Aufbau und Prozessführung des Lichtbogenofens unter besonderer Berücksichtigung des Schlackenmanagements

Tim Rekersdrees, Henning Schliephake und Klaus Schulbert

1. Einleitung 305

1.1. Schlacke – eine unabdingbare Voraussetzung der Stahlerzeugung 306

1.2. Ein Beispiel für die Prozesskette eines Elektrostahlwerkes 308

2. Gesetzliche Rahmenbedingungen für Eisenhüttenschlacken 308

2.1. Verwertungsmöglichkeiten 309

2.2. Rechtliches Regelwerk heute und morgen 309

3. Aufbau und Prozessführung von Lichtbogenöfen 312

3.1. Metallurgische Prozesskette 312

3.2. Technologie des Elektrolichtbogenofens 313

3.3. Technologie des Pfannenofens 319

4. Lösungsansätze zum Schlackenhandling 321

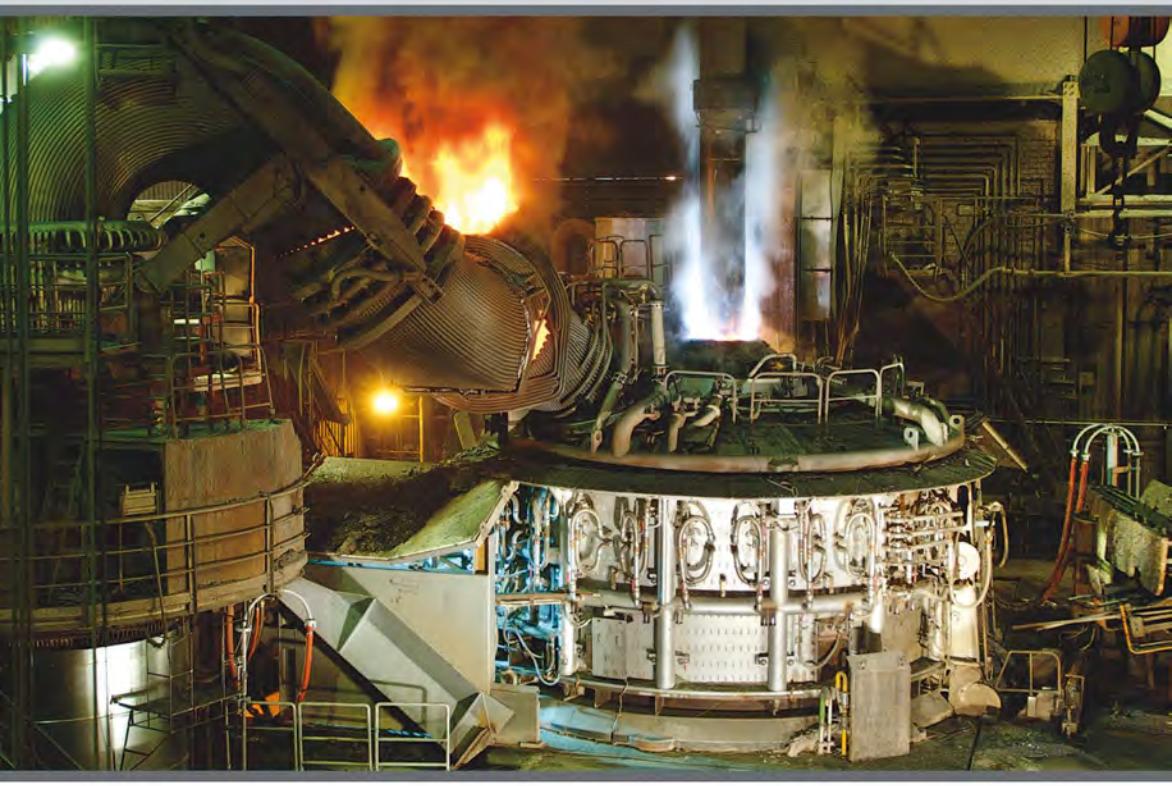
4.1. Möglichkeiten für sekundärmetallurgische Schlacken 321

5. Zusammenfassung und Aufgabenstellung an die Politik 324

6. Quellen 324

1. Einleitung

Der Werkstoff Stahl ist aufgrund seiner vielseitigen und robusten Eigenschaften der unangefochtene Sieger im Wettkampf der Werkstoffe. Stahl ist im Vergleich zu Leichtmetallen wie Aluminium oder Magnesium mit geringerem Energieaufwand aus natürlichen Rohstoffen herzustellen, so dass er nicht nur Kosten- und Energieeffizienz verbindet, sondern auch hundertprozentige Recyclingfähigkeit bei gleichzeitiger Realisierung größtmöglicher Anwendungsvielfalt bietet. Stahl ist daher sowohl in aufstrebenden als auch in entwickelten Volkswirtschaften von großer Relevanz, sei es in der Infrastruktur und bei Mobilität, Transport und Energie. Dies wird u.a. an der weltweiten Stahlerzeugung von aktuell etwa 1,6 Milliarden Tonnen pro Jahr deutlich.



100% RECYCLING

STABSTAHL
HALBZEUG
ROHSTAHL
BLANKSTAHL

Bei der Georgsmarienhütte GmbH kommt für die Stahlerzeugung im Elektrolichtbogenofen ausschließlich aufbereiteter, sortierter Stahlschrott zum Einsatz.

www.gmh.de

Georgsmarienhütte
GmbH · seit 1856 · Edelstahl

Davon werden etwa 166 Millionen Tonnen pro Jahr in Europa und davon wiederum etwa 43 Millionen Tonnen pro Jahr in Deutschland hergestellt [1, 9, 14].

Für die Herstellung von Stahl gibt es zwei grundlegende industriell relevante Prozesse: Beim Hochofenprozess wird das in der Natur vorkommende Eisenoxid in Roheisen und schließlich im Sauerstoffkonverterprozess in Stahl veredelt. Der Elektrostahlprozess hingegen basiert im Wesentlichen auf dem Ein- und Umschmelzen von Stahlschrotten mit elektrischer Energie. Dem Elektrostahlverfahren liegt somit das Recycling von Schrotten zu Grunde und ist damit Bestandteil der Kreislaufwirtschaft. Der Anteil der Elektrostahlerzeugung liegt weltweit betrachtet bei knapp dreißig Prozent, in der EU-27 über vierzig Prozent und in Bundesrepublik Deutschland bei etwa 35 Prozent. [7]. Eine grafische Darstellung für ausgewählte Jahre in der Bundesrepublik Deutschland zeigt Bild 1.

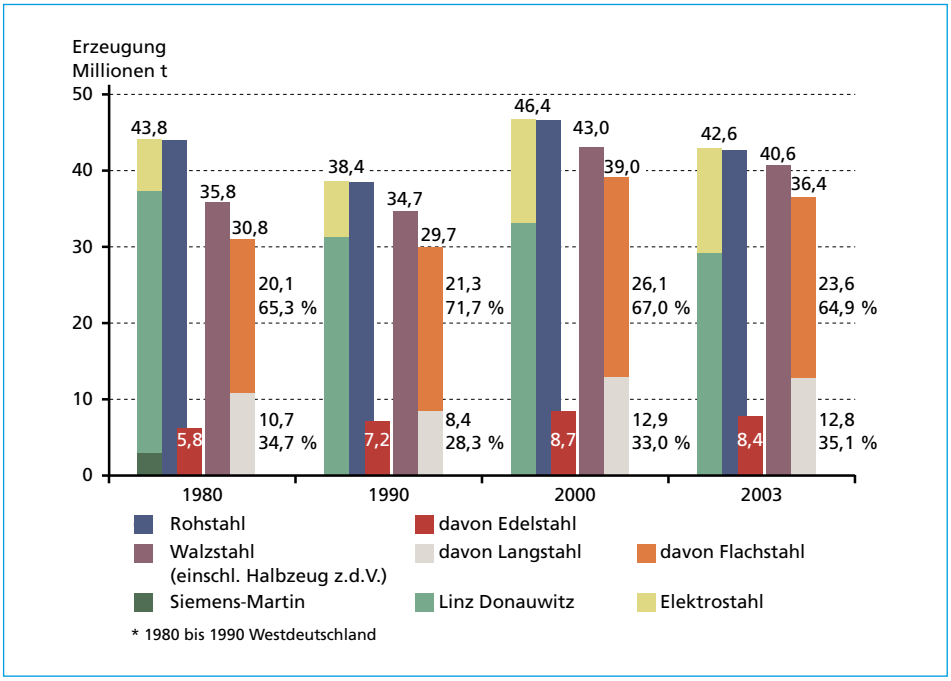


Bild 1: Stahlerzeugung in Deutschland (SM: Siemens-Martin, LD: Linz Donauwitz; EL: Elektrostahl)

Quelle: www.stahl-online.de

1.1. Schlacke – eine unabdingbare Voraussetzung der Stahlerzeugung

Schlacke ist eine unabdingbare Voraussetzung für die Stahlherstellung – Keine Stahlproduktion ohne Schlacke. Bedingt durch die technisch und physikalisch notwendigen Prozesse bei der Stahlerzeugung werden weltweit insgesamt nahezu fünfhundert Millionen Tonnen Schlacke verschiedener Arten hergestellt, die produkttechnisch weitgehend als industrielle Gesteine und Bindemittel bezeichnet werden können.

