine Raumbeständigkeitsanforderung, die EBV einen Vanadiumelutionsgrenzwert und das KrWG ob die Schlacke als Produkt zu behandeln ist. Somit wirken diese drei legislativen Elemente zusammen, was durch den blauen Kreislauf in Abbildung 93 (I) dargestellt ist.

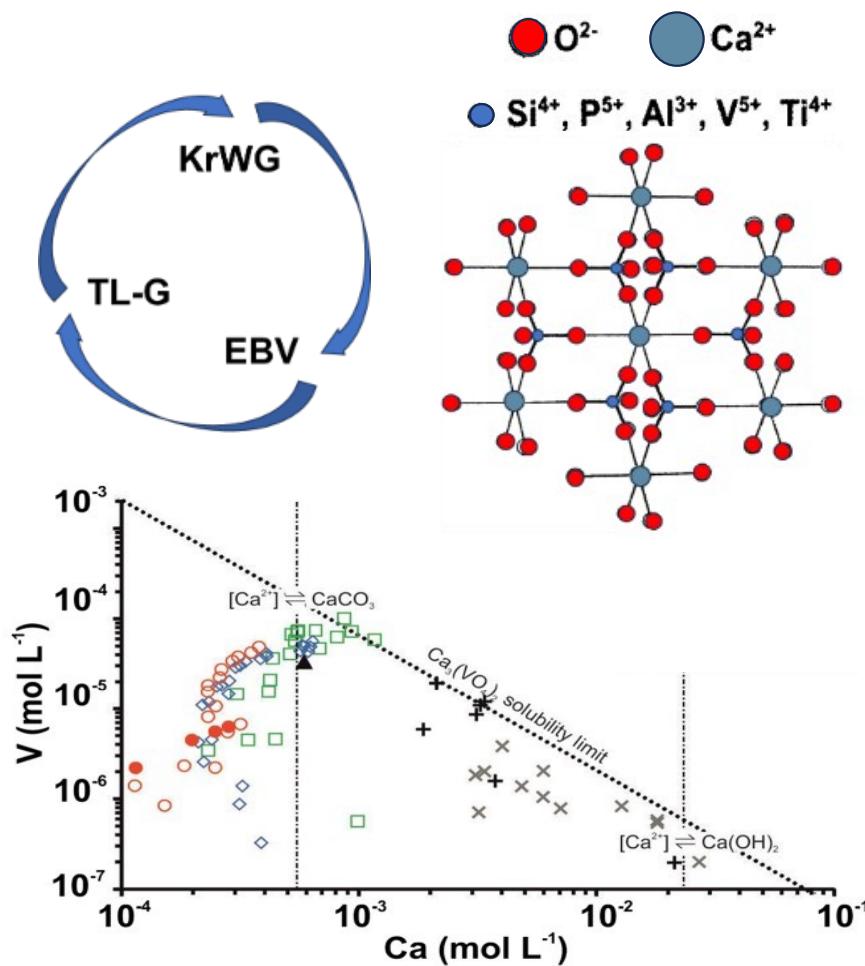


Abbildung 93: Bildliche Zusammenfassung des Teilschritts der Literaturrecherche

Der Eintrag von V im Hüttenkreislauf erfolgt durch den Einsatz von Pellets im Hochofen und Pelletbruch im Sinter. In unbehandelten Konverterschlacken liegt V in C₂S- und C₂F-Kristallen vor (Abbildung 93 Teilbild (II)), wie Preßlinger et al. [146] feststellte und auf Seite 46 erwähnt ist. Durch eine beginnende Hydratisierung der beiden genannten Phasen kann V im Eluat gelöst werden. Dies führt dazu, dass Konverterschlacken den Grenzwerten für **Stahlwerksschlacken** von 180 µg/l (SWS-1) bzw. 450 µg/l (SWS-2) der EBV [38] nicht genügen. Dieser Fall tritt ein sobald V-haltige Erze im Prozess als Fe-Träger genutzt werden. Ein Auslaugen von V wurde unter anderem durch Hobson et al. [3, 144] und Stewart et al. [145] in der Literatur festgehalten. Die gemessenen V-Elutionen in englischen Deponien mit Konverterschlacken lagen dabei in Bereichen von etwa 3500 µg/l nach 60 Tagen der Auswaschung. [3, 144, 145] Die V-Elution an sich ist dabei abhängig von den Ca²⁺-Ionen wie Stewart et al. [145] feststellten (Abbildung 93 Teilbild (III)). Bei fehlender Raumstabilität treten zuerst die leicht löslichen Ca²⁺-Ionen in die wässrige Lösung und sättigen dadurch das Eluat. Hierdurch wird eine V-Elution von frischer Konverterschlacke unterdrückt. Eine nähere Erläuterung hierzu ist auf Seite 45 zu finden.

Aus den Ergebnissen der in C++ geschriebenen Konvertersimulation ging hervor, dass die Oxide aus dem Aufblasprozess einen Schluss auf die mineralogische Zusammensetzung der erstarrten Schlacke zulassen. Dies ist symbolhaft in **Abbildung 94** Teilbild (I) dargestellt und ist in Kapitel 6.1.2 auf Seite 91 näher beschrieben.

Eine Kalkulation der freien Gibbs-Energien der C₂S-Phase half bei der Bestimmung des Einbaupotentials von V und P. Hier konnte nach Gleichung 6 auf Seite 13 bzw. Gleichung 11 auf Seite 15 festgestellt werden, dass die verfügbare Menge eines OXids für einen stabilen Einbau entscheidend ist. Bei höheren V₂O₅-Werten wird dies im Vergleich zu P₂O₅-Oxid bevorzugt eingebaut, wie in Abbildung 50 auf Seite 98 gezeigt ist. Durch den Vergleich zwischen gemessenen und simulierten Daten der chemischen und mineralogischen Zusammensetzungen der LDS in Abbildung 52 auf Seite 101 und den folgenden Seiten ist eine ausreichende Übereinstimmung von Simulation zu Messung festzustellen. Dadurch konnte bewiesen werden, dass der Phasenbestand einer Schlacke vorherzusagen ist. Solange die Einsatzstoffe hinreichend bekannt sind, kann über die Prozessdauer hinweg die Schlackenzusammensetzung errechnet werden. Durch die thermodynamische

Simulation der möglichen Minerale kann auch der Einbau von Spurenelementen wie beispielsweise Phosphor oder Vanadium abgeschätzt werden.

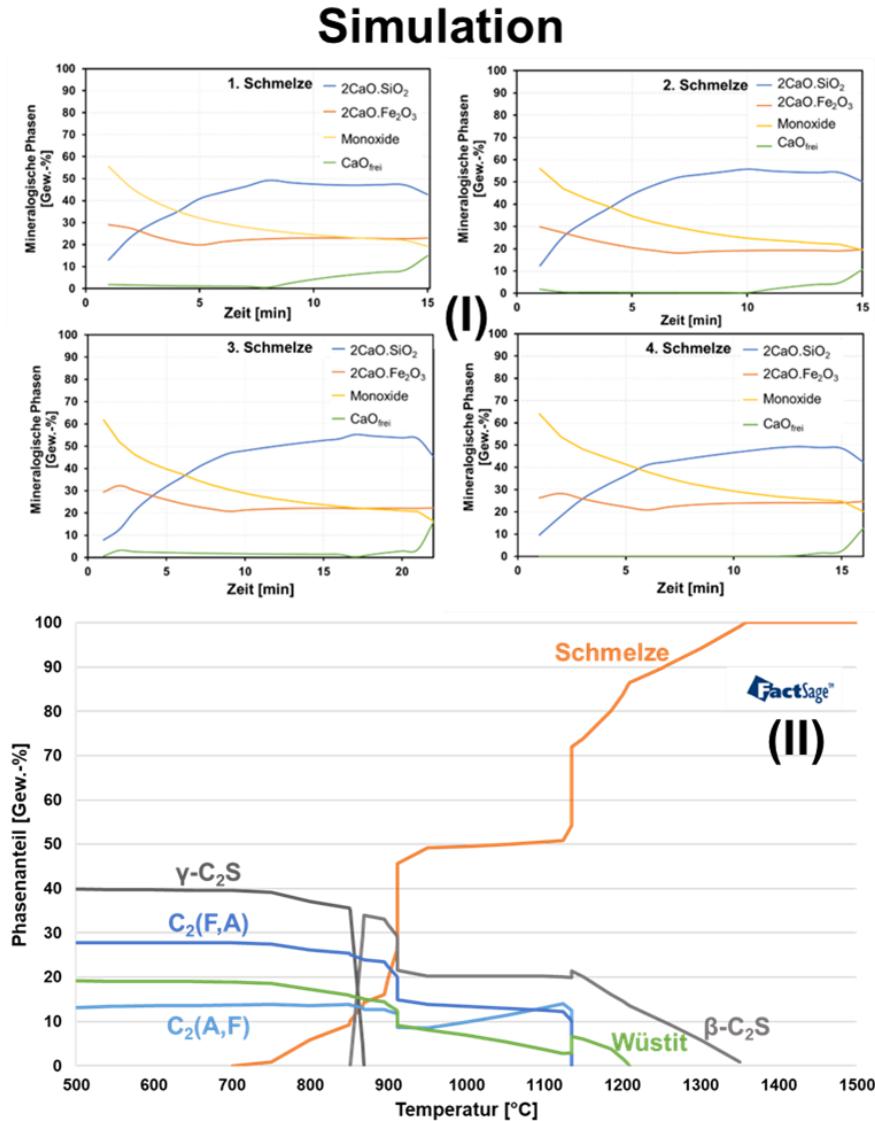


Abbildung 94: Zusammenfassung des Teilschritts der Simulation mit Teilergebnissen

Im Vorfeld der Industrieversuche wurde mithilfe der thermodynamischen Software FactSage die Liquidus- und Soliduspunkte berechnet. So verminderte sich beispielsweise $T_{\text{Liq.}}$ der LDS durch die simulierte Zugabe von TE80 von über 1700 °C auf 1420 °C. Dies lag an der Bindung des CaO_{frei} . Ebenso war es möglich, die zu erwartenden Phasen nach einer Konditionierung zu bestimmen. Dies wird durch Abbildung 94 Teilbild (II) verdeutlicht, welches die Erstarrung von LDS mit 15 Gew.-% TE80 darstellt und in Abbildung 72 auf Seite 131 gezeigt ist. Die Zugabe des Tonerderegenerats förderte die Phasenbildung des $\text{C}_2(\text{F},\text{A})$ Brownmillerits. In der

simulierten Scheil-Gulliver Erstarrung beginnt diese Phase bei etwa 1125 °C aus der Schmelze auszufallen. Dieser Schmelzpunkt liegt niedriger als der des C₂S mit etwa 1350 °C. Hierdurch kann eine Schlacke länger flüssig bleiben, da ein höherer Anteil einer später erstarrenden Phase vorliegt als bei einer unbehandelten Schlacke.

Die Datenaufnahme an der SZFG Konverterschlacke half, das Bindungsverhalten der V-Oxide besser zu verstehen. Die Untersuchung der Schlacke, die als Ausgangsmaterial für die Versuche verwendet wurde, zeigte, dass diese mit 50-60 Gew.-% aus Dikalziumsilikat besteht. Im oberen Teilbild (I) der Abbildung 95 ist eine Mikroskopieaufnahme mit *Element-Mapping* der LDS SZFG dargestellt, bei der ein Dikalziumsilikatkristall zu sehen ist.

