Stahl- und Stahl-Legierungs-Schlacken
– Überblick über die technischen Möglichkeiten der Aufbereitung bei der Verwertung der Metall- und mineralischen Fraktion –

Andreas Schiffers, Andreas Jungmann und Holger Wulfert

1. Auswahl der Verwertungs- und Aufbereitungswege 295

2. Typen von Aufbereitungsverfahren für Schlacken 296

2.1. Brech- und Siebanlage zur Herstellung von Körnungsgemischen und Splitten 296

2.2. Metallrückgewinnung bei höherwertigem Metallinhalt 297

2.2.1. Nasse Feinstvermahlung 298

2.2.2. Alternative Sortierprozesse 299

2.3. Anlage zur trockenen Feinmahlung 300

3. Verwertungskonzepte für Schlackearten 301

3.1. Edelstahlschlacken 302

3.2. LD-Schlacken 304

3.3. Altablagerung einer LC-FeCr-Schlacke in Kasachstan 308

4. Zusammenfassung und Ausblick 310

5. Literatur 310

Schlacken aus der Stahlerzeugung werden in Deutschland seit vielen Jahren und dank intensiver Kooperation zwischen der Stahlproduktion, den Zulieferern, der Entsorgungswirtschaft, der Zementindustrie sowie entwickelnden Instituten zu einem großen Anteil verwertet (Tabelle 1).

Dabei können allerdings höchst unterschiedlich Wertschöpfungen erzielt werden, wenn man beispielsweise hochwertige Verwertungswege wie die Herstellung von Hochofenzement aus Hüttensand oder die – mengenmäßig limitierte – internen Kreislaufführung von Stahlwerksschlacken zur erneuten Schlackenbildung mit eher geringwertigen Einsätzen von Stahlwerksschlacken als Zuschlagstoffe vergleicht.

Die relativ geringe Wertschöpfung bei der Verwertung als Zuschlag ist darauf zurückzuführen, dass in diesem Bereich die knapp 6 Millionen Tonnen pro Jahr an Stahlwerksschlacken mit zwischen 400 und 500 Millionen Tonnen an primären Zuschlägen (Sand, Kies, Schotter und Splitt) konkurrieren, die aufgrund ihres besseren *Images* nur über

den Preis ersetzt werden können, wenn es sich auch bei den Schlackenkörnungen um technisch hochwertige Produkte handelt. Hinzu kommen die mineralischen Massen aus den Bereichen Boden, Bauschutt und zunehmend Hausmüll-Verbrennungsaschen, mit noch einmal etwa 200 Millionen Tonnen pro Jahr und zum Teil mit negativem Marktpreis.

Tabelle 1: Erzeugung und Nutzung von Hochofen- und Stahlwerksschlacke 2014

Erzeugung		Nutzung	
Millionen Tonnen			
Hochofenschlacken			
Schlacke aus Stahlroheisenerzeugung	7,69	HOS (Gesteinskörnungen)	0,03
Schlacke aus sonstiger Roheisenerzeugung	0,10	HOS (Baustoffgemische)	0,86
Summe	7,79	HS zur Zementherstellung	6,95
davon: HS 6,66		HS für andere Einsatzgebiete	0,18
HOS 1,13		Eigenverbrauch der Werke	0,13
Lagerabbau	0,36		
Summe	**8,15**	**Summe**	**8,15**
Stahlwerksschlacken			
Schlacke aus Oxygenstahlerzeugung	3,15	Metallurg. Kreislaufführung	0,78
Schlacke aus Elektrostahlerzeugung	1,65	Düngemittel	0,49
Schlacke aus Sonderverfahren	0,72	Baustoffe (Straßenbau, Erdbau, Wasserbau usw.)	3,40
Gesamterzeugung	5,52	Sonstiges	0,30
Lagerabbau	0,28	Deponie	0,83
Summe	**5,80**	**Summe**	**5,80**

Quelle: Merkel, T.: Eisenhüttenschlacken im Jahr 2014 – Erhebungen zu Produktion und Nutzung. Report des FEhS-Instituts 1/2015

Dagegen sind Hüttensand und Steinkohleflugasche (SFA) als Ausgangsstoffe für Kompositzemente gefragte Rohstoffe. Die Zementindustrie beschäftigt sich seit geraumer Zeit intensiv mit Rohstoffen, die als Substitut bzw. Ergänzung von Klinker im Herstellungsprozess von Zement funktionieren könnten.[5] Im Fokus sind dabei Massenprodukte, die weltweit und in reproduzierbarer Qualität zur Verfügung stehen. Dabei ist das Ziel, den Anteil des vermahlenen Zementklinkers an der Gesamtzementproduktion zu reduzieren, um die CO_2-Emissionen aus der Zementherstellung zu senken, die erheblich zu der anthropogen CO_2-Belastung der Erdatmosphäre beitragen. [14]

Derzeit kann der Bedarf von weltweit fast 3.000 Mt/a Zement [17] teilweise durch SFA (2013: 780 Mt an C(oal)C(ombustion)P(roducts), davon etwa 60 Prozent SFA, davon etwa 50 Prozent genutzt: also etwa 230 Mt in der Nutzung/nutzbar als Bindemittel [8, 10]) und bis zu 300 Mt Hüttensand zu einem Sechstel mit diesen Ersatzstoffen gedeckt werden. Hinsichtlich der SFA ist aber zukünftig eher mit einem Rückgang der verfügbaren Menge zu rechnen.

Insofern ist ein Interesse sowohl der Stahlindustrie (bzw. der Schlackenverwerter) als auch der Zementindustrie zu unterstellen, nach der erfolgreichen Einführung von Steinkohlenflugaschen (SFA) und gemahlenen granulierten Hüttensanden aus dem Hochofenprozess auch die Stahlwerksschlacken in größerem Umfang einer höherwertigen Nutzung zukommen zu lassen, die im Vergleich zu Zementklinker über eine prinzipiell chemisch ähnliche, wenn auch mineralogisch deutlich abweichende Zusammensetzung verfügen.