Werden im Elektrolichtbogenofen überwiegend Schrott (etwa achtzig bis hundert Prozent) sowie in Sonderfällen direktreduzierte Materialien, wie Eisenschwamm und Hot-Briquetted Iron (etwa dreißig Prozent bis hundert Prozent) und flüssiges oder festes Roheisen eingesetzt, bedient sich der Sauerstoffkonverter zum größten Teil des flüssigen Roheisens (etwa achtzig Prozent) und geringeren Mengen Schrotts (etwa zehn Prozent). Einer Roheisenproduktion im Hochofen von 27,18 Millionen Tonnen steht eine Schlackenerzeugung von insgesamt 7,55 Millionen Tonnen Schlacke gegenüber. Diese Hochofenschlacken werden vorwiegend als Gesteinskörnung (kristallin erstarrte Hochofenstückschlacken) oder als Bindemittelzusatz (amorph erstarrt sogenannter Hüttensand) eingesetzt. Bei einer Konverterstahlproduktion (Oxygenstahl) von 29,19 Millionen Tonnen wurden 3,10 Millionen Tonnen Schlacke erzeugt, bei der Elektrostahlerzeugung (Elektrostahl) von 13,46 Millionen Tonnen insgesamt 1,72 Millionen Tonnen Schlacke – einschließlich der Edelstahlerzeugung für Rost-, Säure- und Hitzebeständige Stahlwerkstoffe, Bild 2. Die Schlacken aus Oxygen- und Elektrostahlerzeugung werden überwiegend als Baustoffe im Straßen-, Wege-, Erd- und Wasserbau eingesetzt. Schlacken sind also nicht nur Nebenprodukte der Stahlherstellung, sondern helfen als industrielle Gesteine primäre Rohstoffe zu schonen, Bild 3.

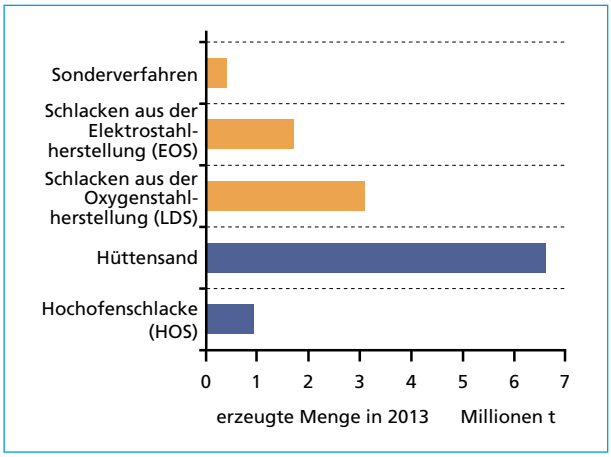


Bild 2:

Erzeugte Mengen metallurgischer Schlacken in Deutschland im Jahr 2013

Daten nach: Fachverband Eisenhüttenschlacken e.V., Duisburg

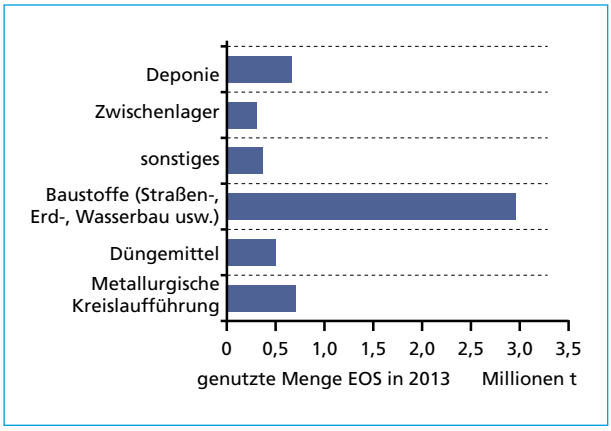


Bild 3:

Verwendung von Stahlwerksschlacken nach Anwendungsfall im Jahr 2013

Daten nach: Fachverband Eisenhüttenschlacken e.V., Duisburg

Mit wachsendem Wohlstand der Schwellenländer ist von einem weiteren Anstieg des Stahlbedarfes, und damit verbunden der Schlackenerzeugung, auszugehen. Die Verwendung der Schlacken unterliegt unterschiedlichen nationalen Vorschriften und Gesetzen. In der Bundesrepublik Deutschland sind Schlacken integraler Bestandteil der Kreislaufwirtschaft und rechtlich anerkannte Baustoffe. Infolge der aktuellen Bestrebungen für zukünftige Gesetzgebungen sowie einer extrem restriktiven Auslegung des aktuellen Regelwerkes durch Behörden einzelner Bundesländer, zeichnet sich jedoch eine zunehmend massive Beschränkung des Einsatzes der Stahlerzeugungsschlacken ab.

1.2. Ein Beispiel für die Prozesskette eines Elektrostahlwerkes

Bereits in 1994 hat die Georgsmarienhütte GmbH (GMH) in Georgsmarienhütte die Stahlherstellung vom Hochofen-Konverter-Betrieb hin zur Stahlerzeugung mit dem Gleichstrom-Elektrolichtbogenofen (ELO) umgestellt und kann damit als gutes Beispiel für ständige Weiterentwicklung der Stahlherstellung dienen. Das Stahlwerk, südlich von Osnabrück gelegen, ist Marktführer für Un- und niedriglegierte Qualitäts- und Edelbaustähle für Stabstahl in Deutschland. Die Produkte sind Rohstahl, Stabstahl, Blankstahl und Kurzstücke, die in engen Analysen-, Maß- und Gewichtstoleranzen gefertigt werden.

In Georgsmarienhütte werden neben dem Gleichstrom-Elektrolichtbogenofen auch zwei Drehstrom-Elektrolichtbogenöfen jeweils als *Pfannenofen (PFO)* betrieben. Während der Gleichstrom-Elektrolichtbogenofen das Kernaggregat zum Einschmelzen der Stahl- und Bauschrotte repräsentiert und die Grundlage für die Elektrostahlherstellung bildet, dienen die beiden Pfannenöfen in der Sekundärmetallurgie z.B. zur Einstellung einer kundenspezifischen chemischen Analyse und Homogenisierung der Schmelze. Die Homogenisierung der Schmelze betrifft auch das Einstellen einer korrekten Gießtemperatur vor Übergabe an den Gießbetrieb, der in Georgsmarienhütte zu mehr als achtzig Prozent über eine Kreisbogen-Stranggießanlage mit sechs Strängen mit einem Gießquerschnitt von jeweils 240 mm x 240 mm erfolgt. Mit einer Jahresproduktion von rund 900.000 Tonnen Rohstahl flüssig sowie spezialisierten Service- und Produktangeboten für die Schmiedeindustrie und den Maschinen- und Anlagenbau ist GMH ein Partner der Automotive- und Engineeringindustrie in Europa.

2. Gesetzliche Rahmenbedingungen für Eisenhüttenschlacken

Bei der EOS handelt es sich um Elektroofenschlacke, also Schlacke die für die Flüssigstahlerzeugung im Elektrolichtbogenofen erzeugt wird und ohne die keine energieeffiziente und moderne Elektrostahlherstellung möglich ist, da sie sowohl für die metallugrische Arbeit unentbehrlich als auch für die Energieeffizienz des Prozesses zielführend ist. Die EOS ist eine Schlacke im System der Hauptkomponenten FeO – CaO – SiO_2 – MgO.

Für die sekundärmetallurgische Behandlung wird eine neue Schlacke mit anderen metallurgischen Eigenschaften erzeugt - die Sekundärmetallurgische Schlacke (SEKS), die im Wesentlichen auf dem System CaO – SiO_2 – Al_2O_3 – MgO basiert.

2.1. Verwertungsmöglichkeiten

Im Folgenden werden die aktuellen Nutzungsmöglichkeiten der Schlacken, geordnet nach ihrer *Hochwertigkeit* beschrieben. Voraussetzung für den Einsatz im Asphalt ist die Herstellung von *Edelsplitten* mit den Sieblinien 2-5 mm, 5-8 mm, 8-11 mm, 11-16 mm, 16-22 mm und den Edelsplittgemischen 2-11 mm und 11-22 mm. Hier können zwischen zehn und fünfzig Prozent EOS eingesetzt werden. Edelsplittgemische können ebenfalls als Frostschutz- und Schottertragschichten unter den bituminös gebundenen Schichten – also des Asphaltes – im Straßenbau verwendet werden. Heute besteht noch eine Einsatzmöglichkeit – in Mischung mit Sekundärmetallurgischer Schlacke, die aufgrund ihrer bindenden Eigenschaften zugegeben wird – im offenen Wegebau.

Die nächsten drei Verwertungsmöglichkeiten sind unbedeutender. Im Gleisunterbau – als Korngemische für Trag- und Schutzschichten – ist der Einsatz möglich. Als Gleisschotterersatz ist die EOS von der Deutschen Bahn nicht zugelassen, der Einsatz bei Privatbahnen ist möglich und wird auch praktiziert.

Elektroofenschlacke kann bei Einhaltung der gesetzlichen Eluatwerte als Wasserbaustein verwendet werden. Die Nutzung zur Oberflächenprofilierung von Deponien – unter der Oberflächenabdichtung – kann eine weitere Möglichkeit darstellen.

Für die Sekundärmetallurgische Schlacke oder auch Gießpfannenschlacke gibt es deutlich weniger Verwendungsmöglichkeiten. Die Nutzung im Gemisch mit EOS im offenen Wegebau ist die Hauptverwendung. Der Einsatz als Kalkdünger zur Bodenverbesserung ist von den chemischen Eigenschaften her möglich.

2.2. Rechtliches Regelwerk heute und morgen

Regelwerke bei der Handhabung metallurgischer Schlacken

In Tabelle 1 sind die wichtigsten Gesetze und Regelwerke dargestellt, die bei der Handhabung und Verwertung der Schlacken zu beachten sind. Die Deponierung der Schlacken wird hier nicht betrachtet, da dies dem Gedanken der Kreislaufwirtschaft widerspricht. Unterschieden wird zwischen Regelungen für den Betrieb von Anlagen – also im Stahlwerk und beim Schlackenaufbereiter – sowie Regelungen für die spätere Verwertung von Schlacken.

In der Hierarchie oben, jedoch mit den wenigsten konkreten Regelungen, steht die Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik – kurz die EU-Wasserrahmenrichtlinie. Sie enthält Bestimmungen zum Schutz der Gewässer vor der Freisetzung von Schadstoffen aus technischen Anlagen und den Folgen unerwarteter Verschmutzungen.