Datenaufnahme LDS SZFG

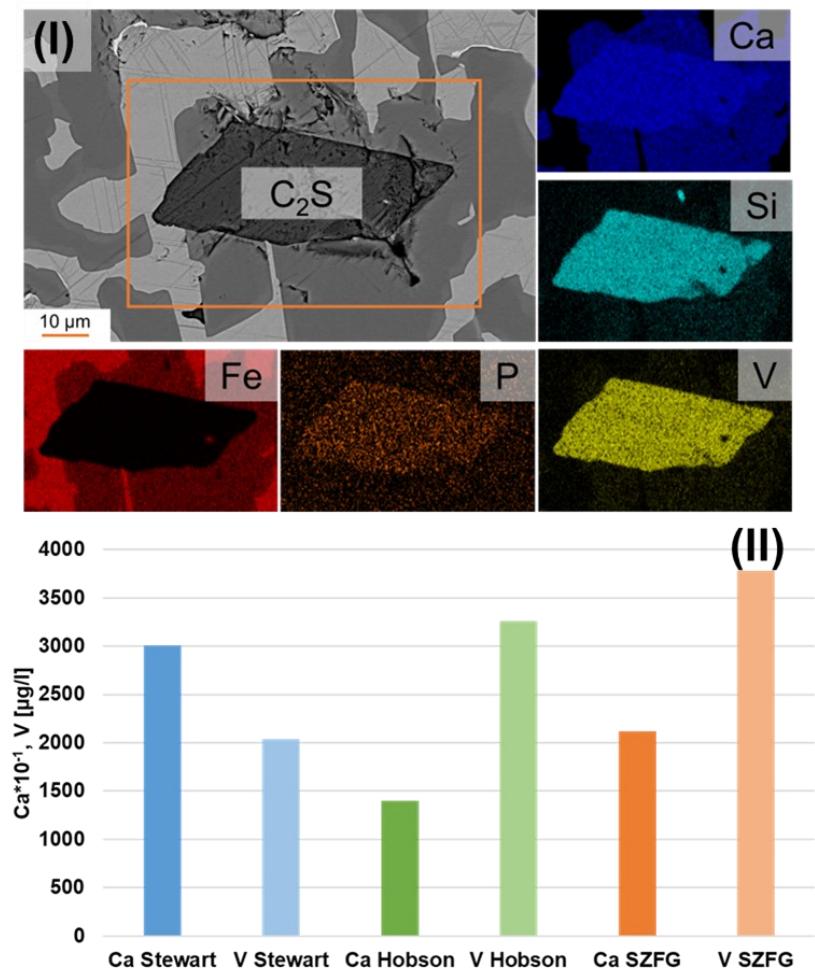


Abbildung 95: Bildhafte Zusammenfassung der Teilschritte Datenaufnahme LDS SZFG und Oxidationsversuche

Aus der Literatur war bekannt, dass die Dikalziumsilikat-Phase eine Wirtsphase für P und V darstellt [221]. P wird als fünfwertiges Ion in das Gitter des C₂S-Minerals

integriert. V wird in der gleichen Wertigkeit als Nebenelement eingebaut, wie aus Teilbild (II) der Abbildung 95 ersichtlich ist. Das Teilbild ist eine REM-Aufnahme mit einem *Element-Mapping* aus Abbildung 37 auf Seite 86 und zeigt einen idiomorphen C₂S-Kristall in dem sowohl P als auch V eingebaut sind. Neben der Kalziumsilikatphase, dem Larnit, stellt auch die Kalziumferritphase, das Srebrodolskit, eine Wirtsphase für das V dar. Im Srebrodolskit wird V in dreiwertiger Valenz im Kristall eingeordnet. Anhand des Diadochieindexes ist zu vermuten, dass es hier Fe³⁺-Ionen ersetzt. Die Bestimmung des Verteilungsverhältnisses zwischen diesen beiden Phasen erfolgte durch den Vergleich von EDX-Daten, wobei zwei Drittel des vorhandenen V im Larnit gemessen wurden. Aus dieser Phase ist das größte Auswaschungspotential zu vermuten, da diese Phase wasserlöslich ist. Bei Konverterschlacken, die keiner Alterung unterzogen wurden, laugt kein messbares V aus, weshalb keine Aussage über das Elutionspotential getroffen werden kann. Hier stellten die auf den Deponien gelagerten Konverterschlacken ein geeignetes Probenmaterial dar. Die natürliche Alterung durch die Karbonatisierung der Schlacke bindet das frei vorliegende CaO mit CO₂ zu CaCO₃ ab und eine Pufferung der wässrigen Lösung wird verhindert. Anhand des Vergleichs von Literaturdaten mit gemessenen Proben zeigt sich, dass etwa 3000 bis 4000 µg/l V aus Konverterschlacken auslaugen können, wie in Abbildung 39 auf Seite 88 und in Abbildung 95 Teilbild (II) gezeigt ist.

Im Labor wurde die Oxidation des V aus einer konverterähnlichen Eisenschmelze im 50 kg Induktionsofen des IEHK gemessen, der in Teilbild (I) und (II) der Abbildung 96 zu sehen ist.

Oxidationsversuche

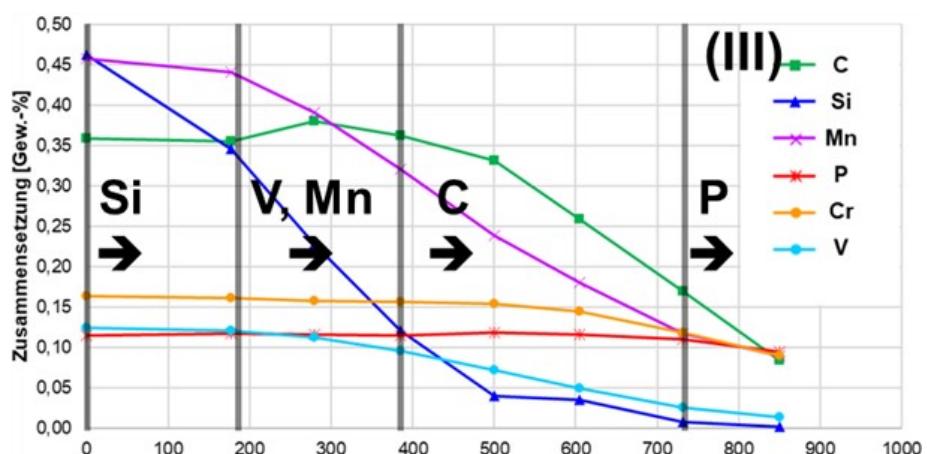


Abbildung 96: Übersicht der Ergebnisse des Teilschritts der Oxidationsversuche

Durch das Aufbringen eines sauerstoffhaltigen Gasstrahls (80 Vol.-% O₂ und 20 Vol.-% Ar) oxidierten die gelösten Elemente wie Si, P, C, Mn und V aus der Schmelze und bildeten durch die Zugabe von Branntkalk eine Schlacke. Anhand der Stahl- und Schlackenproben wurde deutlich, dass V etwa ab der Hälfte der Si-Oxidation mit Sauerstoff eine Bindung eingeht, wie aus Abbildung 96 Teilbild (III) hervorgeht. Hierbei galt die Annahme, dass Si sowie V vollständig in der Schlacke als Oxid gebunden sind und nicht verdampfen. Die P-Oxidation begann erst danach. Eine Möglichkeit der Vermeidung von V in LDS ist die Wahl einer höheren Abstichtemperatur. Äquivalent zu P reduziert V aus der Schlacke wieder ins Stahlbad zurück. Dies würde jedoch nachteilig die Haltbarkeit der Feuerfestausmauerung eines

Konverters beeinträchtigen. In diesen Versuchen zeigten sich auch erste Hinweise darauf, dass durch eine Veränderung der mineralogischen Zusammensetzung auch die Position der V-Atome beeinflusst wird. Es lösten sich MgO- und Al₂O₃-Bestandteile der feuerfesten Ausmauerungen in den Schlacken und veränderten so deren Zusammensetzungen. Die MgO-Bestandteile bildeten mit FeO Wüstite aus, während Al₂O₃ das C₂F-Gitter zu C₂(F,A) erweiterte, in das V alternativ zum C₂S-Kristall integriert werden konnte.

Im Graphitstabofen (GSO) in Teilbild (I) der Abbildung 97, entsprechend Abbildung 67 auf Seite 122, fand die Schlackenkonditionierung statt.

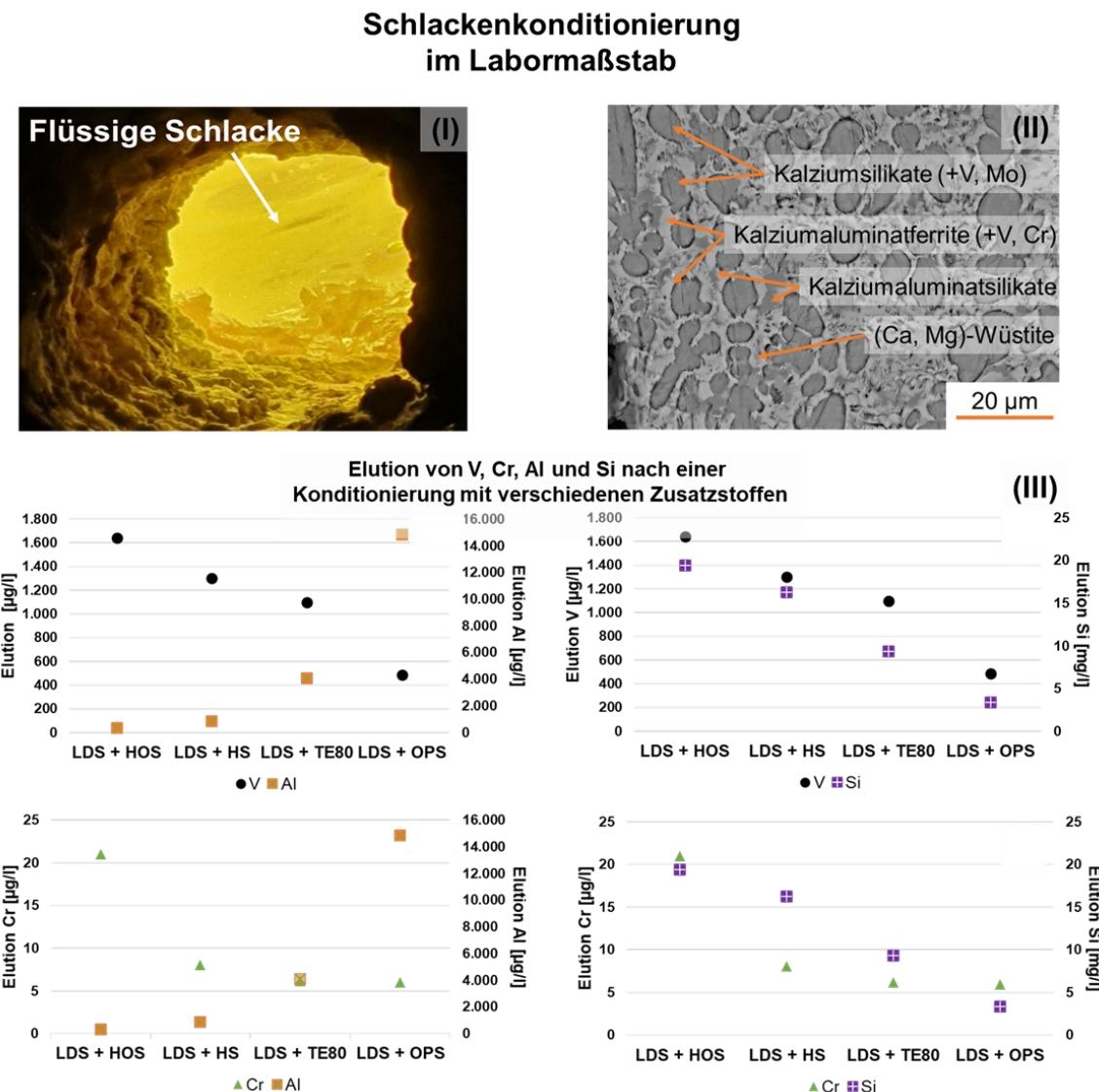


Abbildung 97: Illustrative Darstellung des Teilschritts der Schlackenkonditionierung im Labormaßstab

Die vom GSO erreichten Temperaturen schmolzen die Konverterschlacke mit etwa 15 Gew.-% der folgenden Zusatzstoffe auf. Getestet wurden kristalline

Hochofenschlacke (HOS), Hütten sand (HS), Tonerderegenerat mit 80 Gew.-% Al_2O_3 (TE80) und sekundärmetallurgische Oxygenpfannenschlacke (OPS). Der SiO_2 -Eintrag der HOS und HS sowie der Al_2O_3 -Anstieg durch TE80 banden den Freikalk ab, wie schon Yin et al. [220] sowie Liu et al. [122, 224] feststellten. Mit dieser notwendigen Voraussetzung brachte die Lösungsreaktion der anderen LDS-Phasen in der wässrigen Umgebung des Schütteltests nach DIN 19529 messbare Werte. Der zusätzlich eingebrachte CaO-Gehalt der OPS verhinderte ein Erreichen der Raumbeständigkeit. Die gelösten Ca^{2+} -Ionen des CaO_{frei} im Eluat hält die Alkalinität der Lösung aufrecht und verhindert so das Auflösen der übrigen Schlackenminerale. Die V-Elution aller vier Schlackenproben reduzierte sich durch die Konditionierung mit den Zusatzstoffen verglichen mit den gealterten Ausgangsproben der Deponien. Die Zugabe des TE80 sowie die der SiO_2 -Träger ließen die V-Auslaugung auf etwa 1000-1500 $\mu\text{g/l}$ fallen, wie aus Abbildung 97 Teilbild (III) hervorgeht.

Auf Grundlage dieser Erkenntnisse erfolgte die Hochskalierung der LD-Schlackenkonditionierung durch eine Injektion in die Schmelze im Industriemaßstab. Dieser Vorgang ist in Teilbild (I) der Abbildung 98 dargestellt. Es ist der Blick entlang der Tauchlanze in den Schlackenkübel zu sehen. Das Teilbild (III) zeigt den Vorgang des Verkippen des Materials nach einer Behandlung.