Nachfolgend wird zunächst ein Überblick über die verschiedenen Gruppen von Aufbereitungsverfahren für Schlacken gegeben, die im besten Fall hohe Metallrückgewinnungsraten erlauben und gleichzeitig den mineralischen Anteil eigenschaftsoptimiert für hochwertige Verwertungswege vorbereiten.

Hinsichtlich der Verwertung werden sowohl herkömmliche Wege als auch neue Entwicklungen exemplarisch betrachtet. Ein besonderer Fokus liegt dabei auf der Verwertung der Schlackentypen als alternative Bindemittel.

Um das breite Spektrum der Anforderungen an die Aufbereitung und Verwertung zu verdeutlichen, erfolgen die Verwertungsbetrachtungen für drei metallurgische Schlackesorten (LD-Schlacke, Edelstahlschlacke und FeCr-Schlacke).

1. Auswahl der Verwertungs- und Aufbereitungswege

Um die verschiedenen Aspekte der Auswahl von Aufbereitungs- und Verwertungswegen zu verdeutlichen, werden im vorliegenden Artikel mit LD-Schlacke (LDS, oder auch BOF), Edelstahlschlacke (EDS) und Ferrochrom-Schlacke (FeCrS) drei Schlackensorten mit wesentlich unterschiedlichen Eigenschaften betrachtet.

Die Unterschiede mit Einfluss auf die Auswahl von Aufbereitungs- und Verwertungswegen liegen dabei vor allem in folgenden Kriterien:

- Metallgehalt und Wert des Metalls
  - Anreiz zur Maximierung des Metallausbringens durch höheren Verfahrensaufwand (gering bei Standard-Stählen, hoch bei Edel- und Sonderstählen sowie einigen Ferrolegierungen)
- Chemische und mineralogische Zusammensetzung
  - Technische Eignung für bestimmte Verwertungswege
  - Einfluss auf verschiedene Eigenschaften der Rohschlacke (z.B. Kornverteilung, Raumstabilität)
- Umweltrelevante Parameter (Feststoffchemie, Laugungsverhalten)
  - Genehmigungsfähigkeit bestimmter Verwertungswege
- Herkunft der Schlacke von der Halde oder aus dem laufenden Betrieb
  - Bei Haldenschlacke bestehen im Vergleich zur Frischschlacke nur eingeschränkte Möglichkeiten, Eigenschaften zu beeinflussen.

- Lokale Marktsituation
  - Selbst wenn die technische und umwelthygienische Eignung nach lokaler Gesetzeslage für einen Verwertungsweg nachgewiesen wurde, ist immer noch der regionale Markt und dessen Aufnahmefähigkeit, bzw. -bereitschaft für die Produkte zu berücksichtigen.

So wird üblicherweise bei LD- und anderen Standardstahl-Schlacken aufgrund des eher gering wertigen Metallinhaltes kein großer Aufwand betrieben, um das Metallausbringen zu maximieren, wogegen bei höherwertigen Metallinhalten hier der Hauptfokus liegt. Die Metallgehalte können höchst unterschiedlich sein, liegen aber in den meisten Fällen zwischen etwa zwei und zehn Prozent.

Umgekehrt sind Verwertungswege für Edelstahl- und Ferro-Legierungsschlacken wesentlich schwieriger zu definieren als für niedrig legierte Stähle, weil diesen aufgrund höherer Chrom-, Molybdän- oder anderer Schwermetallgehalte vielerorts gesetzliche Anforderungen an die Umwelthygiene entgegen stehen.

2. Typen von Aufbereitungsverfahren für Schlacken

Die Aufbereitung von Schlacken zielt im Wesentlichen auf die Rückgewinnung von Metallanteilen auf der einen Seite und auf die Vorbereitung des mineralischen Anteils der Schlacke auf den beabsichtigten Verwertungsweg auf der anderen Seite.

Teilweise steht der beabsichtigte Verwertungsweg einem maximierten Metallausbringen im Wege oder umgekehrt. Nachfolgend werden vereinfacht die verschiedenen Aufbereitungsverfahren in Gruppen zusammengefasst und Vor- und Nachteile dieser Verfahren besprochen.

2.1. Brech- und Siebanlage zur Herstellung von Körnungsgemischen und Splitten

Vor allem bei Schlacken aus der Produktion von niedrig legierten Stählen, z.B. LD-Schlacken, kommen vorwiegend einfache, trocken arbeitende Brech- und Siebanlagen zum Einsatz, deren Fokus auf der Herstellung von Körnungsgemischen und Splitten liegt. Die Rückgewinnung von Metall wird hier lediglich mit einfacher Magnetscheidung an geeigneten Stellen im Prozess erreicht. Verwachsenes und sehr feines Metall werden in der Regel nur eingeschränkt und nicht sauber zurückgewonnen.

Moderne Anlagen dieses Typs, wie zum Beispiel die vor wenigen Jahren im Saarland in Betrieb gegangene Anlage der Mineralstoffgesellschaft Saar mbH (MSG; vgl. Fließschema in Bild 1), produzieren durch eine geeignete Kombination von in der Regel zweistufiger Zerkleinerung, mehrstufiger Magnetscheidung und Klassierung hochwertige Splitte und Schotter. [2]

Zum Einsatz kommen gängige Verfahren aus der primären Schotterherstellung, ergänzt um die entsprechende Magnetscheidetechnik.