Anforderungen	heute	zukünftig
Anlagenbetrieb		
Richtlinie 2000/60/EG, Wasserrahmenrichtlinie	Ja	Ja
WHG – Wasserhaushaltsgesetz	Ja	Ja
Übergangs-VAwS bzw. Länderumsetzung	Ja	Nein
AwSV	Nein	Ja
Verwertung		
KrWG - Kreislaufwirtschaftsgesetz	Ja	Ja
BBodSchG - Bundes-Bodenschutzgesetz	Ja	Ja
BBodSchV - Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung	Ja	Ja
Bodenschutzgesetze der Länder	Ja	Ja
TP Gestein-StB	Ja	?
TL Gestein-StB	Ja	?
LAGA – TR 20	Ja	?
NdS Erlass Az. 36-62810/100/4	Ja	?
EBV-ErsatzbaustoffV	Nein	?
Bund-/Länder-AG *ErsatzbaustoffV*	Nein	!

Tabelle 1:

Übersicht über die wichtigsten Regelwerke, die bei der Handhabung und der Verwertung von Schlacken heute und zukünftig beachtet werden müssen

Als nächstes folgt die deutsche Umsetzung des EU-Rechts durch das Wasserhaushaltsgesetz (WHG), dem Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts. Das WHG enthält ebenso wie die Landeswassergesetze Regelungen zum Umgang mit potentiell wassergefährdenden Stoffen. Details sind in den zugehörigen Verordnungen geregelt. Heute haben wir die Situation, dass die gültige *Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen* nur fünf Paragraphen enthält und in § 1 auf die landesrechtlichen Vorschriften verweist. Sie ist also nur eine Übergangs-VAwS, da die zur Novellierung des WHG 2009 beabsichtigte Anlagenverordnung noch nicht in Kraft ist. Dieser Zustand wird von der Legislative aber bald – mit dem Inkrafttreten der neuen Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen (AwSV) ist nach aktuellen Diskussionen in absehbarer Zeit zu rechnen – behoben werden, so dass die gesetzlichen Regelungen für Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen nicht nur zahlreicher sondern auch deutlich einschränkender werden.

Mit der AwSV soll das Anlagenrecht in der Bundesrepublik Deutschland vereinheitlicht werden. Die Verordnung regelt das Verfahren zur Einstufung wassergefährdender Stoffe einschließlich der hiermit verbundenen Selbsteinstufungspflicht des Anlagenbetreibers, die – obwohl auch bisher schon erforderlich – oft nicht umgesetzt wurde. Die AwSV enthält stoff- und anlagenbezogene Regelungen für den Umgang mit wassergefährdenden Stoffen sowie Regelungen zu Sachverständigenorganisationen, Güte- und Überwachungsgemeinschaften und Fachbetrieben. Sie gilt nur für Anlagen, in denen mit wassergefährdenden Stoffen umgegangen wird. Ausgenommen werden Anlagen die nicht ortsfest sind, oberirdische Kleinstanlagen < 220 Liter und sowie JGS-Anlagen (Jauche-Gülle-Silage).

Regelwerke für die Verwertung metallurgischer Schlacken

Als erstes ist das Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen kurz KrWG – Kreislaufwirtschaftsgesetz zu nennen. Weiter auch das Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (BBodSchG) – Bundes-Bodenschutzgesetz und die BBodSchV – Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung sowie die Bodenschutzgesetze der Länder. Detaillierte Regelungen zur Ermittlung einer zulässigen Verwertungsart enthalten die Technischen Prüfvorschriften für Gesteinskörnungen im Straßenbau (TP Gestein-StB), die Technischen Lieferbedingungen für Gesteinskörnungen im Straßenbau (TL Gestein-StB) und die Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen (Technische Regeln LAGA – TR 20).

In Niedersachsen werden die o.g. Regelwerke durch den Erlass mit dem Az.: 36-62810/100/4 *Abgrenzung von Bodenmaterial und Bauschutt mit und ohne schädliche Verunreinigungen nach der Abfallverzeichnis-Verordnung (AVV)* ergänzt. Hier wird z.B. für den Rückbau von Bauwerken mit Sekundärbaustoffen z.B. Schlacken in Straßenbaustoffen ein *Schadstoffgehalt* von Chrom im Feststoff von 600 mg/kg= 0,06 Prozent als obere Grenze für nicht gefährlichen Abfall genannt. Bei den Elektrolichtbogenofenschlacken handelt es sich aus Gründen der metallurgischen Prozessführung um *oxidierte Schlacken*, die z.B. Phosphor durch Oxidation aus dem Stahl bringen und damit eine hohe Stahlqualität sicherstellen. Die EOS hat daher ein durchschnittlichen Gehalt von nicht eluierbaren, weil in Spinellen gebundenen, Chromoxiden von etwa ein Prozent. Obwohl diese Chromoxide mineralogisch in Spinellen gebunden und damit nicht auslaugbar sind, kommt dieser Erlass einem Verwertungsverbot von Schlacken in Straßenbaustoffen gleich. Keine Behörde wird den Einbau von Schlacken genehmigen, wenn sie davon ausgehen muss, dass am Ende der Lebensdauer des Straßenbauwerkes Teile davon als gefährlicher Abfall zu entsorgen wären.

Auswirkung heute diskutierter, zukünftiger Regelungen

Noch Anfang des Jahres 2013 ist die Stahlindustrie davon ausgegangen, dass bald eine Ersatzbaustoffverordnung (EBV) kommen würde, die Materialwerte für vierzehn Ersatzbaustoffe, in 28 Untergruppen, z.B. für Schlacken aus Elektrostahlwerken die Gruppen SWS 1-3 enthalten sollte. In der EBV sollten zulässige/unzulässige Einbauweisen in Abhängigkeit von der Bodenbeschaffenheit und der Schutzbedürftigkeit des Grundwassers definiert werden. Die verschiedenen Entwürfe präsentierten sich als praxisfremd mit unübersichtlichen Ausnahmeregelungen.

Da sich der Bund und die Länder nicht auf den letzten Entwurf einigen konnten, wurde eine Bund-Länder Arbeitsgruppe *ErsatzbaustoffV* eingerichtet, die am 02.09.2013 ein Ergebnispapier vorstellte, das in fünfzehn Punkten die Beratungsergebnisse zusammenfasste. Es handelt sich faktisch um eine weitergehende Verschärfung des vorliegenden Entwurfes der EBV. Als Bespiel hierfür kann z.B. herangezogen werden, dass wenn Feststoffgehalte den dreifachen Vorsorgewert nach Bundes-Bodenschutz-Verordnung für die Bodenart Lehm/Schluff überschreiten, die Mineralischen Ersatzbaustoffe nur

in oberirdischen Baumaßnahmen mit einem Einbauvolumen von mehr als 1.500 m^3 eingebaut werden dürfen. Ein weiteres Beispiel ist, dass bei einem Vorsorgewert von sechzig mg/kg für Chrom in der BBodSchV für die Bodenart Lehm/Schluff – dies entspricht einem Chromgehalt von 0,006 Prozent in der EOS. Mit Blick auf die genannten Chromgehalte bedeutet dies, dass Elektroofenschlacken – unabhängig von ihrem Eluatverhalten – zukünftig nur noch in Großbaumaßnahmen eingesetzt werden können. Diese Großbaumaßnahmen umfassen jedoch nur etwa zwanzig Prozent des gesamten Absatz-/Nutzungsmarktes für Elektrolichtbogenofenschlacken. Im Umkehrschluss sind zunehmender Abbau und zunehmende Nutzung primärer Rohstoffe Folge einer solchen Ersatzbaustoffverordnung.

Sollten insbesondere die EBV wie im Entwurf oder der von den Ländern geforderten Verschärfung in Kraft treten, wird für die Verwertung des industriellen Gesteins EOS nur der Weg in den Asphalt übrig bleiben. Die Verwertung in Frostschutz- und Schottertragschichten wäre stark eingeschränkt. Für die SEKS gäbe es außer der grundsätzlichen Möglichkeit zur Aufbereitung als Düngemittel keine Verwertungsmöglichkeiten mehr. Deshalb, aber auch zu weiteren Verbesserung der Ressourceneffizienz, erfolgen aktuell Entwicklungstätigkeiten zur Nutzung der SEKS als Kalkersatz im Elektrolichtbogenofen.

3. Aufbau und Prozessführung von Lichtbogenöfen

3.1. Metallurgische Prozesskette

Die Prozesskette in einem Elektrostahlwerk ist in Bild 4 dargestellt. Zunächst werden auf dem Schrottplatz zwei Schrottkörbe mit den für die Schmelze notwendigen Mengen verschiedener Schrottsorten beladen. Für jede Stahlgüte ist ein eigenes Menü hinterlegt. Der nachfolgende metallurgischen Prozessabschnitt gliedert sich in die beiden Teilschritte Primär- und Sekundärmetallurgie. Die Primärmetallurgie beinhaltet im Elektrolichtbogenofen die Transformation von Einsatzstoffen und Schlackenbildnern in Rohstahl und *schwarze Elektrolichtbogenofenschlacke*. Eine typische chemische Analyse einer EOS ist in Tabelle 2 wiedergegeben. Diese Analyse kann je nach Werk und zu erzeugender Stahlgüte schwanken. Der hohe Gehalt an FeO gibt der Schlacke das typische schwarze Erscheinungsbild. Nach einem schlackenfreien Abstich befindet sich der Rohstahl sich in einer Gießpfanne und wird im Pfannenofen sekundärmetallurgisch weiterbehandelt. Hier werden nach Zugabe von Schlackenbildnern u.a. die kundenspezifischen Vorgaben, beispielsweise die chemische Analyse, sowie die für den weiteren Fertigungsablauf notwendigen Prozessparameter eingestellt. Nach der Behandlung in der Vakuumanlage – Entfernung des im Stahl gelösten Wasserstoffs – sowie im Spülstand – Verbesserung des metallurgischen Reinheitsgrades - ist der Stahl für den Gießprozess vorbereitet. Während der sekundärmetallurgischen Behandlung fällt die Gießpfannen- oder sekundärmetallurgische Schlacke an, die sich in der chemischen Analyse deutlich von der Schlacke aus dem Elektrolichtbogenofen unterscheidet. Die SEKS hat entscheidenden Einfluss auf die Qualität des Stahls und wird individuell auf die jeweilige Stahlgüten eingestellt. Es kann daher zu deutlichen Abweichungen zu den in Tabelle 2 aufgeführten typischen Werten kommen. Dieser Schlackentyp zerfällt in der Regel bei der Abkühlung zu einem hell erscheinenden, feinkörnigen Pulver.