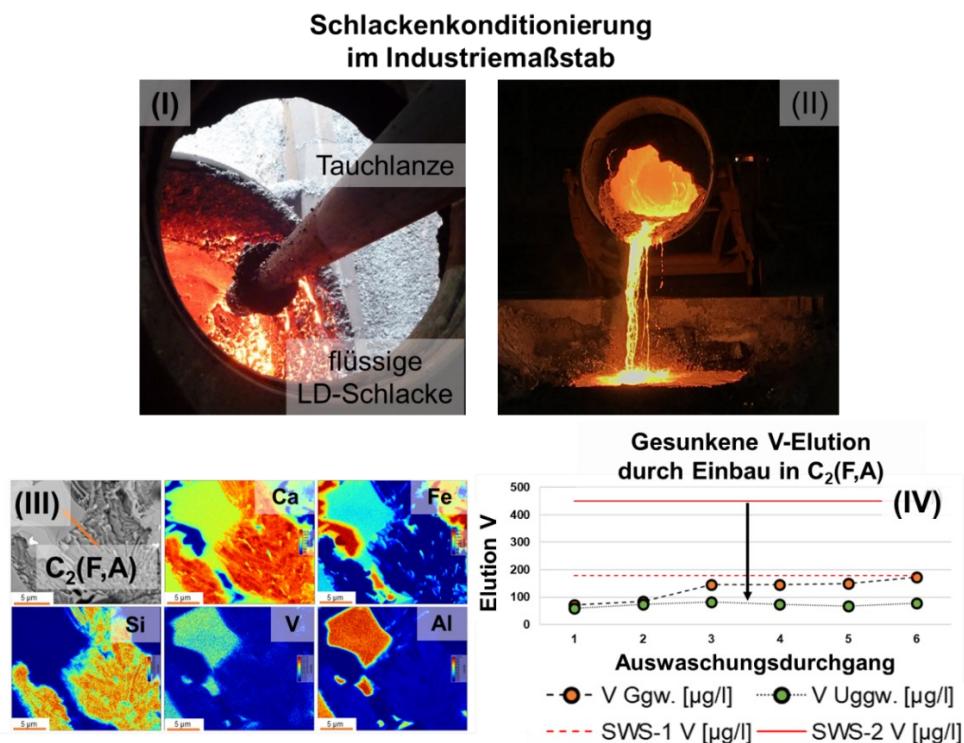


Abbildung 98: Graphische Zusammenfassung des Teilschritts der Schlackenkonditionierung im Industriemaßstab

Als Zusatzstoff wurden Quarzsand, Tonerderegenerat und das vulkanische Gestein Phonolith ausgewählt. Die CaO_{frei} -bindende Wirkung des SiO_2 ist bekannt und daher diente der Quarzsand als erster Teststoff für die Anlage, um eine technische Funktionalität sicherstellen zu können. Die größte Wirkung auf die V-Elution zeigte der Al_2O_3 -Träger TE80. Die V-Auswaschung fiel in 16 erfolgreichen Versuchen auf unter 1000 $\mu\text{g/l}$, wie in Abbildung 98 Teilbild (IV) beispielhaft aufgetragen ist. Eine Erklärung hierfür ist die Bildung der $\text{C}_2(\text{F},\text{A})$ -Phase, die in Teilbild (III) (Abbildung 98) als WDX-Aufnahme mit *Element-Mapping* dargestellt ist. Aus den EDX-Untersuchungen ging hervor, dass das Einbauverhältnis des V-Oxids in C_2S zu $\text{C}_2(\text{F},\text{A})$ zu zwei Dritteln auf Seiten der kalkaluminatferritischen Phase lag. An dieser Stelle kann wieder auf den diadochen Ersatz und das Einbauverhalten des V^{3+} in diese Phase verwiesen werden. Durch die Sauerstoffaffinität des V kann dieses in dreiwertiger bis fünfwertiger Form vorliegen. Hierdurch kann es als fünfwertiges Ion im Kalziumsilikat eingebaut werden, ähnlich dem Phosphor. Im Kalziumferrit substituiert es das dreiwertige Eisen. Der Diadoche-Index von Fe^{3+} ist dabei 0,22, während der von V^{3+} 0,21 ist. Durch die Ähnlichkeit der beiden Indizes ist darauf zu schließen, dass durch den Austausch der beiden Ionen der Kristall keine nennenswerte Energieänderung erfährt. Der Diadoche-Index von Al^{3+} liegt bei 0,23, wodurch ein weiterer Substitutionspartner für das V^{3+} vorhanden ist. [98]

Aus den Industrieversuchen mit TE80 ist speziell die Zugabe von knapp 15 Gew.-% hervorzuheben. Hier konnte die Schlacke in beschleunigter oder gleichgewichtsferner sowie in verlangsamter oder gleichgewichtsnaher Abkühlung die Grenzwerte der SWS-1 nach EBV einhalten. Das zusätzliche Angebot an Sauerstoff durch Druckluft als Trägergas kann dazu geführt haben, dass Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidierte und so weitere $\text{C}_2(\text{F},\text{A})$ -Phasen gebildet wurden, die V^{3+} nahezu stabil immobilisierten. Das gelöste V im Eluat stammt nach dieser Erklärung aus dem C_2S -Mineral. Eine weitere Möglichkeit ist, dass die Sekundärphase des kalkaluminatferritischen Kristalls im Vergleich zu der des kalksilikatischen langsamer in Lösung trat. Aus den Kalziumaluminathydrat-Phasen (CAH), die wie die Kalziumsilikathydrat-Phasen (CSH) aus der Zementherstellung bekannt sind, lösen sich neben Ca^{2+} auch Al^{3+} - und Fe^{3+} -Ionen. Die CSH gibt neben Ca^{2+} nur Si^{4+} in die wässrige Lösung ab. Aus beiden Erklärungen kann eine größere Sicherheit bei der Verwendung von LDS als Ersatzbaustoff abgeleitet werden.

8. Ausblick

Zur Erweiterung der Kenntnisse über die Auswaschung von Nebenelementen aus Konverterschlacken wurden zum Ende dieser Arbeit nahezu reine Schlackenphasen wie beispielsweise C₂S [225], C₂F oder C₂(F,A) [226] mit Spurenelementdotierungen vorbereitet. Das Mischen von beispielsweise Kalk mit Quarzsand oder dreiwertigem Eisenoxid mit wahlweise Aluminiumoxid in stöchiometrischen Verhältnissen erfolgte manuell. Anschließend wurde das Probenmaterial in einem feuerfesten Tiegel im Naberthermofen des IEHK bei 1400 °C für 6-8 h gebrannt. Das Probenmaterial wurde im Anschluss mit flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Die ersten Ergebnisse zeigten vielversprechende Ansätze, da die gewünschten Phasen mit Vanadium- und Chromoxid dotiert durch XRD sowie REM/EDX festgestellt wurden. Es traten jedoch noch unerwünschte Phasen durch Verunreinigungen auf. Durch einen angepassten Alterungs- und Auswaschungsprozess könnte eine bestimmte Phase auf das Eluatpotential untersucht werden.

Die Versuche im Industriemaßstab zeigten, dass eine Behandlung durch Injektion eine technische Lösung darstellt. Ebenso die Zugabe von Tonerderegenerat ist die richtige Wahl. Auf Grund der Pandemie wurden die Industrieversuche unterbrochen. Der Einsatz des verwendeten Materials ist ein kostenintensiver Faktor in der Wirtschaftlichkeitsberechnung einer solchen Anlage. Damit ein kostengünstigerer Konditionierungsstoff gefunden und eine wirtschaftliche Lösung erzielt wird, stellen die Ergebnisse der Laborversuche eine gute Wissensbasis dar. Materialien mit einem hohen Tonerdegehalt liegen bereits als Reststoffe im Hüttenkreislauf vor. Unter anderem zeigte die Oxygenpfannenschlacke eine vielversprechende Minimierung der Vanadiumauswaschung. Diese wurde in einer ersten Betrachtung für eine Injektion ausgeschlossen, da sie eine hohe Freikalklast aufweist. Weiterführende Versuche könnten hier zu einer Lösung führen. Für den Prozess, so wie er in dieser Arbeit beschrieben ist, wurde eine Patentanmeldung eingereicht.

Literaturverzeichnis

- [1] D. Senk und D. Hüttenmeister, "Stahl und Schlacke – ein Bund fürs Leben," in *Schlacken aus der Metallurgie: Ressourceneffizienz und Stand der Technik*, M. Heußen und H. Motz, Hg., Neuruppin: TK Thomé-Kozmiensky, 2012, S. 69–74.
- [2] B. Friedrich, D. Latacz, A. Birich und K. Greiff, "Circular Economy Strategy at RWTH Aachen: A Raw Materials Perspective," in *35. Aachener Stahlkolloquium: Metallurgie für nachhaltigen Stahl*, D. Senk, Hg., Aachen: Verlagshaus Mainz GmbH, 2021.
- [3] A. J. Hobson et al., "Mechanism of Vanadium Leaching during Surface Weathering of Basic Oxygen Furnace Steel Slag Blocks: A Microfocus X-ray Absorption Spectroscopy and Electron Microscopy Study," *Environmental science & technology*, Jg. 51, Nr. 14, S. 7823–7830, 2017, doi: 10.1021/acs.est.7b00874.
- [4] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU), Verordnung über Anforderungen an den Einbau von mineralischen Ersatzbaustoffen in technische Bauwerke: *ErsatzbaustoffV*, 2021.
- [5] B. Marbun, "Kinetik der Hydratation von CaO und MgO," Dissertation, Institut für Nichtmetallische Werkstoffe, Technische Universität Clausthal, Clausthal, 2006.
- [6] W. Feitknecht und H. Braun, "Der Mechanismus der Hydratation von Magnesiumoxid mit Wasserdampf," *Helv. Chim. Acta*, Jg. 50, Nr. 7, S. 2040–2053, 1967, doi: 10.1002/hlca.19670500738.
- [7] T. Merkel, "Erzeugung und Nutzung von Eisenhüttenschlacken 2011," in Report: *Wissenschaftsprojekte des FEhS-Instituts*, Bd. 1, FEhS-Institut e.V., Hg., 19. Aufl. Duisburg, 2012, S. 14.
- [8] T. Merkel, "Daten zur Erzeugung und Nutzung von Eisenhüttenschlacken," in Report: *Wissenschaftsprojekte des FEhS-Instituts*, Bd. 1, FEhS-Institut e.V., Hg., 20. Aufl. Duisburg, 2013, S. 12.
- [9] T. Merkel, "Erhebung zu Produktion und Einsatz von Hochofen- und Stahlwerksschlacke," in Report: *Wissenschaftsprojekte des FEhS-Instituts*, Bd. 1, FEhS-Institut e.V., Hg., 21. Aufl. Duisburg, 2014, S. 18.

- [10] T. Merkel, "Eisenhüttenschlacken im Jahr 2014 - Erhebung zu Produktion und Nutzung," in Report: Wissenschaftsprojekte des FEhS-Instituts, Bd. 1, FEhS-Institut e.V., Hg., 22. Aufl. Duisburg, 2015, S. 24.
- [11] T. Merkel, "Produktion und Nutzung von Elsenhüttenschlacken im Jahr 2015," in Report: Wissenschaftsprojekte des FEhS-Instituts, Bd. 1, FEhS-Institut e.V., Hg., 23. Aufl. Duisburg, 2016, S. 22.
- [12] T. Merkel, "Erzeugung und Nutzung von Eisenhüttenschlacken 2016," in Report: Wissenschaftsprojekte des FEhS-Instituts, Bd. 1, FEhS-Institut e.V., Hg., 24. Aufl. Duisburg, 2017, S. 15.
- [13] T. Merkel, "Erzeugung und Nutzung von Eisenhüttenschlacken in Deutschland und Europa 2017," in Report: Wissenschaftsprojekte des FEhS-Instituts, Bd. 1, FEhS-Institut e.V., Hg., 25. Aufl. Duisburg, 2018, S. 34–35.
- [14] T. Merkel, "Daten zur Erzeugung und Nutzung von Eisenhüttenschlacken 2018," in Report: Wissenschaftsprojekte des FEhS-Instituts, Bd. 1, FEhS-Institut e.V., Hg., 26. Aufl. Duisburg, 2019, S. 25–26.
- [15] T. Merkel, "Produktion und Nutzung von Eisenhüttenschlacken in Deutschland im Jahr 2019," in Report: Wissenschaftsprojekte des FEhS-Instituts, Bd. 1, FEhS-Institut e.V., Hg., 27. Aufl. Duisburg, 2020, S. 29–30.
- [16] J. Traupe, S. Mecke und Redenius A., "Transformation zur CO₂-neutralen Stahlerzeugung braucht vor allem eines: geeignete politisch-ökonomische Rahmenbedingungen!," in 35. Aachener Stahlkolloquium: Metallurgie für nachhaltigen Stahl, D. Senk, Hg., Aachen: Verlagshaus Mainz GmbH, 2021.
- [17] I. Buxbaum et al., "Fachdialog LD- und EOS-Schlacke im Strassenbau," Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Wien, Endbericht, 2014.
- [18] W. Filho et al., "The Unsustainable Use of Sand: Reporting on a Global Problem," Sustainability, Jg. 13, Nr. 6, S. 3356, 2021, doi: 10.3390/su13063356.
- [19] C. Kambole, P. Paige-Green, W. K. Kupolati, J. M. Ndambuki und A. O. Adeboje, "Basic oxygen furnace slag for road pavements: A review of material characteristics and performance for effective utilisation in southern Africa," Construction and Building Materials, Jg. 148, S. 618–631, 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.05.036.
- [20] R. Gehrig, M. Hill, Buchmann B., D. Imhof, E. Weingartner und U. Baltensperger, "Verifikation von PM₁₀-Emissionsfaktoren des Straßenverkehrs," 2003.