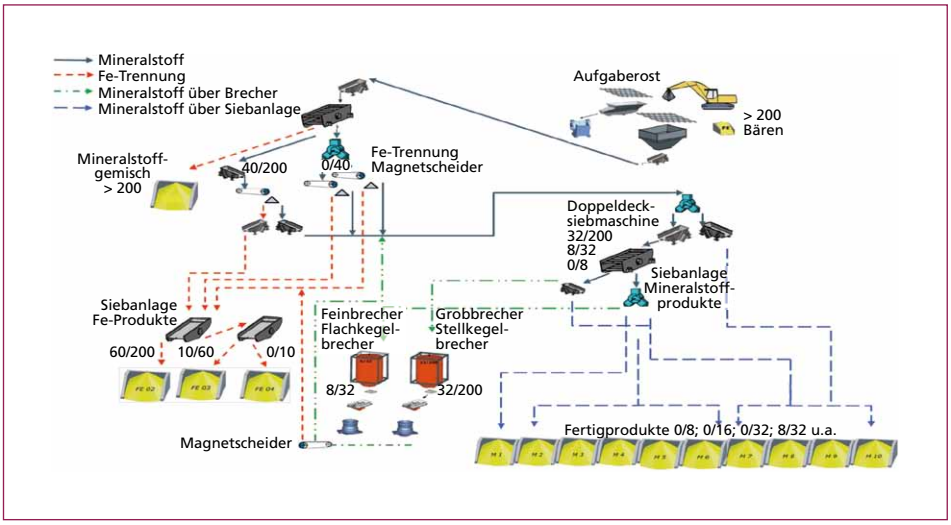


Bild 1: Vereinfachtes Fließschema der Schlackeaufbereitung der MSG

Quelle: Arlt, K.-J.: Moderne Aufbereitungstechnik zur Erzeugung von Produkten aus Stahlwerksschlacken. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): Mineralische Nebenprodukte und Abfälle – Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2014, S. 343-352

Unterschiede zwischen verschiedenen Anlagen dieses Typs liegen in der Wahl der Zerkleinerungsaggregate, der Bauform der Magnetscheider und in der prozesstechnischen Verschaltung.

Beim Prozess fallen die typischen Zuschlag-Fraktionen (0/8, 8/16, ../... 45) aber auch Grobfraktionen an, die im Bereich des Wasserbaus durchaus eine sinnvolle Verwendung finden; die Metallausscheidung trennt in die Fraktionen Feineisen, mittlere Fraktion und Grobeisen.

Tendenziell nimmt die Reinheit der Metallfraktion mit der Korngröße ab und weil solche Anlagen darauf ausgerichtet ist, zu viel Feinkorn zu vermeiden und überwiegend stückiges Gut herzustellen, fallen nicht selten Fraktionen von 0/10…15 mm an, die im Wesentlichen ein verwachsenes Mittelprodukt darstellen.

2.2. Metallrückgewinnung bei höherwertigem Metallinhalt

Bei Sonder- und Edelstahl-Schlacken wie auch aus Ferrolegierungs-Schlacken erfolgt die Gewinnung groben Metalls ähnlich wie bei dem für Stahlschlacken eingesetzten Verfahren im vorangegangenen Kapitel.

Aufgrund des wesentlich höheren Wertes der enthaltenen Metallfraktion in Kombination mit ihrer zuweilen nur eingeschränkten magnetischen Sortierbarkeit (nur Starkfeld, dann aber keine reinen Produkte) wird hier jedoch in der Regel fortgesetzt auch feiner aufgeschlossen und mit aufwendigeren Verfahren sortiert.

2.2.1. Nasse Feinstvermahlung

Das Aufbereitungsverfahren mit dem höchsten Ausbringen an Metall ist die vollständige nasse Feinstvermahlung mit anschließender Klassierung, wie vereinfacht in Bild 2 dargestellt.

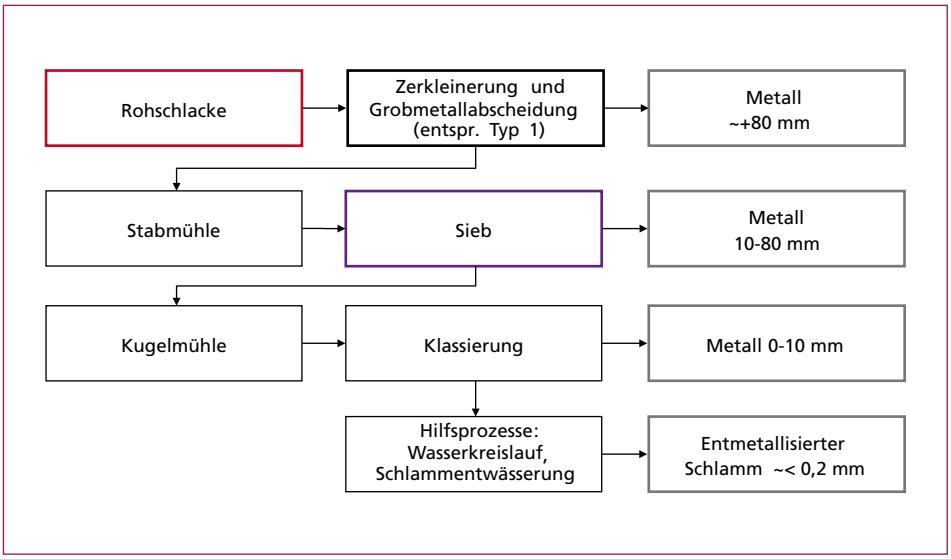


Bild 2: Vereinfachtes Fließschema einer Metallrückgewinnungsanlage mit nasser Feinstzerkleinerung (Korngrenzen exemplarisch)

Das Konzept der Feinstvermahlung beruht auf der Ausnutzung der selektiven Zerkleinerung des mineralischen Schlackenanteils gegenüber dem im Fall von Stählen und einigen anderen Metallen duktilen Metallanteil, der nicht zerkleinert wird und daher durch Siebung – oder besser durch Stromklassierung – von der Schlammfraktion getrennt werden kann.

In der Vergangenheit beruhte dieses Verfahren für Edelstahlschlacken auf einem Nassprozess in der Regel bestehend aus einer 2-stufigen nassen Zerkleinerung mit einer Stab- und einer Kugelmühle.

Auf diese Weise werden nahezu hundert Prozent der enthaltenen Metallpartikel bis hinab zu Korngrößen von etwa 50 µm als Produkt mit einer Reinheit von weit über neunzig Prozent ausgebracht.

Das Grundprinzip des Verfahrens beinhaltet, dass es für nicht duktile Metalle nicht zu einer befriedigenden Ausbringensrate führt. Dies trifft zum Beispiel auf spröde Metalle wie Ferrochrom zu.