Bei einer Erzeugung von etwa 900.000 Tonnen Flüssigstahl im Jahr 2013 fielen etwa 120.000 Tonnen EOS und etwa 22.000 Tonnen SEKS an, Tabelle 2. Beide Schlackenarten fallen mit ihren unterschiedlichen Zusammensetzungen in erheblichen Mengen im Elektrostahlwerk an. Daher sollen Aufbau und Prozessführung sowohl im Elektrolichtbogenofen als auch im Pfannenofen näher beschrieben werden.

%	Elektrolichtbogen-ofenschlacke EOS	Sekundärmetallurgische Schlacke SEKS
FeO_n	30 - 43	< 3
CaO	25 - 35	30 - 60
SiO_2	8 - 18	5 - 18
Al_2O_3	3 - 10	20 - 40
MgO	3 - 9	4 - 14
MnO	4 - 7	< 2
P_2O_5	0,3 - 0,6	< 0,2
ø Produktion [t] p.a. bei 900.000 t Rohstahl flüssig	120.000	22.000

Tabelle 2:

Übersicht von Stahlwerksschlacken mit ihren typischen chemischen Zusammensetzungen und deren Produktionsmengen bei 900.000 Tonnen Rohstahl flüssig p.a.

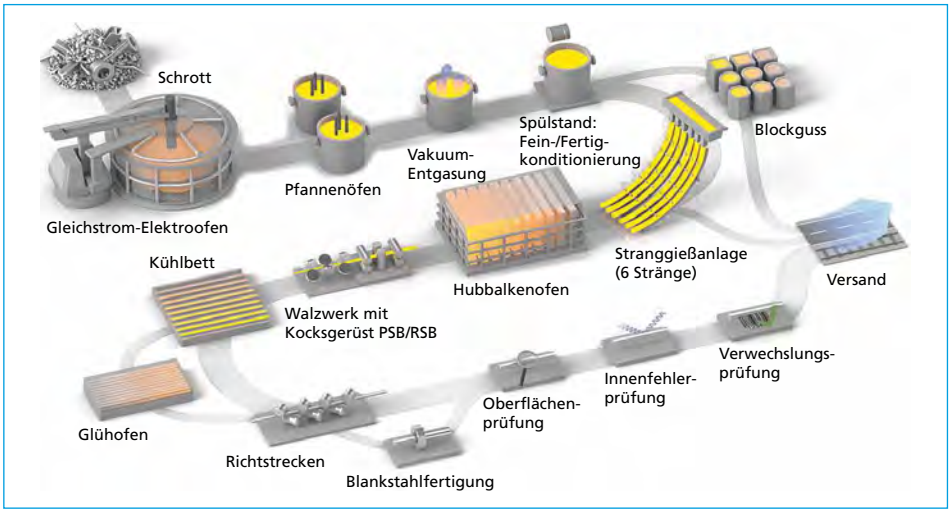


Bild 4: Schematischer Produktionsprozess bei der Herstellung von Stabstahl mit dem Elektrostahlprozess

Quelle: www.gmh.de

3.2. Technologie des Elektrolichtbogenofens

Aufbau des Aggregates

Bild 5 gibt eine zusammenfassende Darstellung der Hauptkomponenten wieder. Es handelt sich um einen Gleichstromelektrolichtbogenofen, der einige abweichende Konstruktionsmerkmale gegenüber dem weiterverbreiteten Drehstromlichtbogenofen aufweist. Als Hauptkomponenten sind im vorliegenden Fall die Stromversorgung und das kippbare Ofengefäß mit schwenkbarem Ofendeckel aufzuführen.

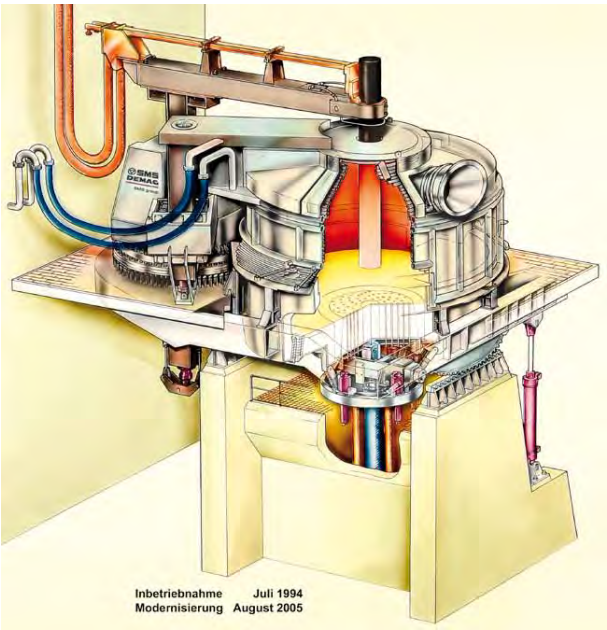


Bild 5:

Schematischer Aufbau eines Gleichstrom-Elektrolichtbogenofens

Quelle: SMS-Siemag AG, Eduard-Schloemann-Strasse 4, 40237 Düsseldorf

Die Stromversorgung besteht aus zwei Transformatoren (installierte Leistung: 130 MVA) mit nachgeschalteten Thyristor Gleichrichterbänken. Der Gleichstrom wird durch flexible Kabel an die Stromrohre weitergeleitet. Die Stromrohre befinden sich auf einem hydraulisch heb- und senkbaren Elektrodenarm, an dessen Spitze eine Graphitelektrode in dem Elektrodenhalter sitzt. Der Strom fließt durch die Elektrode in das Ofengefäß. Die elektrische Energie wird zu den Gleichrichterbänken durch die Bodenanode zurückgeführt. Die Leistung des Elektrolichtbogenofens (ELO) wird über das Stromstärke/Stromspannungsverhältnis eingestellt. Je nach Bedarf – vorgegeben durch den Prozessabschnitt – können elektrische Leistungen zwischen vierzig Megawatt und hundert Megawatt bereitgestellt werden. Zwischen Elektrodenspitze und dem zunächst festem Schrott, bzw. in einem späteren Prozessabschnitt zwischen Elektrodenspitze und dem flüssigem Rohstahl, brennt ein Lichtbogen. Dieser Lichtbogen liefert durch seine hohe Wärmestrahlung die notwendige Prozesswärme. Der Stromfluss durch die flüssige Schmelze sorgt für hohe Badbewegungen und stellt die gute Durchmischung der Schmelze sicher.

Das Ofengefäß sitzt in einer hydraulisch kippbaren Tragkonstruktion. Der Ofenherd ist mit feuerfesten Materialien ausgekleidet, da nur damit flüssiger Stahl und flüssige Schlacke im Ofen gehalten werden können. Als feuerfestes Material werden Steine auf Magnesit-Kohlenstoff Basis (>97 Prozent MgO; 14,5 Prozent C) im Verschleißfutterbereich und Stampfmassen (72,4 Prozent MgO; 23,0 Prozent CaO) im Bodenbereich eingesetzt. Neben der Bodenanode ist das Abstichloch in der erkerförmigen Ausbuchtung des Ofenherds angeordnet. Aus dieser Öffnung wird der Rohstahl am Ende jedes Schmelzzyklus in die Gießpfanne abgestochen. Auf dem Ofenherd sitzt das Ofengefäß, an dessen Innenseite sich zur Kühlung der Konstruktion wasserdurchströmte Kupferelemente befinden. An dieser Stelle können Panele eingesetzt werden,

da hier nicht die Gefahr des Kontakts mit flüssigem Stahl besteht. Flüssige Schlacke erstarrt auf den Kupferelementen und bildet eine zusätzliche Wärmeisolationsschicht aus. Der Innendurchmesser des Obergefäßes beträgt 7,2 m. In die Kühlelemente integriert sind mehrere Erdgas/Sauerstoff-Brenner (5 x 4 MW) zur Unterstützung des Schrottaufschmelzens sowie mehrere Injektionslanzen zum Einblasen von Kohle und Filterstaub. Zusätzliche Sauerstoffinjektoren dienen einer teilweisen Nachverbrennung von im Prozess gebildeten CO innerhalb des Ofenraums. Vor der Schlackentür steht ein Lanzenmanipulator, der über drei selbstverzehrende Lanzen Sauerstoff und Kohle in den Ofen bläst. Auf dem Obergefäß liegt der schwenkbare Ofendeckel. Dieser weist zum Innenraum hin wasserdurchströmte Stahlkühlelement auf. Neben der Durchtrittöffnung für die Elektrode gibt es zwei weitere Öffnungen. Eine für die Zugabe von Schlackenbildnern und Zusatzstoffen über eine Band- und Bunkeranlage. Eine weitere zum Absaugen der Ofenabgase. Die hoch CO-haltigen Gase werden mit Falschluft im Abgaskanal, der als Abhitzekessel ausgeführt ist, nachverbrannt. Mit der Wärme wird in einem weiteren Prozessschritt Dampf erzeugt, der für anschließende Prozesse zur Verfügung steht. Das Abgas wird in einer Quenche abgeschreckt und durch eine Filteranlage abgesaugt. Zuvor vermischt sich das direktabgesaugte Abgas mit dem aus dem Schmelzhallendach abgesaugten Volumenstrom. Während des Schmelzzyklus aus der Ofentür ablaufende, flüssige EOS wird in einem Schlackenkübel aufgefangen. Dieser wird nach Abschluss einer Schmelze zum Schlackenplatz abtransportiert.