- [21] M. Dijkema, S. C. van der Zee, B. Brunekreef und R. T. van Strien, "Air quality effects of an urban highway speed limit reduction," *Atmospheric Environment*, Jg. 42, Nr. 40, S. 9098–9105, 2008, doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.09.039.
- [22] S. Lawrence, R. Sokhi, K. Ravindra, H. Mao, H. D. Prain und I. D. Bull, "Source apportionment of traffic emissions of particulate matter using tunnel measurements," *Atmospheric Environment*, Jg. 77, S. 548–557, 2013, doi: 10.1016/j.atmosenv.2013.03.040.
- [23] H. Yi, G. Xu, H. Cheng, J. Wang, Y. Wan und H. Chen, "An Overview of Utilization of Steel Slag," *Procedia Environmental Sciences*, Jg. 16, S. 791–801, 2012, doi: 10.1016/j.proenv.2012.10.108.
- [24] Y. Xue, S. Wu, H. Hou und J. Zha, "Experimental investigation of basic oxygen furnace slag used as aggregate in asphalt mixture," *Journal of hazardous materials*, Early Access. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.02.073.
- [25] H. Motz und J. Geiseler, "Products of steel slags an opportunity to save natural resources," *Waste Management*, Jg. 21, Nr. 3, S. 285–293, 2001, doi: 10.1016/S0956-053X(00)00102-1.
- [26] S. Chand, B. Paul und M. Kumar, "Sustainable Approaches for LD Slag Waste Management in Steel Industries: A Review," *Metallurgist*, Jg. 60, 1-2, S. 116–128, 2016, doi: 10.1007/s11015-016-0261-3.
- [27] T. Isawa, "Update of Iron and Steel Slag in Japan and Current Developments for Valorisation," in 3rd International Slag Symposium: The Transition to Sustainable Materials and Management, Leuven, KU Leuven, Hg., 2013.
- [28] J. Guo, Y. Bao und M. Wang, "Steel slag in China: Treatment, recycling, and management," *Waste management* (New York, N.Y.), Early Access. doi: 10.1016/j.wasman.2018.04.045.
- [29] Europäische Kommission, Fahrplan für ein ressourcenschonendes Europa, 2011.
- [30] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB), Deutsches Ressourceneffizienzprogramm: ProgRess I, 2015.
- [31] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB), Deutsches Ressourceneffizienzprogramm II: ProgRess II, 2016.
- [32] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU), Deutsches Ressourceneffizienzprogramm III: ProgRess III, 2020.

- [33] Europäisches Parlament und Rat, Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe: REACH, 2006.
- [34] H. Motz, D. Mudersbach, R. Bialucha, A. Ehrenberg und T. Merkel, "Sechzig Jahre Schlackenforschung in Rheinhausen: Ein Beitrag zur Nachhaltigkeit," in Schlacken aus der Metallurgie, Band 3: Chancen für Wirtschaft und Umwelt: 3. Symposium Schlacken aus der Metallurgie, M. Heußen und H. Motz, Hg., Neuruppin: TK-Verl. Thomé-Kozmiensky, 2014.
- [35] Verwaltungsrat der Wirtschaftsbetriebe Duisburg, Abfallentsorgungssatzung, 2007.
- [36] R. Bialucha, T. Wetzel und T. Merkel, "Verwendung von Stahlwerksschlacken in Landschaftsbaumaßnahmen und Lärmschutzparks," in Schlacken aus der Metallurgie, Band 3: Chancen für Wirtschaft und Umwelt: 3. Symposium Schlacken aus der Metallurgie, M. Heußen und H. Motz, Hg., Neuruppin: TK-Verl. Thomé-Kozmiensky, 2014.
- [37] W. Eder, "LD-Schlacke: Daten und Fakten," 2014.
- [38] "Verordnung zur Einführung einer Ersatzbaustoffverordnung, zur Neufassung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung und zur Änderung der Deponieverordnung und der Gewerbeabfallverordnung: MantelV," in Bundesgesetzgebungsblatt, 2021.
- [39] M. Kießling, M. Thews, A. Bleck, J. Skudelny, R. Lenkert und B. Hoffmann, "Beschlussempfehlung und Bericht des Ausschusses für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (16. Ausschuss) zu der Verordnung der Bundesregierung – Drucksachen 19/29636, 19/29997 Nr. 2.3 –: Verordnung zur Einführung einer Ersatzbaustoffverordnung, zur Neufassung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung und zur Änderung der Deponieverordnung und der Gewerbeabfallverordnung," Ausschuss für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit, Berlin, Rep. 19/30478, 2021.
- [40] Länderarbeitsgemeinschaft Abfall, Hg., "Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen: Technische Regeln," LAGA, Berlin, Mitteilungen der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) 20, 2003.
- [41] Länderarbeitsgemeinschaft Abfall, Hg. Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen und chemischen Untersuchungen von Abfällen, verunreinigten Böden und Materialien aus dem Altlastenbereich: LAGA EW 98 (Mitteilungen der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) 33). Berlin: Schmidt, 2002.

- [42] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU), Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen: KrWG, 2012.
- [43] DIN 19528:2009-01, Elution von Feststoffen: Perkolationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen, 19528, DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin.
- [44] DIN 19529:2015-12 Elution von Feststoffen: Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen bei einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg, 19529, DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin.
- [45] D. R. Gaskell und D. E. Laughlin, Introduction to the thermodynamics of materials. Boca Raton, FL: CRC Press, 2018.
- [46] M. G. Frohberg, Thermodynamik für Werkstoffwissenschaftler, -ingenieure und Metallurgen: Eine Einführung, 2. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH-Verl., 2009.
- [47] J. J. Moore, Chemical Metallurgy, 2. Aufl. Burlington: Elsevier Science, 1990.
- [48] E. T. Turkdogan, Fundamentals of steelmaking. London: Institute of Materials, 2010, 1996.
- [49] P. W. Atkins, J. de Paula und M. Bär, Physikalische Chemie, 5. Aufl. (Wiley VCH Lehrbuchkollektion 1). Weinheim: Wiley-VCH Verl., 2013.
- [50] F. Oeters, Metallurgie der Stahlherstellung. Berlin, Heidelberg, Düsseldorf: Springer; Verl. Stahleisen, 1989.
- [51] O. Kubaschewski, O. Knacke und I. Barin, Thermochemical properties of inorganic substances. Berlin, Heidelberg: Springer, 1977.
- [52] D. A. Porter und K. E. Easterling, Phase Transformations in Metals and Alloys (Revised Reprint). CRC Press, 2009.
- [53] C. Gupta, Chemical metallurgy: Principles and practice. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [54] R. V. Kumar. "The interactive Ellingham diagram." Zugriff am: 13. August 2023.
- [55] H. Jalkanen und L. Holappa, "Converter Steelmaking," in Treatise on Process Metallurgy, Elsevier, 2014, S. 223–270.
- [56] H. Jalkanen, "Experiences in Physicochemical Modelling of Oxygen Converter Process (BOF)," in Advanced processing of metals and materials: Sohn International Symposium: Proceedings of the international symposium

August 27 - 31, 2006, San Diego, California, USA, Warrendale, Pa.: TMS, 2006,
S. 541–554.

- [57] P. Grassmann, F. Widmer und H. Sinn, *Einführung in die thermische Verfahrenstechnik*. De Gruyter, 1997.
- [58] B. Lohrengel, *Thermische Trennverfahren: Trennung von Gas-, Dampf- und Flüssigkeitsgemischen*, 3. Aufl. (De Gruyter Studium). Berlin, Boston: De Gruyter Oldenbourg, 2017.
- [59] W. K. Lewis und W. G. Whitman, "Principles of Gas Absorption," *Ind. Eng. Chem.*, Jg. 16, Nr. 12, S. 1215–1220, 1924, doi: 10.1021/ie50180a002.
- [60] B. Arendt, *Wechselwirkung von Stofftransportmechanismen an ruhenden und bewegten Tropfen*. Göttingen: Cuvillier Verlag, 2008.
- [61] A. Fick, "Ueber Diffusion," *Ann. Phys. Chem.*, Jg. 170, Nr. 1, S. 59–86, 1855, doi: 10.1002/andp.18551700105.
- [62] K.-H. Klein, H. Abratis, H. Maas und M. Wahlster, "Reaktionen sauerstoffaffiner Begleitelemente des Eisens mit eisenoxidhaltigen basischen Schlacken," *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, Jg. 45, Nr. 1, S. 9–16, 1974, doi: 10.1002/srin.197404581.
- [63] S. Kitamura, T. Kitamura, K. Shibata, Y. Mizukami, S. Mukawa und J. Nakagawa, "Effect of Stirring Energy, Temperature and Flux Composition on Hot Metal Dephosphorization Kinetics," *ISIJ Int.*, Jg. 31, Nr. 11, S. 1322–1328, 1991, doi: 10.2355/isijinternational.31.1322.
- [64] S. Kitamura, K. Miyamoto, H. Shibata, N. Maruoka und M. Matsuo, "Analysis of Dephosphorization Reaction Using a Simulation Model of Hot Metal Dephosphorization by Multiphase Slag," *ISIJ Int.*, Jg. 49, Nr. 9, S. 1333–1339, 2009, doi: 10.2355/isijinternational.49.1333.
- [65] H. Iso, Y. Ueda, T. Yoshida, S. Osada, S. Eto und K. Arima, "Refining control of top- and bottom-blowing converter by manipulating bottom-blown gas flow rate," *ISIJ Int.*, Jg. 28, Nr. 5, S. 372–381, 1988, doi: 10.2355/isijinternational1966.28.372.
- [66] K. Foelsch, "The Analytical Design of an Axially Symmetric Laval Nozzle for a Parallel and Uniform Jet," *Journal of the Aeronautical Sciences*, Jg. 16, Nr. 3, S. 161–166, 1949, doi: 10.2514/8.11758.
- [67] L. Gmelin und R. Durrer, Hg. *Metallurgie des Eisens*, 4. Aufl. Weinheim: Verl. Chemie (Bd 5 ff Springer), 1978.

- [68] K. C. Mills, "The Estimation of Slag Properties," in South African Pyrometallurgy, Bd. 7.
- [69] K. Koch, Schlacken in der Metallurgie: Erweiterte, vollständig überarbeitete Fassung der Seminarbeiträge. Düsseldorf: Verlag Stahleisen, 1984.
- [70] H. Schenck, Einführung in die physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1934.
- [71] R. Back, "Beiträge zur Klärung der Schlackenfrage im basischen Siemens-Martin-Ofen," Stahl und Eisen, Jg. 51, Nr. 1, S. 359, 1931.
- [72] M. Allibert, Hg. Slag atlas, 2. Aufl. Düsseldorf: Verl. Stahleisen, 2008.
- [73] P. Herasymenko, "Electrochemical theory of slag-metal equilibria. Part I.—Reactions of manganese and silicon in acid open-heart furnace," Trans. Faraday Soc., Jg. 34, Nr. 0, S. 1245–1254, 1938, doi: 10.1039/TF9383401245.
- [74] P. Herasymenko, "Electrochemical theory of slag-metal equilibria. Part II.—The reactions of chromium in the acid open-hearth furnace," Trans. Faraday Soc., Jg. 34, Nr. 0, S. 1254–1257, 1938, doi: 10.1039/TF9383401254.
- [75] H. Hellbrügge und K. Endell, "Zusammenhänge zwischen chemischer Zusammensetzung und Flüssigkeitsgrad von Hüttenschlacken sowie ihre technische Bedeutung," Archiv für das Eisenhüttenwesen, Jg. 14, Nr. 7, S. 307–315, 1941, doi: 10.1002/srin.194101841.
- [76] W. H. Zachariasen, "The atomic arrangement in glass," J. Am. Chem. Soc., Jg. 54, Nr. 10, S. 3841–3851, 1932, doi: 10.1021/ja01349a006.
- [77] B. E. Warren, "Summary of work on atomic arrangement in glass*," J American Ceramic Society, Jg. 24, Nr. 8, S. 256–261, 1941, doi: 10.1111/j.1151-2916.1941.tb14858.x.
- [78] R. Teschner, "Die Zachariasen-Warren-Netzwerktheorie," in Glasfasern, R. Teschner, Hg., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2019, S. 3–7.
- [79] M. Shamsuddin, Physical chemistry of metallurgical processes. Warrendale, PA, Hoboken, New Jersey: TMS; Wiley, 2016.
- [80] K. C. Mills, "The Influence of Structure on the Physico-chemical Properties of Slags," ISIJ Int., Jg. 33, Nr. 1, S. 148–155, 1993, doi: 10.2355/isijinternational.33.148.
- [81] X. Yang, M. Zhang, J. Zhang, P. Li, J. Li und J. Zhang, "Representation of Oxidation Ability for Metallurgical Slags Based on the Ion and Molecule