Weiterhin führt es zu erheblichen Schlammmengen (i.d.R. > 90 Prozent der Aufgabemenge), die nicht oder nur sehr eingeschränkt verwertet werden können und stattdessen einer Deponie zugeführt werden müssen.

2.2.2. Alternative Sortierprozesse

Als Folge der genannten Einschränkungen der nassen Feinstvermahlung haben sich vor etwa 15 Jahren alternative Ansätze entwickelt, die zum Ziel haben, eine Balance zwischen Metallrückgewinnungsrate und der übermäßigen Feinkornproduktion zu finden. Auf diese Weise soll ein wesentlicher Teil der Schlacke als Splittprodukt, zumindest aber als Deponiebaustoff ausgebracht werden.

Hier lassen sich trockene und nasse Ansätze unterscheiden:

- **Nassaufbereitung:** Trockene Vorzerkleinerung mit anschließender nasser Sortiertechnik, die Magnetscheidung und Dichtetrennung (u.a. Setzmaschinen) kombiniert und ggf. Sensortechnik für gröbere Kornfraktionen zusätzlich nutzt. Anlagen dieses Typs sind mittlerweile in den USA, in Indien, in Finnland und in Belgien in Betrieb.

In diesem Fall wird nach der Vorzerkleinerung in einer Brech- und Siebanlage auf etwa 0/20 mm und Separation der Metallinhalte >20 mm die gesamte Schlacke der nassen Sortierung zugeführt. Bild 3 zeigt ein exemplarisches vereinfachtes Verfahrensschema.

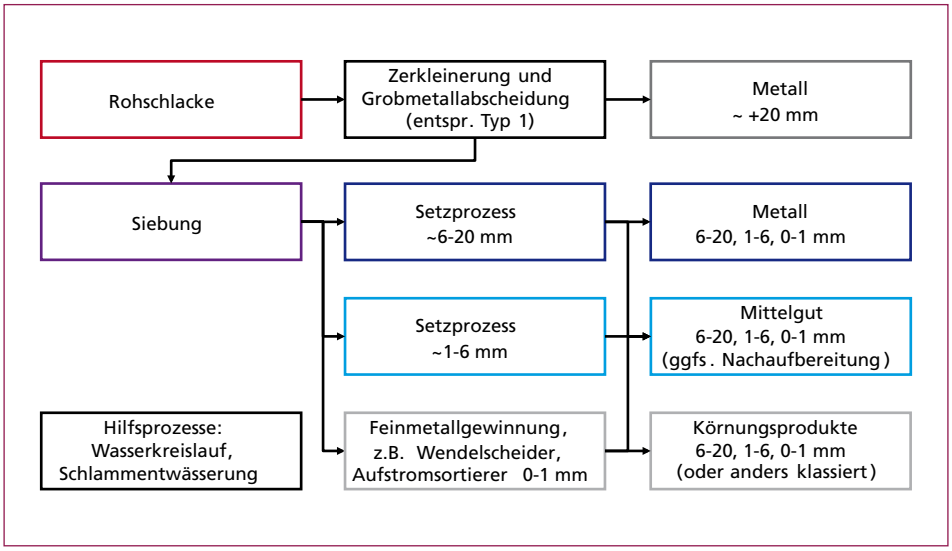


Bild 3: Vereinfachtes Fließschema einer Metallrückgewinnungsanlage mit nasser Dichtesortierung (Korngrenzen exemplarisch)

Metallinhalte werden nach der Dichte, oft in Verbindung mit nachgeschalteter Starkfeld-Magnetscheidung als metallreiches Konzentrat von der dann metallarmen Schlacke abgetrennt. Daneben fällt oft ein Mittelgut an, das im Wesentlichen verwachsene Metall-Schlacke-Partikel enthält, die weiter aufgeschlossen werden müssen, um sie zu trennen.

Das Verfahren eignet sich grundsätzlich für alle Schlackenarten und ermöglicht die Produktion hochwertiger – da gewaschener – Splittkörnungen.

Nachteilig ist die Erfordernis eines Waschwasserkreislaufs und – wie bei der nassen Feinstvermahlung – der Anfall eines gewissen, wenn auch deutlich reduzierten Schlammanfalls. Verglichen mit der Feinstvermahlung verbleiben hier wesentliche Anteile des feinen Metalls in der Schlacke.

- **Trockenaufbereitung:** Trockene Zerkleinerung (2-3 stufig) mit ergänzender Magnetscheidung und ggf. zusätzlicher Separation nicht magnetischer Anteile durch induktive Sensortechnik. Auch trockene Dichtesortierung zum Beispiel mit Luftsetzmaschinen oder einem trockenen Fluidbett-Sortierer könnte hier Verwendung finden [12].

Diese Verfahrensgruppe hat zum Ziel, wie bei den zuvor vorgestellten Nassverfahren die übermäßige Feinstkornerzeugung zu vermeiden und dabei vor allem auf den Wasserkreislauf zu verzichten. Zusätzlich wird hier mit vergleichsweise günstiger Anlagentechnik gearbeitet.

Umgesetzt wurde eine solche Anlagentechnik z.B. bei der – inzwischen gemeinsam mit dem Stahlwerk stillgelegten – trockenen Schlackeaufbereitung der TKMSS bei TKN, bzw. Outokumpu in Krefeld. Hier wurde nach dreistufiger grober Vorzerkleinerung auf <35, bzw. 22 mm und Abtrennung der Metallanteile >35 mm durch eine Rotorschleuderbrecher der BHS Sonthofen das Metall weiter aufgeschlossen und durch die Prallzerkleinerung temporär magnetisiert, um dann für die Fraktion 1–10 mm magnetisch eine Anreicherung auf > 80 % Metall zu erreichen [9]. Die aus der Prallzerkleinerung verbliebene Überkornfraktion >10 mm wird zusätzlich auf einer induktiven Sensormaschine nachgereinigt.

In den genannten Prozessen entsteht ein mineralisches Füllmaterial mit nicht zuschlagstoff-normgerechten Eigenschaften in der Fraktion 0/16 (10) mm, das in der Regel lediglich als Deponiebaustoff oder als Füllmaterial zum Einsatz kommt.