Prozessführung

Die Abfolge der Prozessschritte ist Bild 6 wiedergegeben. Die Zugabe der Schlackenbildner sowie die einzelnen Verfahrensabläufe sind dergestalt abgestimmt, dass einerseits die Qualität des Stahles den Kundenwünschen entspricht andererseits die Zusammensetzung der Schlacke eine Verwendung in der Kreislaufwirtschaft zulässt.

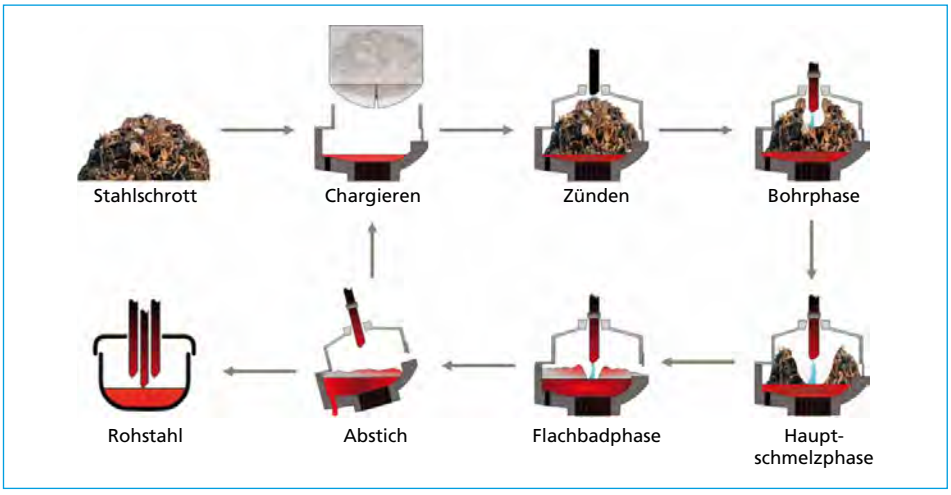


Bild 6: Prozessablauf in einem Gleichstromelektrolichtbogenofen

Quelle: Jansen, T.: Einbindung einer schallbasierten Schaumschlackendetektion in die Leistungs- und Feinkohleregelung eines Gleichstrom-Lichtbogenofens, 19.03.2014, Promotionsvortrag, Institut für Automatisierungstechnik, Helmut-Schmidt-Universität, Universität der Bundeswehr Hamburg

Zunächst werden zwei Schrottkörbe mit neunzig Tonnen und sechzig Tonnen Ladegewicht beladen. Für jede Stahlgüte gibt es ein Schrottmenü, in dem die Menge und Art der einzelnen Schrottsorten sowie die Reihenfolge der Beladung mit den einzelnen Sorten festgelegt ist. Die Auswahl der Schrottsorten dient der Einhaltung der Analysenvorschriften, die Reihenfolge der Beladung einem energieoptimalen Einschmelzverhalten der Schrottschüttung im Ofengefäß. Im ersten Korb werden zusätzlich drei Tonnen Kalk (CaO) für die rasche Bildung einer reaktionsfähigen Einschmelzschlacke geladen. Zusätzlich wird eine Tonne Kohlenstoffträger, *Satzkohle*, in diesen Korb geladen. Der zweite Korb wird neben dem Schrott mit zwei Tonnen Dolomitkalk (CaO • MgO) beladen.

Zu Beginn eines Schmelzzyklus im ELO wird der Deckel des Ofens angehoben und beiseite geschwenkt. Der erste Schrottkorb wird mit dem Kran über dem Ofengefäß platziert und der Inhalt fällt nach unten in das Ofengefäß. Das Schüttvolumen des in den Ofen chargierten Schrotts liegt im Mittel zwischen 1,0 bis 1,5 t/m³. Demgegenüber liegt die Dichte von flüssigem Stahl bei Schmelztemperatur bei etwa 7 t/m³. Dies bedeutet, dass das Volumen des Ofengefäßes nach dem Chargieren vollständig mit Schott gefüllt ist und nach dem Niederschmelzen sich wieder ein großer Freiraum über der Schmelze gebildet hat. Das Volumen des Ofengefäßes und der Schrottkörbe sowie die Auswahl der Schrottsorten sind so aufeinander abgestimmt, dass die Anzahl der zu chargierenden Schrottkörbe möglichst gering ist. In der Regel werden zwei bis drei Körbe chargiert. Im Fall des Gleichstromelektrolichtbogenofens befindet sich vor dem Chargieren des Schrottes noch eine flüssige Stahlmenge von etwa fünfzig Tonnen im Ofen, dem *Hot-Heel*. Da sich Stahl und Schlacke nicht vermischen, schwimmen auf dem flüssigen Stahlsumpf auch noch Reste flüssiger Schlacke der vorherigen Schmelze. Der große Flüssigsumpf stellt einerseits sicher, dass ein ausreichender Kontakt zur Bodenanode des Gleichstromelektrolichtbogenofens besteht und dient andererseits als *Wärmereservoir* dem beschleunigten Aufschmelzen des Schrottes.

Nach Schließen des Ofendeckels und Absenken der Elektrode wird der Lichtbogen gezündet. Zum Schutz des Ofendeckels beginnt diese Bohrphase mit einem kurzen Lichtbogen. Mit dem weiteren Eindringen der Elektrode in die Schrottschüttung vertieft und erweitert sich der Bohrkrater, wobei die Lichtbogenlänge vergrößert wird, was mit erhöhter elektrischer Wirkleistung einhergeht. Damit beginnt die Hauptschmelzphase. Zeitgleich mit dem Zünden des Lichtbogens werden die Erdgas/Sauerstoff-Brenner zur Unterstützung des Schrotteinschmelzens gezündet. Den höchsten thermischen Wirkungsgrad haben die Brenner, solange die Flammen in eine Schrottschüttung hineinbrennen können. Bereits kurz nach Zünden des Lichtbogenofens beginnen sich die selbstverzehrenden Sauerstofflanzen von der Ofentür aus durch die Schrottschüttung hindurch zu bohren. Mit dem Einblasen des Sauerstoffs in den großen Flüssigsumpf wird frühzeitig mit dem *Frischen* des abschmelzenden Schrottes begonnen. Die eingebrachte *Satzkohle* verhindert eine zu starke Verbrennung des Eisens zu Schlacke. Dabei bildet die Satzkohle im Ofenraum CO, das mit durch Diffusoren eingebrachten Sauerstoff unter hoher Energieabgabe zu CO_2 weiterverbrannt wird. Mit steigenden

Temperaturen im Ofenraum nimmt die Wirkung der Nachverbrennung jedoch aus thermodynamischen Gründen ab. In der Nähe der Wärmequellen schmelzen Schrott und Schlackenbildner vorzeitig ab und sammeln sich im großen Flüssigsumpf und bilden eine erste Einschmelzschlacke. An der Wand läuft das Aufschmelzen des Schrottes verzögert ab. Sobald ausreichend freies Volumen im Ofenraum zur Verfügung steht, wird der nächste Schrottkorb chargiert und das Niederschmelzen der Schrottschüttung beginnt erneut.

Mit dem Niederschmelzen des letzten Schrottkorbs beginnt die Flachbadphase. Der vor den Wänden liegende Schrott ist jetzt abgeschmolzen und kann diese nicht mehr vor der Wärmestrahlung des Lichtbogens schützen. Ein ausreichender Schutz der Seitenwände und des Deckels wird einerseits durch die Verkürzung des Lichtbogens und andererseits vor allem durch die Technik des Schlackeschäumens erreicht. Hierzu werden Kohlenstoffträger seitlich durch Injektoren in der Ofenwand sowie durch selbstverzehrende Lanzen über die Ofentür in die Schlacke eingeblasen. Der Kohlenstoff reagiert mit den hohen Eisenoxidgehalten der Schlacke gemäß der endothermen Reaktion

$$C + (FeO) \leftrightarrow [Fe] + \{CO\}\uparrow \qquad (1)$$

zu metallischem Eisen und gasförmigem Kohlenmonoxid. Die (runden) Klammern beschreiben einen Reaktionspartner in der Schlackenphase, die [eckigen] einen in der metallischen Phase und die {geschweiften} einen gasförmigen, der aus dem Gleichungssystem ↑ entweicht. Das Kohlenmonoxid bildet in der Schlackenschicht Blasen, die, soweit die physikalischen Kennwerte der Schlacke, wie Viskosität und Oberflächenspannung, es erlauben, nicht sofort aus der Schlacke aufsteigen, sondern durch das Gasvolumen das Schlackenvolumen deutlich vergrößern, also aufschäumen. Der Lichtbogen wird umhüllt und die Wärme wird besser auf die Stahlschmelze übertragen, die Energieeffizienz des Prozesses steigt.

Der im ELO niedergeschmolzene Schrott besteht aus *gebrauchtem* Stahl und enthält auch die Legierungsmittel, die ihm bei der primären oder vorherigen Herstellung zugefügt wurden. Dies sind bei unlegierten Stahlschrotten in der Regel Kohlenstoff [C], Mangan [Mn], Silizium [Si] sowie in geringerem Umfang Vanadium [V], Chrom [Cr] und Molybdän [Mo]. Aber auch Phosphor [P] und Schwefel [S] sind in Schrotten vorhanden entweder selbst im Stahl oder als nicht vermeidbare Anhaftungen am Schrott. Auch wird Kupfer [Cu] als nicht aussortierte Elektrokabel oder Motoren in den Ofen chargiert. Alle diese Elemente finden sich bei und nach dem Niederschmelzen des Schrotts in dem flüssigen Stahlbad wieder. Beim Einblasen des Sauerstoffs in den flüssigen Stahl werden nahezu alle genannten metallischen Begleitelemente in ihre Oxidform überführt mit Ausnahme des Chroms, das lediglich zu etwa fünfzig Prozent verschlackt, und dem Kupfer, das vollständig in der Schmelze verbleibt. Auch etwa zehn bis fünfzehn Prozent des Eisens verbrennen. Mit der Restschlacke aus der vorhergehenden Schmelze und dem im Schrottkorb chargierten Kalk und Dolomitrecyclat, bilden die Metalloxide eine (FeO)-reiche Schlacke, die zahlreiche Aufgaben erfüllt:

- Bildung einer Schaumschlacke zur Steigerung der Energieeffizienz des Lichtbogens,
- Aufnahme der aufoxidierten Metalle,
- vor allem die Aufnahme des Phosphors und im geringeren Umfang des Schwefels.