- Coexistence Theory," steel research int., Jg. 85, Nr. 3, S. 347–375, 2014,
doi: 10.1002/srin.201200138.
- [82] D. J. Min und F. Tsukihashi, "Recent advances in understanding physical properties of metallurgical slags," Met. Mater. Int., Jg. 23, Nr. 1, S. 1–19, 2017,
doi: 10.1007/s12540-017-6750-5.
- [83] K. C. Mills, L. Yuan und R. T. Jones, "Estimating the physical properties of slag," Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Jg. 111, Nr. 10, S. 649–658, 2011.
- [84] S. Linka, "Untersuchung der Eigenschaften von Schlacken und Schmelzen in technischen Feuerungen," Dissertation, Fakultät für Maschinenbau, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, 2003.
- [85] H. Preßlinger, J. Fluch und R. Apfolterer, "Mikroanalytische Untersuchungen über die Einbindung von Phosphor in LD-Schlacken," Berg Huettenmaenn Monatsh, Jg. 157, Nr. 3, S. 136–143, 2012, doi: 10.1007/s00501-011-0019-y.
- [86] M. Guo, Z. Sun, X. Guo und B. Blanpain, "Mechanisms of Calcium Oxide Dissolution in CaO-Al₂O₃-SiO₂-Based Slags," in Proceedings of the 2013 International Symposium on Liquid Metal Processing and Casting, M. J. M. Krane, A. Jardy, R. L. Williamson und J. J. Beaman, Hg., Wiley, 2013, S. 101–107.
- [87] K. C. Mills, Y. Su, A. B. Fox, Z. Li, R. P. Thackray und H. T. Tsai, "A Review of Slag Splashing," ISIJ Int., Jg. 45, Nr. 5, S. 619–633, 2005,
doi: 10.2355/isijinternational.45.619.
- [88] A. Müller, P. Christophliemk, V. V. Krishna Rao und P. Werle, "Über Liganden mit sehr starkem nephelauxetischen Effekt," Ber Bunsenges Phys Chem, Jg. 76, Nr. 10, S. 1074–1080, 1972, doi: 10.1002/bbpc.19720761025.
- [89] J. A. Duffy, M. D. Ingram und I. D. Sommerville, "Acid–base properties of molten oxides and metallurgical slags," J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, Jg. 74, S. 1410, 1978, doi: 10.1039/F19787401410.
- [90] J. A. Duffy, "A review of optical basicity and its applications to oxidic systems," Geochimica et Cosmochimica Acta, Jg. 57, Nr. 16, S. 3961–3970, 1993,
doi: 10.1016/0016-7037(93)90346-X.
- [91] J. A. Duffy und M. D. Ingram, "An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept," Journal of Non-Crystalline Solids, Jg. 21, Nr. 3, S. 373–410, 1976, doi: 10.1016/0022-3093(76)90027-2.

- [92] S. Schneider, "Viskositäten unterkühlter Metallschmelzen," Dissertation, RWTH Aachen, Aachen, 2002.
- [93] O. Kovtun, I. Korobeinikov, S. C, A. K. Shukla und O. Volkova, "Viscosity of BOF Slag," *Metals*, Jg. 10, Nr. 7, S. 982, 2020, doi: 10.3390/met10070982.
- [94] K. C. Mills und S. Sridhar, "Viscosities of ironmaking and steelmaking slags," *Ironmaking & Steelmaking*, Jg. 26, Nr. 4, S. 262–268, 1999, doi: 10.1179/030192399677121.
- [95] G. Tammann und W. Hesse, "Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten," *Z. Anorg. Allg. Chem.*, Jg. 156, Nr. 1, S. 245–257, 1926, doi: 10.1002/zaac.19261560121.
- [96] M. Kekkonen, H. Oghbasilasie und S. Louhenkilpi, Viscosity models for molten slags. Aalto: Aalto University publication series Science + Technology, 2012.
- [97] C. Han, M. Chen, W. Zhang, Z. Zhao, T. Evans und B. Zhao, "Evaluation of Existing Viscosity Data and Models and Developments of New Viscosity Model for Fully Liquid Slag in the SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO System," *Metall and Mater Trans B*, Jg. 47, Nr. 5, S. 2861–2874, 2016, doi: 10.1007/s11663-016-0744-4.
- [98] F. Hori, "On the diadothic substitution in silicates," *Mineral. J.*, Jg. 1, Nr. 2, S. 109–125, 1954, doi: 10.2465/minerj1953.1.109.
- [99] D. L. Goodstein, States of matter (Dover Books in Physics). Mineola, New York: Dover Publications Inc, 2014.
- [100] M. Binnewies, M. Finze, M. Jäckel, P. Schmidt, H. Willner und G. Rayner-Canham, Allgemeine und Anorganische Chemie. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016.
- [101] O. Johannessen, Geschichte des Eisens, 3. Aufl. Düsseldorf: Stahl und Eisen, 1924.
- [102] M. Kühn, P. Drissen, J. Geiseler und H. Schrey, "A new BOF slag treatment technology," in 2nd European Oxygen Steelmaking Congress: EOSC '97 ; Taranto, Italy, 13 - 14 - 15 October 1997, Milano, 1997, S. 445–453.
- [103] J. Sichien, "Slag-stabilisation-process at Arcelor Gent," in 5th European slag conference: Slag Products - Providing Sustainable Solutions for the Built Environment, 2007.
- [104] Y. Wang, L. Cao, Z. Cheng, B. Blanpain und M. Guo, "Mixing Characteristics of Additives in Viscous Liquid BOF Slag," *Metall and Mater Trans B*, Jg. 51, Nr. 5, S. 2147–2158, 2020, doi: 10.1007/s11663-020-01892-y.

- [105] Y. Tseng, Y. Lee und B. Sheu, "Application and Breakthrough of BOF Slag Modification," China Steel Technical Report, Nr. 28, S. 46–51, 2015.
- [106] P. Drissen, "Recent Development in Slag Treatment and Dust Recycling," Steel Research International, 2009, doi: 10.2374/SRI09SP055.
- [107] A. Echelmeyer und B. Hoepker, "Treating melt or slag using injection lance, with automatic readjustment of lance dependence on chronological wear to ensure location at constant depth and homogeneous distribution of treating agent," DE 0200 0 9 (A), DE20041061944 20041222, 06.07.2006.
- [108] M. Dohlen, "Verfahren zur Nutzbarmachung einer Stahlwerksschlacke, Schlackenschaum sowie Verwendung eines Schlackenschaums," DE102016200372 (A1), DE201610200372 20160114, Jul 20., 2017.
- [109] M. Dohlen, "Method of Utilizing a Steelworks Slag, Slag Foam and Use of a Slag Foam," WO20 7 2 9 (A), WO20 7EP 03 2 20 70 09, Jul. 20, 2017.
- [110] M. Dohlen, "Hochtemperatur-Wärmespeicherblöcke aus Stahlwerksschlacke," DE112017007574 (A5), DE20171107574T 20170522, Mrz. 5., 2020.
- [111] P. V. Michaud und F. Sorrentino, "Method for oxidizing treatment of steel plant slag to obtain cement-based materials," EP 370 0 (A), EP2002070 3 20020201, Dez. 17., 2003.
- [112] T. Jian und H. Pan, "Method for preparing low-cost cementing material from oxygen bubbling liquid steel slag and obtained low-cost cementing material," CN111807729 (A), CN202010581722 20200623, Okt. 23., 2020.
- [113] F. Sorrentino, . Chaperon und J. P. Bayoux, "Method for oxidising treatment of steel works slag and resulting LD slag," US200 020 (A), US20030296467 20030610, Feb. 5., 2004.
- [114] F. Firsbach, "Konstruktion und prozesstechnische Optimierung einer Anlage zur amorphen und rekuperativen Erstarrung von Schlackensystemen integrierter Hüttenwerke," Dissertation, Institut für Eisenhüttenkunde, RWTH Aachen, Aachen, 2018.
- [115] L. Leontiev, O. Sheshukov, M. Mikheenkov, I. Nekrasov und D. Yegiazaryan, "Optimization of the phase composition of high-calcium-content slag for stabilization and the obtaining of hydraulic properties," International Journal of Materials Research, Jg. 107, Nr. 3, S. 269–276, 2016, doi: 10.3139/146.111334.
- [116] S. C. Zago, F. Vernilli und O. Cascudo, "The Reuse of Basic Oxygen Furnace Slag as Concrete Aggregate to Achieve Sustainable Development:

Characteristics and Limitations," *Buildings*, Jg. 13, Nr. 5, S. 1193, 2023,
doi: 10.3390/buildings13051193.

- [117] F. Wachsmuth, J. Geiseler, W. Fix, K. Koch und K. Schwerdtfeger, "Contribution to the Structure of BOF-Slags and its Influence on Their Volume Stability," *Canadian Metallurgical Quarterly*, Jg. 20, Nr. 3, S. 279–284, 1981, doi: 10.1179/cmq.1981.20.3.279.
- [118] J. Höffgen, S. Wunderlich, J. Wiener und D. Senk, "Einbau von Spurenelementen in LD-Schlackenphasen durch Konditionierung der Schlacke," in 35. Aachener Stahlkolloquium: Metallurgie für nachhaltigen Stahl, Bd. 8, D. Senk, Hg., Aachen: Verlagshaus Mainz GmbH, 2021.
- [119] D. Baricová, A. Pribulová, P. Futáš, B. Buľko und P. Demeter, "Change of the Chemical and Mineralogical Composition of the Slag during Oxygen Blowing in the Oxygen Converter Process," *Metals*, Jg. 8, Nr. 10, S. 844, 2018, doi: 10.3390/met8100844.
- [120] T. Koh, S.-W. Moon, H. Jung, Y. Jeong und S. Pyo, "A Feasibility Study on the Application of Basic Oxygen Furnace (BOF) Steel Slag for Railway Ballast Material," *Sustainability*, Jg. 10, Nr. 2, S. 284, 2018, doi: 10.3390/su10020284.
- [121] Michael Dohlen, "Verwendung von LD-Schlacke im Wege- und Flächenbau," in Mineralische Nebenprodukte und Abfälle: Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen, K. J. Thomé-Kozmiensky, Hg., Neuruppin: TK, 2016, S. 323–339.
- [122] C. Liu, S. Huang, B. Blanpain und M. Guo, "Optimization of Mineralogy and Microstructure of Solidified Basic Oxygen Furnace Slag Through SiO₂ Addition or Atmosphere Control During Hot-Stage Slag Treatment," *Metallurgical and Materials Transactions B*, Jg. 50, Nr. 1, S. 210–218, 2019, doi: 10.1007/s11663-018-1444-z.
- [123] G. Brown und G. Calas, "Mineral-Aqueous Solution Interfaces and Their Impact on the Environment," *Geochemical Perspectives*, Jg. 1, 4-5, S. 483–484, 2012.
- [124] F. K. Crundwell, "The dissolution and leaching of minerals," *Hydrometallurgy*, Jg. 139, S. 132–148, 2013, doi: 10.1016/j.hydromet.2013.08.003.
- [125] H. Helmholtz, "Studien über electrische Grenzschichten," *Ann. Phys. Chem.*, Jg. 243, Nr. 7, S. 337–382, 1879, doi: 10.1002/andp.18792430702.

- [126] H. Helmholtz, "Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche," Ann. Phys. Chem., Jg. 165, Nr. 6, S. 211–233, 1853, doi: 10.1002/andp.18531650603.
- [127] M. Gouy, "Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte," J. Phys. Theor. Appl., Jg. 9, Nr. 1, S. 457–468, 1910, doi: 10.1051/jphystap:019100090045700.
- [128] D. L. Chapman, "A contribution to the theory of electrocapillarity," The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, Jg. 25, Nr. 148, S. 475–481, 1913, doi: 10.1080/14786440408634187.
- [129] O. Stern, "Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht," Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Angewandte Physikalische Chemie, Erich Müller (Hrsg.): Zeitschrift für Elektrochemie, Jg. 30, 21-22, 1924.
- [130] C. V. Putnis und E. Ruiz-Agudo, "The Mineral-Water Interface: Where Minerals React with the Environment," Elements, Jg. 9, Nr. 3, S. 177–182, 2013, doi: 10.2113/gselements.9.3.177.
- [131] A. S. Brand, J. M. Thorham und J. W. Bullard, "Dissolution rate spectra of β-dicalcium silicate in water of varying activity," Cement and Concrete Research, Jg. 118, S. 69–83, 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.02.014.
- [132] T. Teratoko, N. Maruoka, H. Shibata und S. Kitamura, "Dissolution Behavior of Dicalcium Silicate and Tricalcium Phosphate Solid Solution and other Phases of Steelmaking Slag in an Aqueous Solution," High Temperature Materials and Processes, Jg. 31, 4-5, S. 329–338, 2012, doi: 10.1515/htmp-2012-0032.
- [133] H. Manzano, E. Durgun, I. López-Arbeloa und J. C. Grossman, "Insight on Tricalcium Silicate Hydration and Dissolution Mechanism from Molecular Simulations," ACS applied materials & interfaces, Early Access. doi: 10.1021/acsami.5b02505.
- [134] J. Elliott, "Concrete," in Building Science and Materials (Technician), J. Elliott, Hg., 1. Aufl. London: Macmillan Education UK; Imprint: Red Globe Press, 1977, S. 16–27.
- [135] H. F. W. Taylor, Cement chemistry, 2. Aufl. London: Telford Publ, 2003.
- [136] L. Nicoleau, A. Nonat und D. Perrey, "The di- and tricalcium silicate dissolutions," Cement and Concrete Research, Jg. 47, S. 14–30, 2013, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.01.017.