Im Produkt verbleibt ferner ein wesentlicher Anteil an metallischen Anteilen, die nicht selten 1/3 der ursprünglichen Menge ausmachen. Das gewonnene Metall ist in der Regel unreiner als beim vergleichbaren Nassverfahren.

2.3. Anlage zur trockenen Feinmahlung

Ein relativ neuer Ansatz zur Aufbereitung von Schlacken besteht im von der Firma Loesche gemeinsam mit CALA entwickelten Feinmahlverfahren, das auf einer vertikalen Wälzmühle (VRM) als zentralem Aggregat beruht. VRM sind als weit verbreitetes Aggregat u.a. aus der Zement- und Hüttensandvermahlung bekannt.

Dieses Verfahren kombiniert das mit nassen Feinmahl-Verfahren vergleichbare Metallausbringen mit dem Ziel, ein definiertes trockenes Füllerprodukt (im Gegensatz zum undefinierten Schlamm im analogen Nassverfahren) zu generieren.

Der prinzipielle Verfahrensablauf ist in Bild 4 dargestellt. Nach einer Vorzerkleinerung und Grobmetallabtrennung auf etwa < 10–20 mm wird die Schlacke zentral auf den Mahlteller einer VRM aufgegeben. Unter den Mahlwalzen erfolgt der selektive

Aufschluss der mineralischen Partikel während die metallische Fraktion unzerkleinert bleibt. Im Gegensatz zur Nassmahlung in Kugelmühlen lässt sich der Mahldruck so einstellen, dass selbst sprödes Metall (z.B. FeCr) ebenfalls nicht, oder nur untergeordnet zerkleinert wird.

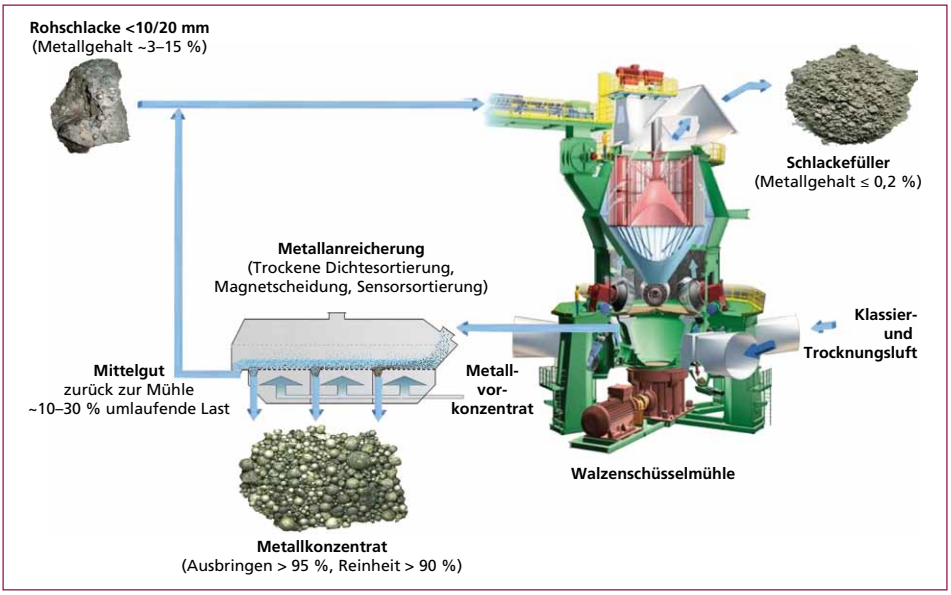


Bild 4: Schema des trockenen Schlackemahl- und Metallrückgewinnungsprozesses mit VRM

Quelle: Mühlenschnittbild von Loesche

In einer ersten Anlage dieses Typs in Belgien werden Ausbringenswerte von > 96 %, bezogen auf Metallpartikel bis 63 µm, bei gleichzeitiger Metallreinheit von > 90 % erreicht.

Die Zielfeinheit des Füllers im Auslegungszustand beläuft sich auf zwanzig Prozent Rückstand bei 63 µm. Es wurden aber auch Zielfeinheiten von 5.000 Blaine angefahren bei allerdings reduziertem Durchsatz.

Das Verfahren ermöglicht also sehr hohe Metallrückgewinnungsraten und erzeugt gleichzeitig ein definiertes Mineralprodukt.

Der Nachteil liegt in den vergleichsweise hohen, nicht zuletzt in der Investition begründeten Kosten der Aufbereitung, die nur durch eine entsprechende Wertschöpfung bei der Verwertung zu rechtfertigen sind. Hierzu mehr im nachfolgenden Kapitel.

3. Verwertungskonzepte für Schlackearten

Generell werden Stahlwerksschlacken in Deutschland zu großen Teilen, jedoch mit sehr unterschiedlicher Wertschöpfung verwertet (Tabelle 1).

Neben der internen Kreislaufführung im Stahlwerk als Kalkträger zur erneuten Schlackenbildung (je Stahlwerk limitiert) und dem Einsatz als Kalkdünger wird der größte Teil als Körnungsprodukt im Straßen-, Erd- und Wasserbau eingesetzt.

In diesen etablierten Bereichen sind Verbesserungen der Verwertungseigenschaften vor allem durch die Nachbehandlung oder auch Konditionierung der Schlacke vor oder nach dem Abguss zu erreichen. In dieser Richtung sind zahlreiche Maßnahmen in der Erforschung, bzw. bereits in der Umsetzung, die je nach Zielrichtung und Schlackeneigenschaften auf die Zugabe von z.B. Silikat- oder Borträgern zur Verbesserung der Raumbeständigkeit und zur Verhinderung des Schlackezerfalls setzen [u.a. 3, 7, 21], bzw. durch Zugabe von Phosphor die Düngemittelwirkung erhöhen sollen [z.B. 6].