Der Entphosphorungsreaktion kommt eine überragende Bedeutung zu, die sich mit zwei Teilreaktionen beschreiben läßt:

$$2[P] + 8(FeO) \leftrightarrow (3FeO \cdot P_2O_5) + 5[Fe] \quad (2)$$

$$(3FeO \cdot P_2O_5) + 3(CaO) \leftrightarrow (3CaO \cdot P_2O_5) + 3(FeO) \quad (3)$$

Speziell aus Formel (3) ist ersichtlich, dass eine Entphosphorung ohne die Verfügbarkeit von CaO oder auch Ca^{2}+-Ionen in Form von Kalk – und einer damit einhergehender Schlackenbildung – nicht im ELO ablaufen könnte. Höhere SiO_2-Gehalte binden CaO als Kalziumsilikate ab, womit diese Anteile des Kalks für die Phosphorabbindung nicht mehr zur Verfügung stehen. Die Entphosphorungsreaktion läuft bis zu Temperaturen von etwa 1.550 °C bevorzugt in die rechte Richtung geht, während bei höheren Temperaturen die Reaktion wieder in die linke Richtung gehen. Die Prozessführung des ELO in der Flachbadphase der Schmelze vermeidet gezielt die Rückphosphorung. Infolge des Schäumens der Schlacke läuft diese nahezu kontinuierlich durch die Schlackentür aus dem Ofen ab. Gleichzeitig sorgt ggf. die weitere Zugabe von Kalk durch den Ofendeckel für eine ausreichende Konzentration von CaO. So ist bereits die größte Menge Phosphor aus dem Ofen vor der abschließenden Überhitzungsphase abgeführt, in der die Temperatur der Stahlschmelze auf 1.650 °C bis 1.670 °C bis kurz vor dem Abstich angehoben wird.

Neben der zeitweise extrem hohen mechanischen und thermischen Belastung erfährt die feuerfeste Ausmauerung des ELO erhebliche chemische Angriffe durch die hoch (FeO)-haltige Elektrolichtbogenofenschlacke. Die Ausmauerung des Ofens besteht aus Magnesit-Kohlenstoff-Steinen. Neben sehr reinem MgO liegen etwa zehn Prozent bis fünfzehn Prozent C in diesen Steinen vor. Die metallurgischen Reaktionen zeigen auf, dass je höher der Gehalt an (CaO) + (MgO) in der Schlacke ist, umso weniger MgO wird aus den feuerfesten Steinen gelöst. Wird durch die gezielte Zugabe von (MgO)-haltigen Schlackenbildnern der (MgO)-Gehalt der Schlacke nahe der Löslichkeitsgrenze von (MgO) in der Schlacke eingestellt, wird der Verschleiß des feuerfesten Mauerwerkes weiter zurückgedrängt.

Nach Erreichen der gewünschten Temperatur kippt der Ofen in Abstichposition, die Erkerabstichklappe öffnet sich und der Stahl fließt in die sich darunter befindliche Gießpfanne. Der Stahl enthält nun kaum mehr metallische Begleitelemente, jedoch ist nun eine größere Menge Sauerstoff darin gelöst. Zum Ende des Abstichs wird der Ofen sehr schnell in Richtung Schlackentür gekippt, um ein Mitlaufen der EOS in die Gießpfanne soweit wie möglich zu vermeiden. Zeitgleich mit dem Abstich des flüssigen Stahls in die Gießpfanne, werden Desoxidations- und Legierungsmittel sowie die für den nächsten Prozessabschnitt notwendigen Schlackenbildner (Kalk, MgO-Kauster, Tonerde und ggf. Flußspat) in die Gießpfanne hinzugegeben. Die durch die

Schlackentür in den Schlackenkübel abgelaufene Schlacke wird abtransportiert und auf dem Schlackenplatz der weiteren Verarbeitung zugeführt.

Unter Würdigung der vielfältigen Aufgaben im Elektrolichtbogenofen sowie der Notwendigkeit zur Erfüllung aller umweltrelevanten Aspekte für die weitere Verwendung als Baustoff, ist die Bedeutung der Schlackenführung in diesem Einschmelzaggregat ersichtlich.

Detaillierte Beschreibungen der im Elektrolichtbogenofen metallurgischen Prozesse sind z.B. in [11] zu finden.

3.3. Technologie des Pfannenofens

Aufbau des Aggregates

Der einfache Aufbau eines Pfannenofens ist in Bild 7 gut erkennbar. Der wesentliche Unterschied zum ELO besteht darin, dass der Strom alternierend durch drei Tragarme und damit über durch Elektroden zur Oberfläche der Schmelze geleitet wird. Entsprechend des Drehstromprinzips wird der Strom abwechselnd durch die Elektroden zu- und abgeführt, wobei die Stahlschmelze als elektrischer Sternmittelpunkt dient. Die im Pfannenofen benötigten Leistungen sind deutlich geringer (13 MW), da die flüssige Stahlschmelze lediglich in geringem Temperaturbereich aufgeheizt bzw. die Temperatur der Schmelze konstant gehalten werden muss. Daher beträgt die am Pfannenofen installierte Transformatorleistung lediglich 25 MVA.

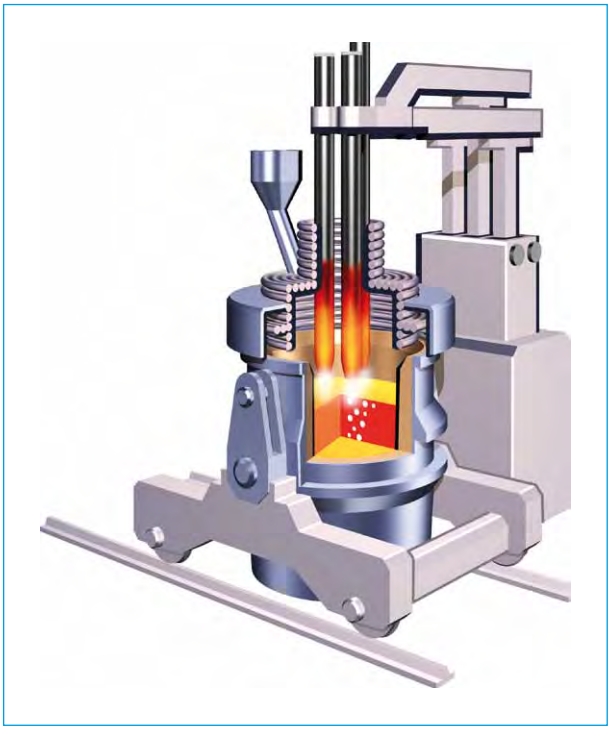


Bild 7:

Schematischer Aufbau eines Pfannenofens

Quelle: SMS-Siemag AG, Eduard-Schloemann-Strasse 4, 40237 Düsseldorf

Der mechanische Aufbau des Pfannenofens ist einfach. Der Flüssigstahl mit der darauf schwimmenden Schlacke befindet sich in der feuerfest (Steine der Zusammensetzung > 95 Prozent MgO) ausgemauerten Gießpfanne. Unten im Boden sind zwei poröse Spülsteine integriert, die inertes Spülgas in die Schmelze geleitet wird. Die aufsteigenden Gasblasen mischen die Stahlschmelze und verhindern eine Temperaturschichtung in der Schmelze. Die Gießpfanne steht auf einem Transportwagen und wird zur sekundärmetallurgischen Behandlung unter den hydraulisch heb- und senkbaren Ofendeckel positioniert. Der Ofendeckel weist neben der großen Öffnung für die Elektroden eine Arbeitstür zur Beobachtung der Schmelze und Entnahme von Schlackenproben sowie eine Öffnung für die automatisierte Temperaturmessung und Entnahme einer Stahlprobe auf. Das Ofenabgas wird aus einem Ringspalt abgesaugt, der sich um die Durchtrittöffnung für die drei Elektroden befindet, und einer separaten Filteranlage zugeführt.

Prozessführung

Nach dem Abstich erreicht die Stahlschmelze mit etwa 95 Prozent der notwendigen Legierungsmittel sowie den erforderlichen Schlackenbildnern die Arbeitsposition im Pfannenofen. Nach Absenken der drei Elektroden werden die Lichtbögen gezündet und die Schlackenbildner schmelzen auf. Die Lichtbögen werden mit kurzen Lichtbogenlängen betrieben, da in diesem Fertigungsabschnitt kaum eine Schaumschlacke generiert werden kann. Da die Wärmewirkung der Lichtbögen den Stahl nur an der Oberfläche erreicht und so die Gefahr einer Wärmeschichtung in der Stahlschmelze besteht, wird inertes Gas durch die porösen Spülsteine im Boden der Gießpfanne geleitet. Die aufsteigenden Blasen erzwingen eine Umlaufströmung in der Stahlschmelze.