- [137] E. T. Carlson, "Action of Water on Calcium Aluminoferrites," *Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry*, Jg. 68A, Nr. 5, S. 453–463, 1964, doi: 10.6028/jres.068A.044.
- [138] D. H. Moon und M. Wazne, "Impact of brownmillerite hydration on Cr(VI) sequestration in chromite ore processing residue," *Geosci J*, Jg. 15, Nr. 3, S. 287–296, 2011, doi: 10.1007/s12303-011-0023-y.
- [139] F. D. Tamás und A. Vértes, "A Mössbauer study on the hydration of brownmillerite ($4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)," *Cement and Concrete Research*, Jg. 3, Nr. 5, S. 575–581, 1973, doi: 10.1016/0008-8846(73)90095-1.
- [140] S. A. Greenberg und L. E. Copeland, "The Thermodynamic Functions for the Solution of Calcium Hydroxide in Water," *J. Phys. Chem.*, Jg. 64, Nr. 8, S. 1057–1059, 1960, doi: 10.1021/j100837a023.
- [141] N. Meller et al., "The paste hydration of brownmillerite with and without gypsum: a time resolved synchrotron diffraction study at 30, 70, 100 and 150°C," *J. Mater. Chem.*, Jg. 14, Nr. 3, S. 428–435, 2004, doi: 10.1039/b313215c.
- [142] J. Brozovsky, O. Horky, H. Kminova und J. Zach, "Determination of Intensity of Hydration Heat Development of Silicate Binders," in 8th International Conference of the Slovenian Society For NDT: Application of contemporary non-destructive testing in engineering, Bd. 2007, J. Grum, Hg., 2005.
- [143] I. Povar, I. Zinicovscaia, O. Spinu und B. Pintilie, "Thermodynamic Stability Areas of Polyvanadates of Alkaline Earth Metals," *Journal of Chemistry*, Jg. 2019, S. 1–6, 2019, doi: 10.1155/2019/7091781.
- [144] A. J. Hobson, D. I. Stewart, R. J. G. Mortimer, W. M. Mayes, M. Rogerson und I. T. Burke, "Leaching behaviour of co-disposed steel making wastes: Effects of aeration on leachate chemistry and vanadium mobilisation," *Waste management* (New York, N.Y.), Jg. 81, S. 1–10, 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2018.09.046.
- [145] D. I. Stewart et al., "Hydration of dicalcium silicate and diffusion through neo-formed calcium-silicate-hydrates at weathered surfaces control the long-term leaching behaviour of basic oxygen furnace (BOF) steelmaking slag," *Environ Sci Pollut Res*, Early Access. doi: 10.1007/s11356-018-1260-7.
- [146] H. Preßlinger und K. O. Klepp, "Vanadium in converter slags," *Steel Research*, Jg. 73, Nr. 12, S. 522–525, 2002, doi: 10.1002/srin.200200022.
- [147] H. Sicius, *Vanadiumgruppe: Elemente der fünften Nebengruppe*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016.

- [148] W. Ternes, Biochemie der Elemente: Anorganische Chemie biologischer Prozesse (Springer eBook Collection). Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, 2013.
- [149] J. W. Arblaster, "Thermodynamic Properties of Vanadium," *J. Phase Equil. Diffus.*, Jg. 38, Nr. 1, S. 51–64, 2017, doi: 10.1007/s11669-016-0514-7.
- [150] N. Bahlawane und D. Lenoble, "Vanadium Oxide Compounds: Structure, Properties, and Growth from the Gas Phase," *Chemical Vapor Deposition*, Jg. 20, 7-8-9, S. 299–311, 2014, doi: 10.1002/cvde.201400057.
- [151] Y.-B. Kang, "Critical evaluation and thermodynamic optimization of the VO–VO_{2.5} system," *Journal of the European Ceramic Society*, Jg. 32, Nr. 12, S. 3187–3198, 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.045.
- [152] R. Moskalyk und A. Alfantazi, "Processing of vanadium: a review," *Minerals Engineering*, Jg. 16, Nr. 9, S. 793–805, 2003, doi: 10.1016/S0892-6875(03)00213-9.
- [153] N. E. Sergeeva, N. I. Eremin und A. L. Dergachev, "Vanadium mineralization in ore of the Vihanti massive sulfide base-metal deposit, Finland," *Dokl. Earth Sc.*, Jg. 436, Nr. 2, S. 210–212, 2011, doi: 10.1134/S1028334X11020243.
- [154] W. Song, H. Li, F. Zhu, K. Li und Q. Zheng, "Extraction of vanadium from molten vanadium bearing slag by oxidation with pure oxygen in the presence of CaO," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Jg. 24, Nr. 8, S. 2687–2694, 2014, doi: 10.1016/S1003-6326(14)63399-9.
- [155] W. Song, K. Li, Q. Zheng und H. Li, "A Novel Process of Vanadium Extraction from Molten Vanadium Bearing Slag," *Waste Biomass Valor*, Jg. 5, Nr. 3, S. 327–332, 2014, doi: 10.1007/s12649-013-9286-z.
- [156] H. U. Borgstedt, "Zur Korrosionsbeständigkeit von Vanadium und Vanadiumlegierungen als Strukturwerkstoffe in einem lithiumgekühlten Fusionsreaktor," *Materials & Corrosion*, Jg. 28, Nr. 8, S. 529–536, 1977, doi: 10.1002/maco.19770280803.
- [157] C. Xu, Y. Zhang, T. Liu und J. Huang, "Characterization and Pre-concentration of Low-Grade Vanadium-Titanium Magnetite Ore," *Minerals*, Jg. 7, Nr. 8, S. 137, 2017, doi: 10.3390/min7080137.
- [158] M. P. Maphutha, "The effect of magnesia and alumina crucible wear on the smelting characteristics of titaniferous magnetite," *J. South. Afr. Inst. Min. Metall.*, Jg. 117, Nr. 7, S. 649–655, 2017, doi: 10.17159/2411-9717/2017/v117n7a6.

- [159] S. Samanta, M. C. Goswami, T. K. Baidya, S. Mukherjee und R. Dey, "Mineralogy and carbothermal reduction behaviour of vanadium-bearing titaniferous magnetite ore in Eastern India," *Int J Miner Metall Mater*, Jg. 20, Nr. 10, S. 917–924, 2013, doi: 10.1007/s12613-013-0815-3.
- [160] L. I. Leont'ev und S. V. Shavrin, "The iron-ore base of Russia and problems with the processing of titanomagnetites," *Metallurgist*, Jg. 44, Nr. 4, S. 169–170, 2000, doi: 10.1007/BF02466070.
- [161] C. Lund, Mineralogical, chemical and textural properties of the Malmberget iron deposit: A process mineralogically characterisation (Licentiate thesis/ Luleå University of Technology). Luleå: Luleå tekniska universitet, 2009.
- [162] Å. Edfelt, R. N. Armstrong, M. Smith und O. Martinsson, "Alteration paragenesis and mineral chemistry of the Tjårrojåkka apatite–iron and Cu (-Au) occurrences, Kiruna area, northern Sweden," *Miner Deposita*, Jg. 40, Nr. 4, S. 409–434, 2005, doi: 10.1007/s00126-005-0005-y.
- [163] C. Lund, Mineralogical, chemical and textural characterisation of the Malmberget iron ore deposit for a geometallurgical model (Doctoral thesis/ Luleå University of Technology). Luleå: Luleå University of Technology, 2013.
- [164] W. S. Steinberg, W. Geyser und J. Nell, "The history and development of the pyrometallurgical processes at Evraz Highveld Steel and Vanadium," *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, Jg. 111, Nr. 10, S. 705–710, 2011.
- [165] A. Babich und D. Senk, "Chapter 12 - Coal use in iron and steel metallurgy," in Coal utilisation (Woodhead Publishing series in energy 51), D. Osborne, Hg., Oxford: WP Woodhead Publ, 2013, S. 267–311.
- [166] L. von Bogdandy und H.-J. Engell, *The Reduction of Iron Ores*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1971.
- [167] L. L. Lau, L. F. A. de Castro, F. d. C. Dutra und M. V. Cantarino, "Characterization and mass balance of trace elements in an iron ore sinter plant," *Journal of Materials Research and Technology*, Jg. 5, Nr. 2, S. 144–151, 2016, doi: 10.1016/j.jmrt.2015.10.007.
- [168] Z. He, J. Liu, S. Yang, H. Yang und X. Xue, "Partition of valuable components between slag and metal in the blast furnace operating with high chromium, vanadium, titanium, magnetite ores," *Metall. Res. Technol.*, Jg. 113, Nr. 6, S. 607, 2016, doi: 10.1051/metal/2016041.

- [169] P. Wang, Z. Li, G. Lin, S. Zhou, C. Yang und Q. Yong, "Influence of Vanadium on the Microstructure and Mechanical Properties of Medium-Carbon Steels for Wheels," *Metals*, Jg. 8, Nr. 12, S. 978, 2018, doi: 10.3390/met8120978.
- [170] B. Yang, "Applications of vanadium in the steel industry," in *Vanadium: Extraction, Manufacturing and Applications*, Metallurgical Industry Press, Hg., Elsevier, 2021, S. 267–332.
- [171] A. Todić, D. Čikara, T. Todić, B. Pejović, . Čamagić und V. Vukojević, "The influence of the vanadium content on the toughness and hardness of wear resistant high-alloyed Cr-Mo steel," *FME Transactions*, Jg. 45, Nr. 1, S. 130–134, 2017, doi: 10.5937/fmet1701130T.
- [172] Y. Ma et al., "Preparation of Vanadium Oxides from a Vanadium (IV) Strip Liquor Extracted from Vanadium-Bearing Shale Using an Eco-Friendly Method," *Metals*, Jg. 8, Nr. 12, S. 994, 2018, doi: 10.3390/met8120994.
- [173] Z. Ying et al., "Recovery of vanadium and chromium from leaching solution of sodium roasting vanadium slag by stepwise separation using amide and EHEHPA," *Separation and Purification Technology*, Jg. 269, S. 118741, 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2021.118741.
- [174] Y. Kim, J. Yoo, H. Park und Y. Han, "Evaluation of Variables Determining Leaching Efficiency in Vanadium Extraction Using Alkali Roasting," *Metallurgical and Materials Transactions B*, Jg. 53, Nr. 6, S. 3680–3689, 2022, doi: 10.1007/s11663-022-02629-9.
- [175] C. H. Hamann, *Elektrochemie*, 4. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [176] E. Wendler-Kalsch und H. Gräfen, "Grundlagen der Korrosion," in *Korrosionsschadenkunde*, E. Wendler-Kalsch und H. Gräfen, Hg., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998, S. 10–46.
- [177] J. Barthel und R. Deiss, "The limits of the Pourbaix diagram in the interpretation of the kinetics of corrosion and cathodic protection of underground pipelines," *Materials & Corrosion*, Jg. 72, Nr. 3, S. 434–445, 2021, doi: 10.1002/maco.202011977.
- [178] V. Gold, *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. Research Triangle Park, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2019.

- [179] B. Kottke, "Sickerwasserprognose für den Baustoff Stahlwerksschlacke zur Abschätzung der potentiellen Grundwasserkontamination," Dissertation, Fakultät für Geowissenschaften, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, 2009.
- [180] B. Wehrli, "Vanadium in der Hydrosphäre: Oberflächenkomplexe und Oxidationskinetik," Dissertation, ETH Zurich, Zürich, 1987.
- [181] D. G. Brookins, Eh-pH Diagrams for Geochemistry. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1988.
- [182] C. W. Bale et al., "FactSage thermochemical software and databases," Calphad, Jg. 26, Nr. 2, S. 189–228, 2002, doi: 10.1016/S0364-5916(02)00035-4.
- [183] A. Türke, "Simulation des Elementabbrandes und der Schlackenbildung im Konverter," Bachelorarbeit, RWTH Aachen, Aachen, 2020.
- [184] G. H. Gulliver, "The Quantitative Effect of Rapid Cooling Upon the Constitution of Binary Alloys," Journal of the Institute of Metals, Nr. 9, S. 120–157, 1913.
- [185] E. Scheil, "Bemerkungen zur Schichtkristallbildung," International Journal of Materials Research, Jg. 34, Nr. 3, S. 70–72, 1942, doi: 10.1515/ijmr-1942-340303.
- [186] L. Kriskova et al., "Effect of High Cooling Rates on the Mineralogy and Hydraulic Properties of Stainless Steel Slags," Metall and Materi Trans B, Jg. 44, Nr. 5, S. 1173–1184, 2013, doi: 10.1007/s11663-013-9894-9.
- [187] Y.-Z. Zhao, Y.-H. Zhao, Q. Li, S.-L. Chen, J.-Y. Zhang und K.-C. Chou, "Effects of step size and cut-off limit of residual liquid amount on solidification simulation of Al–Mg–Zn system with Scheil model," Intermetallics, Jg. 17, Nr. 7, S. 491–495, 2009, doi: 10.1016/j.intermet.2008.12.006.
- [188] Y. Wen, "Mineralogische Phasenanalyse von LD-Schlacken," Bachelorarbeit, RWTH Aachen, Aachen, 2020.
- [189] D. Durinck, P. T. Jones, B. Blanpain, P. Wollants, G. Mertens und J. Elsen, "Slag Solidification Modeling Using the Scheil–Gulliver Assumptions," J American Ceramic Society, Jg. 90, Nr. 4, S. 1177–1185, 2007, doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.01597.x.
- [190] L. Reuter, A. Türke und G. Koch, "Praktische Untersuchungen zur Kalkauflösung unter LD-konverterähnlichen Bedingungen," Hauptseminararbeit, RWTH Aachen, Aachen, 2022.
- [191] J. Höffgen, "Vanadium in Konverterschlacken," Masterarbeit, RWTH Aachen, Aachen, 2018.