Zunehmende Aufmerksamkeit erfährt auch die Schnellkühlung von Schlacken mittels geeigneter maschineller Ausrüstung. Der Temperaturverlauf bei der Kühlung hat einen erheblichen Einfluss auf die Ausbildung von Mineralphasen, die Stückgröße der Granalien verbliebener Metallinhalte und auf die Festigkeit der Schlacke. Gleichzeitig ermöglicht man ggf. so auch eine gezielte Rückgewinnung von Wärme. Eine Reihe von Veröffentlichungen der letzten Jahre hat sich mit dem Thema der Schnellkühlung von Schlacken aus Elektro- und LD-Stahlwerk beschäftigt. [13, 16, 20]

Nachfolgend werden für die in der Einführung genannten exemplarischen Schlackenarten LD-Schlacke, Edelstahlschlacke und FeCr-Schlacke ausgearbeitete, bisher teilweise umgesetzte Verwertungskonzepte vorgestellt, die sich nach den jeweiligen Schlackeneigenschaften richten und neue mit bekannten Verwertungsansätzen kombinieren.

3.1. Edelstahlschlacken

Ein umfassendes neuartiges Verwertungskonzept wird am Beispiel der Edelstahlschlacke-Aufbereitungsanlagen der Schwesterfirmen Recmix und Recoval an den Aperam-Standorten Genk und Charleroi vorgestellt. An beiden Standorten fallen jeweils bis zu 300.000 Tonnen an Frischschlacke an, die vollständig entmetallisiert und verwertet werden müssen.

In einem ersten Schritt wird an beiden Standorten zunächst die Rohschlacke auf <22 mm, <14 mm oder <10 mm (obere Korngröße richtet sich nach den Marktanforderungen an die Splitte) zerkleinert und dabei das Metall im Überkorn gewonnen. Die Feinfraktionen werden dann in nassen Dichtesortieranlagen weiter von Metall befreit und als Splitte bzw. Brechsande gewaschen.

Die metallfreien Fraktionen werden nach der Sortierung für etwa 2 bis 4 Monate zwischengelagert und mit Wasser besprüht, damit der nicht raumbeständige Anteil aus dem freien Kalk bzw. Periklas aushydratisiert. Die regelmäßige Überwachung und die wiederholten Tests zur Bestimmung von Raumbeständigkeit sind dort Bestandteil der Qualitätsüberwachung.

Auf der Basis der lokalen behördlichen Zulassung wird das Material als Zuschlag 0/2 mm und 2/22 mm (oder 2/14) in gebundener Form (Asphalt/Zement) fraktioniert eingesetzt. [24]

Neben dem Metallprodukt und den Körnungsprodukten fallen im Prozess zum einen verwachsene Mittelgutprodukte der Aufbereitung mit etwa 10 % Metall an, deren reine Rückgewinnung einen weiteren Aufschluss erforderlich macht.

Im Verwachsenen steckt teilweise bis zu 35 % des gesamten Metallinhaltes. In Belgien wurde vor allem für dieses Zwischenprodukt eine VRM-Trockenmahlanlage (Kapitel 2.3.) errichtet, die entsprechend die 10 % Metall ausbringt und ein Fülleprodukt für die unten skizzierten Verwertungswege bereitstellt.

Zum anderen fällt ohnehin eine erhebliche Menge an Feinstkorn bei der Schlackenabkühlung als Zerfallsschlacke an, die sich nach der Nassaufbereitung als sogenannter Feinsand im Filterprodukt der Entwässerung wiederfindet.

Für diese beiden Produkte war die Entwicklung eines neuen Verwertungsweges erforderlich.

In dem durch die Firma Carbstone Innovation (aus der TRC Gruppe, der auch Recmix und Recoval angehören) patentierten sogenannten Carbstone-Verfahren werden aus feinen Schlacken durch Karbonatisierung in der Schlacke verfügbarer Oxide und Hydroxide Fertigteile hergestellt, die ohne die Zugabe weiterer Bindemittel hinreichende Festigkeiten entwickeln, um adäquate Betonfertigteile substituieren zu können. Fein vermahlene, bzw. bereits fein vorliegende Schlacken werden dosiert mit Wasser vermischt, in einer Presse zu Grünpresslingen (z.B. als Pflastersteine, Bordsteine, Profile o.ä.) geformt und anschließend in einer Klimakammer oder einem Autoklaven-Prozess, unter CO_2-Atmosphäre gehärtet. Bei der Karbonatisierung werden etwa 20 Gew.-% an CO_2 fest in die Schlackematrix eingebunden. Das Bild 5 zeigt exemplarische EDS-Fertigteile nach der CO_2-Behandlung im Autoklaven.

Bild 5: Fertigteile aus EDS nach der Autoklavierung und industrieller CO_2-Autoklave

Quelle: Van Mechelen, D.; Nguyen, E.; Rijskens, S.: Valorization of stainless steel slag – Zero Waste Concept. Leuven: Second international slag valorization symposium, 2011

Neben der Erfüllung sämtlicher bauphysikalischer Qualitätsanforderungen an die Fertigteile ist ein weiterer wesentlicher Aspekt bei der Verwertung vor allem von Edelstahlschlacken die umwelthygienischen Anforderungen an die Verwertungsprodukte. Das Auslaugungsverhalten für auf <10 mm zerkleinerte Carbstones wurde anhand des Schüttel-Eluatverfahrens nach EN12457-4 ermittelt. Die in der Rohschlacke kritischen Auslaugungswerte für Chrom (0,66 mg/kg) und Molybdän (0,42 mg/kg) wurden durch die Karbonatisierung wesentlich (Cr: 0,014 mg/kg, Mo: 0,14 mg/kg) reduziert.

Damit entsprechen die EDS nach der Karbonatisierung den Zuordnungskriterien für Inertstoffdeponien. Für die Verwertung der Fertigteile sind in die Belgien die VLAREA und in den Niederlanden der Besluit Bodemkwaliteit maßgeblich. Der nach diesen Richtlinien vorgeschriebene Diffusionstest lieferte ebenfalls das Ergebnis, dass die Carbstone-Produkte den stofflichen Verwertungsanforderungen entsprechen. [19]

Über das Verfahren wurde bereits umfangreich veröffentlicht [z.B. 18, 19, 22, 24], so dass an dieser Stelle nur ein kurzer Überblick gegeben wird.