Die Hauptaufgabe der sekundärmetallurgischen Behandlung im Pfannenofen liegt in der Entschwefelung der Stahlschmelze. Die Entschwefelungsreaktion läuft entsprechend der Reaktion

$$(CaO) + [FeS] \leftrightarrow (CaS) + (FeO) \qquad (4)$$

ab. Um die Reaktion bevorzugt nach rechts ablaufen zu lassen, ist für einen geringen Eisenoxyidgehalt (FeO) zu sorgen. Dies wird durch Reduzieren der Schlacke u.a. mit Calciumkarbid CaC_2 erreicht. Typischerweise stellen sich hier (FeO)-Gehalte von weniger als ein Prozent ein. Aus der Reaktionsgleichung (4) ist auch ersichtlich, dass diese Reaktion im Gleichstromelektrolichtbogenofen bei den dort herrschenden (FeO)-Gehalten von etwa vierzig Prozent stark auf die linke Seite verschoben wird und damit eine Entschwefelung nur im geringen Maße möglich ist. Da (FeO) in der sekundärmetallurgischen Schlacke als verflüssigender Bestandteil der Schlacke nicht zur Verfügung steht, sind andere schmelzpunktserniedrigende Schlackenbildner notwendig. In der Regel wird Flußspat (CaF_2) oder Tonerde (Al_2O_3) angewendet. Gleichzeitig ist auch, vergleichbar der Maßnahme im ELO, ausreichend MgO in die Schlacke zu bringen, um den Verschleiß der feuerfesten Ausmauerung der Pfannen so gering wie möglich zu halten.

Schrittweise, mit wiederholten Kontrollanalysen und Temperaturmessungen, werden Zusammensetzung und Temperatur der Stahlschmelze auf die geforderten Werte eingestellt und dem nächsten Prozessschritt zur Verfügung gestellt. Die sekundärmetallurgische Schlacke wird nach Beendigung des Gießprozesses aus der Pfanne entleert und geht dann zur weiteren Verwertung.

4. Lösungsansätze zum Schlackenhandling

Der innerbetriebliche Umgang in Stahlwerken und Aufbereitungsbetrieben mit Schlacken wird unter Berücksichtigung der unter dem Punkt *Gesetzliche Rahmenbedingungen* diskutierten AwSV kurz- und mittelfristig deutlich beeinflusst werden. Sollten metallurgische Schlacken im Sinne der AwSV zukünftig als wassergefährdend eingestuft werden, sind weitere Kosten sowohl als Einmalinvestition als auch als variable Prozesskosten die Folge. Die Erarbeitung von Strategien, wie im Falle einer solchen Einstufung zukünftig nicht nur eine energie- sondern auch kosteneffiziente und damit wettbewerbsfähige Stahlproduktion in Deutschland aufrechterhalten werden kann, sind somit erforderlich.

Im Sinne der AwSV wäre das Grundwasser vor Belastungen mit wassergefährdenden Stoffen zu schützen. Dies kann prinzipiell auf zwei Wegen geschehen – erstens durch einen lokalen Schutz des Grundwassers vor Oberflächenwasser, das mit wassergefährdenden Stoffen in Berührung gekommen ist, d.h. Bodenversiegelung, oder zweitens durch Präventivmaßnahmen, die einen Wasserkontakt des wassergefährdenden Stoffs mit Wasser vermeiden, d.h. im Falle von metallurgischen Schlacken also eine trockene Erstarrung und Lagerung.

4.1. Möglichkeiten für sekundärmetallurgische Schlacken

Sekundärmetallurgische Schlacken bestehen im Wesentlichen aus $CaO – SiO_2 – Al_2O_3 – MgO$. Beim Phasenübergang flüssig – fest und der weiteren Abkühlung kommt es fast immer zur Bildung der Phase Dicalciumsilikat $2CaO*SiO_2$, abgekürzt C2S. Das C2S ist durch eine Phasenumwandlung, die mit einem Volumenwechsel von etwa elf bis zwölf Prozent durch einen Wechsel der Kristallstruktur einhergeht, verantwortlich für einen feinkörnigen, pulverförmigen Zerfall der SEKS bei der weiteren Abkühlung. Dieser Zerfall ist von Nachteilen beim weiteren Handling begleitet, z.B. Staubemissionen, so dass in den Schlackenbeeten heute häufig die Schlacken bewässert werden. Sollten diese sekundärmetallurgischen Schlacken als grundsätzlich wassergefährdend im Sinne der AwSV eingestuft werden, könnte dieser Prozess so nicht ohne weitere Investitionen und Bodenversiegelungen betrieben werden. Eine Alternative wäre eine trockene Erstarrung, ohne die Nachteile eines feinkörnigen Zerfalls. Hierzu wäre die Vermeidung des Dicalciumsilikatzerfalls notwendig.

Vermeidung des Dicalciumsilikatzerfalls

Bild 8 zeigt die unterschiedlichen Modifikationen des Dicalciumsilikats (C2S). Der feinkörnige, pulverförmige Zerfall der sekundärmetallurgischen Schlacken basiert auf einem Modifikationswechsel des β-C2S (Larnit) zum γ-C2S (Calcio-Olivin) bei Temperaturen < 500 °C. Dieser Wechsel der Modifikation geht mit einer Volumenzunahme einher, der für den Zerfall verantwortlich gemacht werden kann. Interessant ist, dass der relevante Temperaturbereich, der über einen Zerfall oder Nicht-Zerfall des C2S entscheidet, bereits bei Temperaturen um 1.160 °C liegt, da hier entschieden wird, ob in die grobkristalline oder die feinkristalline Form übergegangen wird. Hier greifen zwei in der Literatur bekannte Möglichkeiten zur Unterdrückung des C2S Zerfalls auf unterschiedliche Weise ein:

- Stabilisierung der β_H-C2S Modifikation durch chemische Zusätze, die die Umwandlung zum γ-C2S thermodynamisch unvorteilhaft werden lassen.
- Stabilisierung der β_L-C2S Modifikation durch eine schnelle Abkühlung bis etwa 1.000 °C. Die schnelle Abkühlung bedeutet eine feinkristalline Struktur bereits der Hochtemperaturmodifikation, die dann mit einer geringen Korngröße und thermischer Spannungen die γ-C2S Modifikation unterdrückt.

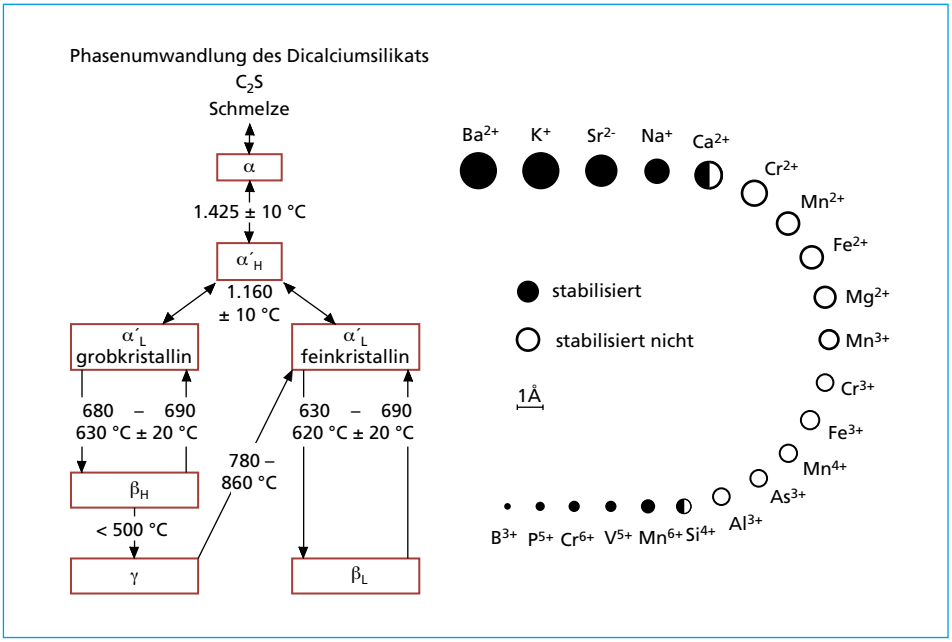


Bild 8: Modifikationswechsel des C2S und Einfluss verschiedener Elemente auf die Stabilität des β-C2S

Quellen: Lehmann, H., Niesel, K., Thormann, P.: Die Stabilitätsbereiche der Modifikationen des C2S, Tonind. Zeitung 93 (1969) Heft 6, S. 197/209

Drissen, P.: Abschlussbericht AiF 16456N, Stabilisierung sekundärmetallurgischer Schlacken aus der Qualitätsstahlerzeugung, FEhS - Institut für Baustoff-Forschung e. V., 2012

Recycling der SEKS als Kalkersatz im Elektrolichtbogenofen

Die chemischen Hauptkomponenten der Sekundärmetallurgischen Schlacke sind CaO – SiO_2 – Al_2O_3 – MgO. Typische SEKS besteht zu dreißig bis sechzig Prozent aus CaO und vier bis vierzehn Prozent MgO. Aus metallurgischer Sicht ist daher ein internes Recycling der SEKS zur Nutzung des bereits vorgeschmolzenen Kalks und MgO als Schlackenbildner vorstellbar. Dies würde nicht nur die Ressourceneffizienz der Stahlherstellung verbessern, sondern gleichzeitig zur Schonung von Primärressourcen beitragen.

Im Sinne der AwSV wären beide Wege zum Umgang mit sekundärmetallurgischen Schlacken zumindest technologisch denkbar, wenngleich beide deutliche wirtschaftliche Konsequenzen für die Kosteneffizienz und Wettbewerbsfähigkeit der Stahlindustrie bedeuten. Der Weg der chemischen Stabilisierung wird häufig über Bor- und Phosphorzugaben zur flüssigen Schlacke realisiert. Mit bereits geringen Mengen können auch im produktionstechnischen Umfeld Stabilisierungsraten von bis zu hundert Prozent erreicht werden [2]. Nachteilig ist jedoch, dass diese Mengen SEKS wieder der Kreislaufwirtschaft zugeführt werden müssen, da ein internes Recycling aufgrund der dann vorhandenen Boranteile in der SEKS ausgeschlossen werden kann. Diese Boranteile würden beim Einsatz als Kalkersatz im Gleichstromelektrolichtbogenofen wieder in das Stahlbad übergehen und dabei eine deutliche Beeinflussung der Stahlqualität bedeuten.