- [192] V. Büttner, "Konditionierung von LD-Schlacke mit Hüttenreststoffen," Bachelorarbeit, RWTH Aachen, Aachen, 2022.
- [193] GTT-Technologies, Slagatlas Version 16, 2020.
- [194] H. Alanyali, M. Cöl, M. Yilmaz und S. Karagöz, "Application of magnetic separation to steelmaking slags for reclamation," Waste Management, Early Access. doi: 10.1016/j.wasman.2006.01.017.
- [195] X. Gao, M. Okubo, N. Maruoka, H. Shibata, T. Ito und S.-Y. Kitamura, "Production and utilisation of iron and steelmaking slag in Japan and the application of steelmaking slag for the recovery of paddy fields damaged by Tsunami," Mineral Processing and Extractive Metallurgy, Jg. 124, Nr. 2, S. 116–124, 2015, doi: 10.1179/1743285514Y.0000000068.
- [196] N. O. Da Silveira, M.-V. Almeida Melo e Silva, E.-J. Agrizzi, M. F. d. Lana, E. A. Da Silva und R. L. d. Mendonça, "Acerita®-Steel slag with reduced expansion potential," Rev. Met. Paris, Jg. 101, Nr. 10, S. 779–785, 2004, doi: 10.1051/metal:2004134.
- [197] M. Tossavainen, F. Engstrom, Q. Yang, N. Menad, M. Lidstrom Larsson und B. Bjorkman, "Characteristics of steel slag under different cooling conditions," Waste Management, Early Access. doi: 10.1016/j.wasman.2006.08.002.
- [198] J. Waligora, D. Bulteel, P. Degruilliers, D. Damidot, J. L. Potdevin und M. Measson, "Chemical and mineralogical characterizations of LD converter steel slags: A multi-analytical techniques approach," Materials Characterization, Jg. 61, Nr. 1, S. 39–48, 2010, doi: 10.1016/j.matchar.2009.10.004.
- [199] J. Diao, Y. Qiao, X. Liu, X. Zhang, X. Qiu und B. Xie, "Slag formation path during dephosphorization process in a converter," Int J Miner Metall Mater, Jg. 22, Nr. 12, S. 1260–1265, 2015, doi: 10.1007/s12613-015-1193-9.
- [200] C. Cicutti, M. Valdez, T. Pérez, R. Donayo und J. Petroni, "Analysis of Slag Foaming During the Operation of an Industrial Converter," Latin American Applied Research - An international journal, Jg. 32, S. 237–240, 2002.
- [201] S. Basu, "Studies on dephosphorisation during steelmaking," Dissertation, Department of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2007.
- [202] K.-H. Obst, E. Schürmann, W. Münchberg, G. Mahn und D. Nolle, "Auflösungsverhalten und Sättigungsgehalte des Magnesiumoxids in

- Anfangsschlacken des LD-Verfahrens," Archiv für das Eisenhüttenwesen, Jg. 51, Nr. 10, S. 407–412, 1980.
- [203] P. J. Kreijger und R. Boom, "Slag Formation in Large Scale BOF Steelmaking," Canadian Metallurgical Quarterly, Jg. 21, Nr. 4, S. 339–345, 1982, doi: 10.1179/cmq.1982.21.4.339.
- [204] W. Wu, H. Meng, L. Liu, T. Yuan, Y. Bai und Z. Yan, "Slag Melting Characteristic of Slag Forming and Slag Splashing for BOF Less Slag Smelting," J. Iron Steel Res. Int., Jg. 19, Nr. 7, S. 20–25, 2012, doi: 10.1016/S1006-706X(12)60108-3.
- [205] S. Basu, A. K. Lahiri, S. Seetharaman und J. Halder, "Change in Phosphorus Partition during Blowing in a Commercial BOF," ISIJ Int., Jg. 47, Nr. 5, S. 766–768, 2007, doi: 10.2355/isijinternational.47.766.
- [206] Y. Luo, D. Zhu, X. Zhou, B. Shi und F. Zhang, "Coproduction of DRI Powder and Semi-coke from Siderite Ore and Low Rank Coal by Excessive Coal-based Direct Reduction in Rotary Kiln," ISIJ Int., Jg. 56, Nr. 1, S. 78–87, 2016, doi: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-390.
- [207] M. S. Millman, A. Overbosch, A. Kapilashrami, D. Malmberg und M. Brämming, "Study of refining performance in BOS converter," Ironmaking & Steelmaking, Jg. 38, Nr. 7, S. 499–509, 2011, doi: 10.1179/030192311X13135947813852.
- [208] M. S. Millman, A. Overbosch, A. Kapilashrami, D. Malmberg und M. Brämming, "Some observations and insights on BOS refining," Ironmaking & Steelmaking, Jg. 40, Nr. 6, S. 460–469, 2013, doi: 10.1179/1743281212Y.0000000092.
- [209] K. Kortzak, H. Noldin, M. Nispel und J. Lachmund, "Development and Industrial Validation of a New Lime-Based Slag Conditioner in the BOF Process at Dillinger," in AISTech 2019 Proceedings of the Iron and Steel Technology Conference, Pittsburgh, Association for Iron and Steel Technology, Hg., S. 849–858, doi: 10.33313/377/089.
- [210] M. G. Frohberg, "Die Anwendung der Ionentheorie auf metallurgische Schlacken unter besonderer Berücksichtigung der Sauerstoff- und Schwefelverteilung," Archiv für das Eisenhüttenwesen, Jg. 32, Nr. 9, S. 597–606, 1961, doi: 10.1002/srin.196103250.

- [211] J. Höffgen, S. Wunderlich, J. Wiener und D. Senk, "Die Rolle von Stahlwerksschlacken in der Kreislaufwirtschaft und ihre Konditionierbarkeit," in Mineralische Nebenprodukte und Abfälle: Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen, S. Thiel, E. Thomé-Kozmiensky, D. Senk, H. Wotruba, H. Antrekowitsch und R. Pomberger, Hg., Neuruppin: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, 2021.
- [212] H. Saalfeld, "Kristallchemische Untersuchungen im System Ca_2SiO_4 — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: Beitrag zur Frage der Diadochie des Siliciums und Phosphors," Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, Jg. 133, 1-6, S. 396–404, 1971, doi: 10.1524/zkri.1971.133.16.396.
- [213] D. Schöne, "Praxisnahe Entwicklung eines dynamischen LD-Konvertermodells unter besonderer Berücksichtigung betrieblich bedingter Einflussfaktoren und statischer Modellauswertungen," Dissertation, Institut für Eisenhüttenkunde, RWTH Aachen, Aachen, 2013.
- [214] J. Höffgen, A. Türke und D. Senk, "A model for estimating slag complexes based on the simulation of the BOF process kinetics," in 9th EOSC European Oxygen Steelmaking Conference, Stahlinstitut VDEh, Hg., 9. Aufl. Düsseldorf, 2022.
- [215] C. Chigwedu, J. Kempken und W. Pluschkell, "A new approach for the dynamic simulation of the BOF process: Ein neuer Ansatz für das dynamische Prozesssimulationsmodell des LD-Verfahrens," Stahl und Eisen, Jg. 126, Nr. 12, S. 25–31, 2006.
- [216] C. Chigwedu, J. Kempken, A. Ploch und W. Pluschkell, "Numerical simulation model for exhaust gas transportation of dust in the BOF," Steel Research, Jg. 66, Nr. 8, S. 341–348, 1995, doi: 10.1002/srin.199501135.
- [217] B. K. Rout, G. A. Brooks, Z. Li und M. A. Rhamdhani, "Transient Behavior of Dephosphorization Kinetics in Oxygen Steelmaking," in AISTech 2015 Iron and Steel Technology Conference Proceedings, Association for Iron and Steel Technology, Hg., Warrendale, PA: Association for Iron and Steel Technology, 2015.
- [218] C. Liu, S. Huang, B. Blanpain und M. Guo, "Effect of Al_2O_3 Addition on Mineralogical Modification and Crystallization Kinetics of a High Basicity BOF Steel Slag," Metall and Materi Trans B, Jg. 50, Nr. 1, S. 271–281, 2019, doi: 10.1007/s11663-018-1465-7.

- [219] A. Dahlin, A. Tilliander, J. Eriksson und P. G. Jönsson, "Influence of ladle slag additions on BOF process performance," *Ironmaking & Steelmaking*, Jg. 39, Nr. 5, S. 378–385, 2012, doi: 10.1179/1743281211Y.0000000021.
- [220] X. Yin, C. Zhang, G. Wang, J. Yang, Y. Cai und C. Zhao, "Free CaO stabilisation by mixing of BF slag and BOF slag in molten state," *Ironmaking & Steelmaking*, Jg. 45, Nr. 10, S. 969–977, 2018, doi: 10.1080/03019233.2017.1419656.
- [221] H. Preßlinger, K. Antlinger, K. O. Klepp und H. Hiebler, "Microanalytical assessment of solidified slags in view of steel deposphorization," *Steel Research*, Jg. 68, Nr. 12, S. 520–527, 1997, doi: 10.1002/srin.199701710.
- [222] Prüfverfahren für chemische Eigenschaften von Gesteinskörnungen, 1744-1, Deutsches Institut für Normung, Mrz. 2013.
- [223] C. Kemper, "Elutionsmechanismus umweltrelevanter Elemente von Kupferschlacke und Einfluss diverser Abkühlraten sowie Additiven auf deren Mobilisierung," Dissertation, Institut für metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, RWTH Aachen, Aachen, 2017.
- [224] C. Liu, "BOF slag hot-stage engineering towards iron recovery and use as binders," Dissertation, KU Leuven, Leuven, 2017.
- [225] Y. Tan, Y. Liu, Z. Zhang, M. Hofmann und L. Grover, "Comparing Three Methods for the Synthesis of Pure Beta-Dicalcium Silicate," in 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, Chengdu, China, 4. Aufl., 2010, S. 1–4, doi: 10.1109/ICBBE.2010.5515290.
- [226] B. Raab und H. Pöllmann, "Synthesis and Hydration of High Reactive Brownmillerites $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x)\text{O}_5$," in Proceedings of the 10th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM), M. A. Broekmans, Hg., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012, S. 559–566.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schlackenmenge aus Oxygenstahlerzeugung (I) und Verwendungswege von Stahlwerksschlacken (II)	2
Abbildung 2: Kies- und Sandabbau in Norddeutschland (1) und Gegenmaßnahmen einer Stranderosion an der holländischen Küste (2)	3
Abbildung 3: Aktivitätsverlauf idealer und realer Lösungen [52]	13
Abbildung 4: Richardson-Ellingham Diagramme von Ca, Mg, V, Si, Al, Fe und deren Oxide nach [54]	16
Abbildung 5: Richardson-Ellingham Diagramme von Mo, P, C, Ti, Mn, Cr und deren Oxide nach [54]	17
Abbildung 6: Schematische Darstellung eines LD-Konverters mit den unterschiedlichen Reaktionszonen nach [56]	23
Abbildung 7: Unterschiedliche Schlacken in ihren Systemen nach [82]	29
Abbildung 8: Phasendiagramm CaO-SiO ₂ im Temperaturintervall von 700 bis 1.700 °C nach [118].....	38
Abbildung 9: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme eines Kalzitkristalls nach [130] (I) und die schematische Einheitszelle des Kristalls (II)	40
Abbildung 10: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme (I) und vertikale Interferometrieaufnahme (II) eines Kalzitkristalls nach [130]	41
Abbildung 11: Auswaschungsvorgang einer deponierten Konverterschlacke nach Hobson et al. [3] unter ursprünglicher Bedingung, unter Luftausschluss und einem belüfteten Gefäß sowie der pH-Wert-Abhängigkeit	44
Abbildung 12: Beeinflussung der V-Elution durch die Ca-Auslaugung nach Hobson und Stewart et al. [3, 145] an englischen Konverterschlacken	45
Abbildung 13: Einheitszelle eines C ₂ S-Kristalls mit dem Programm Vesta erstellt (I) und nach Preßlinger et al. [146] (II)	46
Abbildung 14: Thermodynamische Daten des Elements V im Temperaturbereich von 300 K bis 3700 K [149]	47
Abbildung 15: Ausschnitt des binären Phasendiagramms des Systems V-O [150]..	48
Abbildung 16: REM-Aufnahme eines vanadiumreichen Titanomagnetits [157]	50
Abbildung 17: Pourbaix-Diagramm von FactSage für Vanadium in wässriger Lösung bei 25 °C wie bei [172–174].....	52
Abbildung 18: Pourbaix-Diagramme aus der Literatur nach [179–181]	53