Neben der Verwertung in Carbstones wird ein Teil des in der Mahlanlage erzeugten Füllers als mineralischer Füller als Kalksteinmehl-Substitut als Zuschlag in selbst verdichtendem Beton (SVB) und Asphalt verwertet.

Das Bild 6 gibt zusammenfassend einen Überblick über die Verwertungswege der EDS-Aufbereitungen in Belgien.

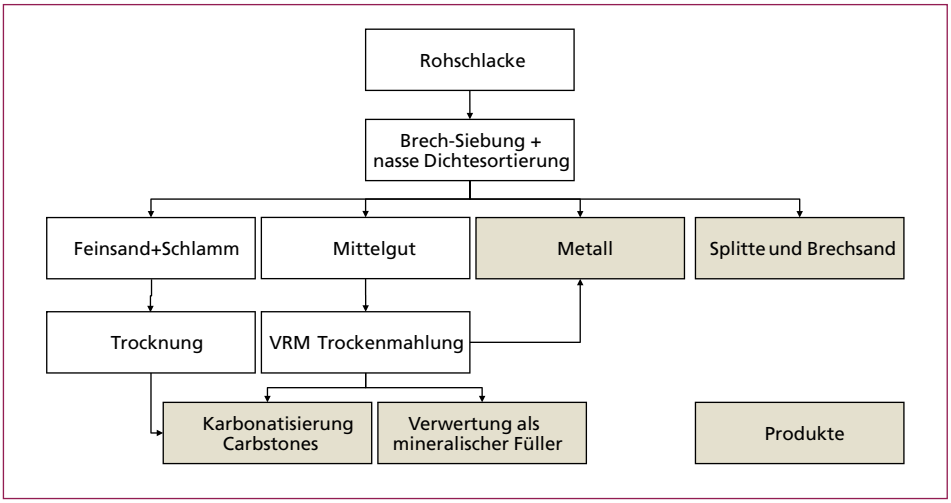


Bild 6: Überblick über die Verwertungswege der EDS-Aufbereitung in Belgien

3.2. LD-Schlacken

LD-Schlacken als größter Teil der in Deutschland anfallenden Stahlwerksschlacken werden hauptsächlich auf den eingangs dieses Kapitels bereits erwähnten Wegen interne Kreislaufführung, Dünger und vor allem Zuschlag verwertet.

Bei der Verwertung als Zuschlagstoff nach Aufbereitung in einer Sieb- und Brechanlage sind neben der Einhaltung vorgegebener Kornverteilungsbänder die Raumbeständigkeit der Fraktionen in Kombination mit den Gehalten an freiem CaO und MgO die wichtigsten zu überwachenden Kriterien.

Maßnahmen zur Verbesserung der Raumbeständigkeit und zur Verhinderung des Schlackezerfalls als Maßnahmen zur Erhöhung der Zuschlagqualität sind oben bereits angedeutet worden. Ziel ist dabei u.a., möglichst grobe Körnungsprodukte herzustellen,

da diese in der Regel einen höheren Wert erzielen als Feinkorn. Wegen des geringen Wertes der feinen Metallinhalte bei LD-Schlacken und auch, weil diese, ohne sie stückig zu machen nicht ohne weiteres im Ofenprozess wieder eingesetzt werden können, nimmt man die damit verbundenen Verluste an Metall in Kauf.

Anders verhält sich dies, wenn die mineralische Fraktion für eine hochwertige Verwertung in erster Linie als Feingut genutzt wird und daher der Aufschluss des Feinmetalls zwangsläufig erfolgt.

In diesem Abschnitt sollen neben diesen bewährten Verwertungswegen neue und neuere Ansätze zur Verwertung von LD-Schlacke betrachtet werden. Diese sind verbunden mit einem trockenen Feinaufschluss mit dem in Kapitel 2.3. beschriebenen VRM-Mahlverfahren, zielen also auf eine Anreicherung des Metallanteils und seiner Rückgewinnung auf der einen Seite und die Herstellung eines hochwertigen Füllers auf der anderen Seite ab.

Einige dieser neuen Ansätze gehen in die Richtung, die LD-Schlacken so zu modifizieren, dass sie als Kompositstoff in einem Zement einen eigenen Beitrag zur Festigkeitsentwicklung des Betons leisten.

Schon lange wird darüber nachgedacht, aus Stahlwerksschlacken (und anderen metallurgischen Rückständen) die in den Mineralphasen gebundenen Metalloxide (z.B. etwa 30 % Fe_2O_3 in der LDS) auf wirtschaftlichem Wege durch eine fortgesetzte reduktiv-thermische Nachbehandlung zurückzugewinnen, und dabei ein zementartiges Bindemittel zu gewinnen. Die Stoßrichtung bei der Bindemittelgewinnung war dabei meist, durch Anpassung der chemischen Zusammensetzung der ausreduzierten Schlacke und Granulation ein amorphes, hüttensandähnliches Produkt zu gewinnen [1, 4].

Die nachfolgend vorgestellten Verfahren (Klinkerweg und Feinstmahlung) gehen dagegen eher in die Richtung, Kompositmaterialien herzustellen, deren Abbindeverhalten auf Zementklinker-Mineralen beruht.

- **Klinkerweg** [23]: Die Firmen Loesche, Primetals sowie die Bauhausuniversität Weimar verfolgen gemeinsam seit einigen Jahren einen Weg der reduzierenden thermischen Nachbehandlung von LD-Schlacken.