Bei der Stabilisierung der sekundärmetallurgischen Schlacke durch schnelle Abkühlung hingegen, könnte die trocken erstarrte und stückig vorliegende SEKS als Kalkersatz im ELO Prozess verwendet werden. In [2] werden Betriebsversuche beschrieben, die sich mit Methoden zur schnellen Abkühlung von SEKS beschäftigen. Demnach ist es zielführend die SEKS chargenweise der raschen Abkühlung zuzuführen. Die Schlacke ist zu diesem Zeitpunkt noch dünnflüssig und hat noch keine Deckel bereits erstarrter Anteile gebildet. Weiter gilt es eine nicht zu dicke Schichtdicke zu gewährleisten, da die Wärmeabfuhr durch bereits erstarrte Schlackenschalen aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit des technischen Gesteins begrenzt ist.

Weiterführende innerbetriebliche Untersuchungen zeigten, dass bereits nach Abkühlzeiten, die kürzer als der Chargentakt sind, eine Weiterverarbeitung der Schlacke erfolgen kann. Die stabilisierte SEKS wird vom Reststahl befreit und sowohl der Reststahl aus der Gießpfanne als auch die SEKS können im internen Kreislauf dem Stahlherstellungsprozess im ELO wieder zugeführt werden. Die ersten Betriebsversuche zeigten, dass es zu keiner negativen Beeinflussung der Entphosphorungskapazität einer u.a. mit stabilisierter SEKS gebildeten EOS kommt. Bei rein mengenmäßiger Betrachtung muss eine Mehrmenge an SEKS im Vergleich zu reinem Kalk eingesetzt werden, da SEKS nicht zu hundert Prozent aus CaO besteht. Da es sich aber um eine vorgeschmolzene Schlacke handelt und gleichzeitig andere Größen den Stromverbrauch deutlich dominieren, z.B. Stückigkeit des Schrottes, ist bei der Betrachtung des normierten Stromverbrauchs kein signifikanter Einfluss der Menge SEKS als Kalkersatz nachweisbar.

Neben den technologischen Machbarkeiten des hier vorgestellten Verfahrens gilt es jedoch auch einige Nachteile, sowohl metallurgischer, als auch wirtschaftlicher Natur zu berücksichtigen.

Die ursprüngliche metallurgische Hauptaufgabe SEKS – die Entschwefelung des Stahls in der Sekundärmetallurgie - wirkt beim internen Recycling als Nachteil. Dieser Schwefel wird in der SEKS gebunden und damit beim internen Recycling wieder dem System im ELO zur Verfügung gestellt. Aufgrund der beschriebenen Zusammenhänge führen die Prozessbedingungen im ELO dann dazu, dass es zu einer Erhöhung der mittleren Schwefelabstichgehalte aus dem ELO kommt. Dieser höhere Schwefelgehalt muss in der Sekundärmetallurgie wieder entschwefelt werden und geht in die SEKS über, die später wieder im ELO eingesetzt wird.

Aus wirtschaftlicher Sicht ist die Implementierung von weiteren Prozess-, Lager- und Handlingsschritten im Stahlwerk nachteilig. Die innerbetriebliche Logistik wird komplexer, was mit erhöhten Aufwendungen einhergeht.

5. Zusammenfassung und Aufgabenstellung an die Politik

Stahl ist auch im 21. Jahrhundert der meistverwendete Konstruktionswerkstoff. Gründe sind sowohl seine Kosten- und Ressourceneffizienz, die u.a. in einer langen Lebensdauer und einer hundert Prozent Wiederverwertung begründet sind. Metallurgische Schlacken sind nicht nur unabdingbar bei der Stahlherstellung, sondern als technische Gesteine auch in der Lage, primäre Rohstoffe zu schonen sowie die energetischen Aufwendungen zu ihrer Gewinnung zu minimieren.

Eine Limitierung der Umweltbelastung ist sicherlich im Sinne aller handelnden Teilnehmer der Kreislaufwirtschaft. Jedoch wäre ein Ausschluss metallurgischer Schlacken als industrielles Gestein und Sekundär-Rohstoff aus der Kreislaufwirtschaft auf der Basis von Eluat-Grenzwerten, die auch bei natürlichen, primären Rohstoffen nachgewiesen werden können [5], nicht nachvollziehbar.

Unabhängig davon, werden die Weiterentwicklungen in der Stahlindustrie in Richtung Energie- und Ressourceneffizienz gehen, da diese nicht nur in monetärer Hinsicht, sondern auch im Sinne der öffentlichen Wahrnehmung der Industrie, als wichtig anzusehen sind. Eine Möglichkeit, die Erhöhung der internen Recyclingraten, wurde diskutiert.

6. Quellen

[1] Bhattacharjee, D.: Future with steel. In: 1st ESDAT, 2014, Paris

[2] Drissen, P.: Abschlussbericht AiF 16456N, Stabilisierung sekundärmetallurgischer Schlacken aus der Qualitätsstahlerzeugung, FEhS - Institut für Baustoff-Forschung e.V., 2012

[3] Fachverband Eisenhüttenschlacken e.V., Duisburg

[4] http://ietd.iipnetwork.org/content/iron-and-steel#benchmarks

[5] http://www.greenpeace.org/austria/ld-schlacke/

[6] https://www.uni-weimar.de/Bauing/aufber/db/html/SWS.htm

[7] http://www.worldsteel.org/statistics/statistics-archive/yearbook-archive.html

[8] Jansen, T.: Einbindung einer schallbasierten Schaumschlackendetektion in die Leistungs- und Feinkohleregelung eines Gleichstrom-Lichtbogenofens, 19.03.2014, Promotionsvortrag, Institut für Automatisierungstechnik, Helmut-Schmidt-Universität, Universität der Bundeswehr Hamburg

[9] Kerkhoff, H. J.: Situation and challenges for the steel industry in Europe. In: 1st ESDAT, 2014, Paris

[10] Lehmann, H., Niesel, K., Thormann, P.: Die Stabilitätsbereiche der Modifikationen des C2S, Tonind. Zeitung 93 (1969) Heft 6, S. 197/209

[11] Markus H. P., Hofmeister H., Heußen M.: Schlackenkonditionierung im Elektrolichtbogenofen – Metallurgie und Energieeffizienz –, Schlacken aus der Metallurgie, Band 2, S.105-126, 2012

[12] SMS-Siemag AG, Eduard-Schloemann-Strasse 4, 40237 Düsseldorf

[13] www.gmh.de

[14] www.stahl-online.de

Planung und Umweltrecht

Planung und Umweltrecht, Band 1
Herausgeber: Karl J. Thomé-Kozmiensky, Andrea Versteyl
Erscheinungsjahr: 2008
ISBN: 978-3-935317-33-7
Hardcover: 199 Seiten

Planung und Umweltrecht, Band 2
Herausgeber: Karl J. Thomé-Kozmiensky, Andrea Versteyl
Erscheinungsjahr: 2008
ISBN: 978-3-935317-35-1
Hardcover: 187 Seiten

Planung und Umweltrecht, Band 3
Herausgeber: Karl J. Thomé-Kozmiensky, Andrea Versteyl
Erscheinungsjahr: 2009
ISBN: 978-3-935317-38-2
Hardcover: 209 Seiten

Planung und Umweltrecht, Band 4
Herausgeber: Karl J. Thomé-Kozmiensky, Andrea Versteyl
Erscheinungsjahr: 2010
ISBN: 978-3-935317-47-4
Hardcover: 171 Seiten

Planung und Umweltrecht, Band 5
Herausgeber: Karl J. Thomé-Kozmiensky
Erscheinungsjahr: 2011
ISBN: 978-3-935317-62-7
Hardcover: 221 Seiten

Planung und Umweltrecht, Band 6
Herausgeber: Karl J. Thomé-Kozmiensky, Andrea Versteyl
Erscheinungsjahr: 2012
ISBN: 978-3-935317-79-5
Hardcover: 170 Seiten

Strategie Planung Umweltrecht, Band 7
Herausgeber: Karl J. Thomé-Kozmiensky, Andrea Versteyl
Erscheinungsjahr: 2013
ISBN: 978-3-935317-93-1
Hardcover: 171 Seiten, mit farbigen Abbildungen

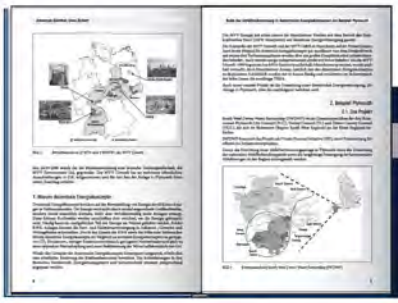
Strategie Planung Umweltrecht, Band 8
Herausgeber: Karl J. Thomé-Kozmiensky,
Erscheinungsjahr: 2014
ISBN: 978-3-944310-07-7
Hardcover: 270 Seiten, mit farbigen Abbildungen

Paketpreis

Planung und Umweltrecht, Band 1 bis 6; Strategie Planung Umweltrecht, Band 7-8

125,00 EUR
statt 200,00 EUR

Einzelpreis: 25,00 EUR



Bestellungen unter www.Vivis.de
oder

Dorfstraße 51
D-16816 Nietwerder-Neuruppin
Tel. +49.3391-45.45-0 • Fax +49.3391-45.45-10
E-Mail: tkverlag@vivis.de

Vivis
TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): **Mineralische Nebenprodukte und Abfälle**
– Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen –

ISBN 978-3-944310-11-4 TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

Copyright: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky
Alle Rechte vorbehalten

Verlag: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky • Neuruppin 2014
Redaktion und Lektorat: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky, Dr.-Ing. Stephanie Thiel, M.Sc. Elisabeth Thomé-Kozmiensky
Erfassung und Layout: Ginette Teske, Cordula Müller, Fabian Thiel, Janin Burbott, M.Sc. Elisabeth Thomé-Kozmiensky, Gabriele Spiegel

Druck: Mediengruppe Universal Grafische Betriebe München GmbH, München

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.