Abbildung 19: Versuchsstand Demonstrator IEHK: Schematische Darstellung (I), Fotografie (II)	57
Abbildung 20: Schematische Darstellung der Brennflecken (I) und die Lanze in Arbeitsposition (II).....	58
Abbildung 21: Versuchsablauf der Versuche im Induktionsofen.....	59
Abbildung 22: Darstellung (I) und Aufnahme (II) des Graphitstabofens am IEHK	65
Abbildung 23: Versuchsablauf der Laborversuche im Graphitstabofen	66
Abbildung 24: Verwendete Injektionsanlage (I) und Blick in den Behandlungskübel (II).....	68
Abbildung 25: Verkippen von behandelter Schlacke (I) in das Versuchsbeet (II)	69
Abbildung 26: Pyrometer und Thermoelement für LDS-Temperaturmessungen	71
Abbildung 27: Konverterschlacke im System $\text{CaO}'\text{-}\text{FeO}_n'\text{-}\text{SiO}_2'$ nach [193].....	73
Abbildung 28: Pseudoternäres Phasendiagramm $\text{CaO}'\text{-}\text{FeO}_n'\text{-}\text{SiO}_2'$ mit verschiedenen Konverterschlacken nach Guo et al. [28, 193–198]	75
Abbildung 29: Beispielhafte Schlackenpfade von LD-Schlacken links (I) in Diao [199] (Pfad 1: [200] Pfad 2: [201], Pfad 3: [202] und Pfad 4: [203]) und rechts (II) nach Basu et al. [201, 205].....	76
Abbildung 30: Binäres Phasendiagramm $\text{FeO}\text{-}\text{SiO}_2$ nach [206]	77
Abbildung 31: Aufnahme eines unaufgelösten CaO -Korns in LDS (I) mit eingezeichnetem Bereich in der eingebetteten REM/EDX-Probe (II)	78
Abbildung 32: Auflösungsmechanismus eines Kalkstückes nach dem Shrinking-Core-Model [207, 208] und eine REM-Aufnahme eines auflösenden Kalkkorns mit eingezeichneten Schichten nach dem Modell.....	79
Abbildung 33: Scheil-Erstarrung einer LDS mit FactSage simuliert [211].....	81
Abbildung 34: Aufnahme einer exemplarischen, inhomogenen Konverterschlacke [118]	83
Abbildung 35: XRD-Untersuchung einer unbehandelten Konverterschlacke.....	84
Abbildung 36: REM-Aufnahme mit Element-Mapping einer Konverterschlacke	85
Abbildung 37: REM-Aufnahme mit Element-Mapping eines idiomorphen C_2S -Kristalls einer Konverterschlacke	86
Abbildung 38: Einheitszelle des Srebrodolskit (C_2F).....	87
Abbildung 39: Ca- und V-Elutionsergebnisse von Haldenuntersuchungen nach Stewart et al. [145], Hobson et al. [3] und der SZFG-Deponie.....	88

Abbildung 40: Aufbau der Konverter und Schlackensimulation anhand eines vereinfachten Ablaufschemas nach Frohberg [46]	90
Abbildung 41: Simulierte Elementkonzentration in vier untersuchten Stahlschmelzen	91
Abbildung 42: Berechnete Elementkonzentration einer Stahlschmelze mit veränderten Simulationsparametern.....	92
Abbildung 43: Ergebnisse der berechneten Oxide über den Blasverlauf der vier untersuchten Schmelzen	93
Abbildung 44: Simulierte Oxidbildung in der Schlackenschmelze	94
Abbildung 45: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der vier untersuchten Schlacken nach [214]	94
Abbildung 46: Simulationsergebnis der potentiellen Komplexbildung über den Blasverlauf der vier untersuchten Schmelzen nach Erstarrung nach [214].....	95
Abbildung 47: Simulierte und gemessene Temperaturen der vier betrachteten Konverterschmelzen nach [214]	96
Abbildung 48: Simulierte Schlackenmenge und Temperatur der Stahlschmelze.....	97
Abbildung 49: Freie Enthalpie der potentiellen Minerale über die Blaszeit	97
Abbildung 50: Verlauf der freien Enthalpie von $C_2S+P_2O_5$ und $C_2S+V_2O_5$ bei 1695 °C und unterschiedlichen Konzentrationen.....	98
Abbildung 51: Simulationsergebnisse des Elementgehaltes des Metallbades nach Schöne (1) [70], Chigwedu (2) [215] und Jalkanen (3) [33]	99
Abbildung 52: Vergleich der gemessenen zu berechneten Oxidzusammensetzung der untersuchten Schlacken nach [214].....	101
Abbildung 53: Vergleich der berechneten und gemessenen Minerale der untersuchten Schlacken nach [214]	103
Abbildung 54: Konzentrationsverläufe ausgewählter Elemente des ersten Abbrandversuches.....	106
Abbildung 55: Konzentrationsverlauf der Elemente des zweiten Abbrandversuches.....	108
Abbildung 56: Elementabbrände weiterer Versuche.....	111
Abbildung 57: Chemische Zusammensetzung der unbehandelten LDS neben konditionierter LDS mit TE80 (grünes Dreieck) und OPS (graues Viereck).....	112
Abbildung 58: Lichtmikroskopische Aufnahmen (I), (II) und REM-Aufnahme mit EDX-Analyse (III) der mit TE80-konditionierten LDS.....	114

Abbildung 59: Lichtmikroskopische Aufnahmen (I), (II) und REM-Aufnahme mit EDX-Analyse (III) der mit OPS-konditionierten LDS.....	115
Abbildung 60: Elutionsergebnisse einer mit Tonerderegnerat konditionierten Konverterschlacke von V, Cr, Mo, Ca, Si, Mg und Al	116
Abbildung 61: Elutionsergebnisse einer mit sekundärmetallurgischer Schlacke konditionierten Konverterschlacke für V, Cr, Mo, Ca, Si, Mg und Al	117
Abbildung 62: Chemische Zusammensetzung unbehandelter LDS neben konditionierter LDS mit HOS (blauer Kreis) und HS (gelbes Viereck).....	118
Abbildung 63: Lichtmikroskopische Aufnahmen (I), (II) und REM-Aufnahme mit EDX-Analyse (III) der mit HOS-konditionierten LDS	119
Abbildung 64: Lichtmikroskopische Aufnahmen (I), (II) und REM-Aufnahme mit EDX-Analyse (III) der mit HS-konditionierten LDS	120
Abbildung 65: Elutionsergebnisse einer mit kristalliner Hochofenschlacke konditionierten Konverterschlacke für V, Cr, Mo, Ca, Si, Mg und Al	120
Abbildung 66: Elutionsergebnisse einer mit Hüttensand konditionierten Konverterschlacke für V, Cr, Mo, Ca, Si, Mg und Al	121
Abbildung 67: Blick in den Graphitstabofen kurz bevor das Schlackengemisch LDS + TE80 vollständig verflüssigte	122
Abbildung 68: Mittlere Elutionsergebnisse von V (I, II) und Cr (III, IV) zu Al (I, III) und Si (II, IV) der Versuchsreihen im Vergleich zueinander	124
Abbildung 69: LDS mit HS (I+II) und HOS (III) und der Einfluss der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Korngröße	126
Abbildung 70: Veränderung der Schlackenzusammensetzung durch Tonerdezugabe im Phasendiagramm $\text{CaO}-\text{FeO}_n-\text{SiO}_2$ nach [72]	129
Abbildung 71: Al_2O_3 -Förderrate über die Behandlungszeit.....	130
Abbildung 72: Berechneter Phasenbestand durch den Abkühlungsverlauf einer mit 15 Gew.-% TE80 behandelten LDS.....	131
Abbildung 73: Phasenbestand einer Konverterschlacke mit rund 11 Gew.-% TE80	133
Abbildung 74: Phasenbestand einer Konverterschlacke mit rund 15 Gew.-% TE80	134
Abbildung 75: Gleichgewichtsnah erstarrte Konverterschlacke, die mit Tonerderegnerat behandelt wurde	135
Abbildung 76: Bohrkernprobe einer konditionierten Konverterschlacke	135

Abbildung 77: REM-Aufnahme einer gleichgewichtsnah erstarrte LDS mit 15 Gew.-% TE80	137
Abbildung 78: REM-Aufnahme einer Stangenprobe der LDS mit 15 Gew.-% TE80.....	138
Abbildung 79: Einheitszelle eines $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,4}\text{Al}_{0,6}\text{O}_5$ -Brownmillerits.....	139
Abbildung 80: WDS-Aufnahme einer Konverterschlacke mit Element-Mapping.....	140
Abbildung 81: Elutionsergebnisse (V, Ca, Cr, Mo) einer LDS mit rund 11 Gew.-% TE80	141
Abbildung 82: Elutionsergebnisse (V, Ca, Cr, Mo) einer LDS mit 15 Gew.-% TE80 und in zwei unterschiedlichen Abkühlsszenarien erstarrt	142
Abbildung 83: Veränderte Zusammensetzung der Konverterschlacken nach Zugabe von 5,0-10,0 Gew.-% SiO_2 nach [72]	144
Abbildung 84: Berechneter Phasenbestand durch den Abkühlungsverlauf einer mit 10 Gew.-% S50T behandelten LDS.....	146
Abbildung 85: Phasenbestand einer Konverterschlacke mit rund 10 Gew.-% S50T	146
Abbildung 86: Auswaschungsverhalten von V aus SiO_2 -behandelten Konverterschlacken mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen von SiO_2	147
Abbildung 87: Einfluss auf die chemische Zusammensetzung durch Phonolithzugabe	148
Abbildung 88: Elutionsergebnisse (V, Ca, Cr, Mo) einer LDS mit 10 Gew.-% Phonolith.....	150
Abbildung 89: Ergebnisse der V-Elution einer Konditionierung mit Tonerderegenerat.....	151
Abbildung 90: Ergebnisse der Temperaturmessungen an LDS AST St. Abstichtemperatur Stahl, LDS-T Schlackentemperatur, LDS-T 5 min Schlackentemperatur nach fünf Minuten	153
Abbildung 91: DTA/DTG Untersuchung einer Konverterschlacke	155
Abbildung 92: Konverterschlacke im HTM auf 1500 °C aufgeheizt	156
Abbildung 93: Bildliche Zusammenfassung des Teilschritts der Literaturrecherche	161
Abbildung 94: Zusammenfassung des Teilschritts der Simulation mit Teilergebnissen	163
Abbildung 95: Bildhafte Zusammenfassung der Teilschritte Datenaufnahme LDS SZFG und Oxidationsversuche.....	164

Abbildung 96: Übersicht der Ergebnisse des Teilschritts der Oxidationsversuche ..	166
Abbildung 97: Illustrative Darstellung des Teilschritts der Schlackenkonditionierung im Labormaßstab	167
Abbildung 98: Graphische Zusammenfassung des Teilschritts der Schlackenkonditionierung im Industriemaßstab	168

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Beispielhafte Ionen nach ihren Kategorien nach [47, 75]	27
Tabelle 2: Typische Depolymerisationsgrade [68, 83]	31
Tabelle 3: Auszug aus einer beispielhaften Zusammensetzung eines Titanomagnetit aus Südafrika [157, 163].....	49
Tabelle 4: Kategorisierung der Einsatzstoffe	61
Tabelle 5: Zusammensetzung des Quarzsandes	62
Tabelle 6: Zusammensetzung einer Oxygenpfannenschlacke	63
Tabelle 7: Zusammensetzung des Tonerderegenerats	63
Tabelle 8: Zusammensetzung des Phonoliths	64
Tabelle 9: Matrix ausgewählter Versuche.....	70
Tabelle 10: LDS-Zusammensetzungen im internationalen Vergleich nach Guo et al. [28]	75
Tabelle 11: Anfangs- und Endkonzentrationen des ersten Abbrandversuches	107
Tabelle 12: Anfangs- und Endkonzentrationen des zweiten Abbrandversuches	109
Tabelle 13: Anzahl der durchgeführten bzw. erfolgreichen Versuche.....	128
Tabelle 14: Angenommene Zusammensetzung zweier LD-Schlacken (unbehandelt und mit Zugabe von 15 Gew.-% Tonerderegenerat)	132
Tabelle 15: Chemische Zusammensetzung der Bohrkernprobe über die Länge	136
Tabelle 16: Drei primäre Phasen einer mit Al ₂ O ₃ -konditionierten Konverterschlacke mit ihren elementaren Zusammensetzungen in [Gew.-%]	139
Tabelle 17: Angenommene Zusammensetzung einer LD-Schlacke und mit Zugabe von 10 Gew.-% Quarzsand	145
Tabelle 18: Ergebnis der LDS-Konditionierung hinsichtlich des Freikalkgehalts	152