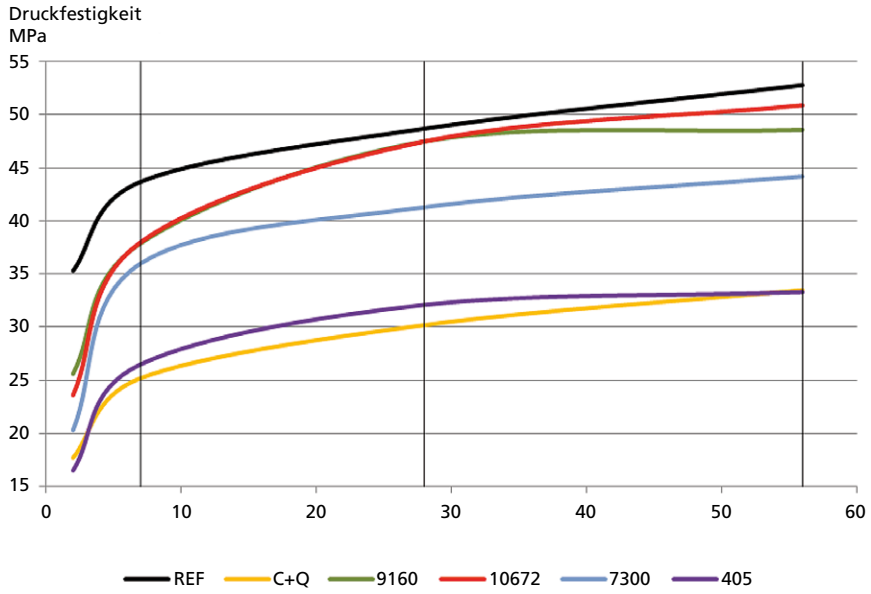
  Im Gegensatz zu den oben erwähnten Verfahren wird hier nicht darauf abgezielt, ein hüttensandähnliches Produkt zu gewinnen, sondern ein Klinkermaterial, das in seiner Zusammensetzung ähnlich den Portlandzementen (POZ) ist. Dies geschieht dadurch, dass die Reduktionsbedingungen bei der Nachbehandlung so gewählt werden, dass der Kalkstandard (ein bestimmtes Verhältnis von Ca zu Si, Al und Fe) im Bereich der normalen Zementklinkerherstellung liegt. Dabei wird auf die komplette Ausreduktion des Eisens verzichtet und gezielt eine chemische Zusammensetzung angesteuert, die dazu führt, dass C_3S-Phasen (Alit) unabhängig von der nachfolgenden Kühlung stabil bleiben. Der bei diesem Prozess hergestellte Klinker ist mit dem typischen POZ sowohl in seiner mineralogischen Struktur als auch im Abbindeverhalten vergleichbar.

Bei dem Verfahren wird flüssige Schlacke aus dem Konverter in einem separaten Lichtbogen-Ofen (LBO) einer reduzierenden Behandlung mit Kohlenstoffträgern unterzogen. Das dabei flüssige abgezogene Metall kann nach einer De-Phosphorisierung in den Konverter zurückgeführt werden.

Der Schlackenklinker wird abgekühlt und dann wie Zement fein vermahlen. Bei der Mahlung können in Klinker verbliebene metallische Anteile wie oben beschrieben zurück gewonnen werden.

- **Feinstvermahlung:** Die Grundlage zu diesem ebenfalls bei der Firma Loesche verfolgten Weg für bereits erstarrte LD-Schlacken liegt in der Beobachtung, dass auch in den nichtmodifizierten Schlacken große Mengen an potenziell reaktiven Phasen (Alit, Belit, Glasphase) enthalten sind. Allerdings sind diese in LD-Schlacken so fein verwachsen, dass sie bei üblicher (< 4.500 Blaine) Mahlfeinheit für Wasser nicht zugänglich sind, weil sie von nicht-reaktiven Phasen wie Wüstit, Magnetit oder Srebrodolskit bedeckt werden. Die Feinstmahlung zielt darauf ab, diese Phasen für den Hydratationsprozess zugänglich zu machen und somit ein reaktives Material zu erzeugen.

  Im Labor- und Pilotmaßstab wurden in ersten Versuchen geprüft, ob eine Anregung von Stahlwerksschlacken durch Feinstmahlung grundsätzlich möglich ist. Das Bild 7 zeigt einige Ergebnisse dieser Untersuchung.



REF: 100 % POZ
C+Q: 70 % POZ und 30 % inertes Quarzmehl
9160: Mischung mit 70 % POZ und 30 % vermahlener LDS bei einer Mahlfeinheit von 9.160 Blaine
10672: Mischung mit 70 % POZ und 30 % vermahlener LDS bei einer Mahlfeinheit von 10.672 Blaine
7300: Mischung mit 70 % POZ und 30 % vermahlener LDS bei einer Mahlfeinheit von 7.300 Blaine
405: Mischung mit 70 % POZ und 30% Ausgangs-LDS mit einer Feinheit von 405 Blaine

Bild 7: Einfluss der Mahlfeinheit von LDS auf die Festigkeitsentwicklung von Beton im Vergleich zu OPC und inertem Quarzmehl

In Betonmischungen wurden dreißig Prozent eines Referenz-POZ durch LD-Schlacke mit unterschiedlichen Mahlfeinheiten, bzw. durch inertes Quarzmehl ersetzt. Es zeigte sich, dass bei Feinheiten über 7.000 Blaine die Reaktivität signifikant zunimmt. Bei 9.000 Blaine ergibt sich nur noch ein geringer Unterschied zu der Endfestigkeit des Referenzzementes.

Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen zeigen deutlich die Bildung von CSH-Phasen. Damit ist die Möglichkeit gegeben LD-Schlacken nicht nur als Füller in den Baustoff einzubringen, sondern als Kompositmaterial mit eigenem Festigkeitsbeitrag zu betrachten.

- **Carbstone und mineralischer Füller:** Auch die in Kapitel 3.1. beschriebenen Einsatzgebiete für vermahlene EDS sind technisch und aufgrund der Umweltparameter sogar noch besser auf LDS zu übertragen.

  Die beschriebenen herkömmlichen und neuen Verwertungswege lassen sich kombinieren, um die bei integrierten Stahlwerken großen anfallenden Schlackenmengen eine maximale Wertschöpfung zu erzielen. Dabei bestimmen die lokalen Gegebenheiten (Genehmigungsfähigkeit der Produkte, lokaler Markt für die Produkte), welcher und ob einer oder mehrere dieser Verwertungswege tatsächlich sinnvoll begangen werden.

Bild 8 veranschaulicht die möglichen Materialflüsse in einem LD-Stahlwerk, die sich aus den hier beschriebenen Verwertungswegen ergeben können.

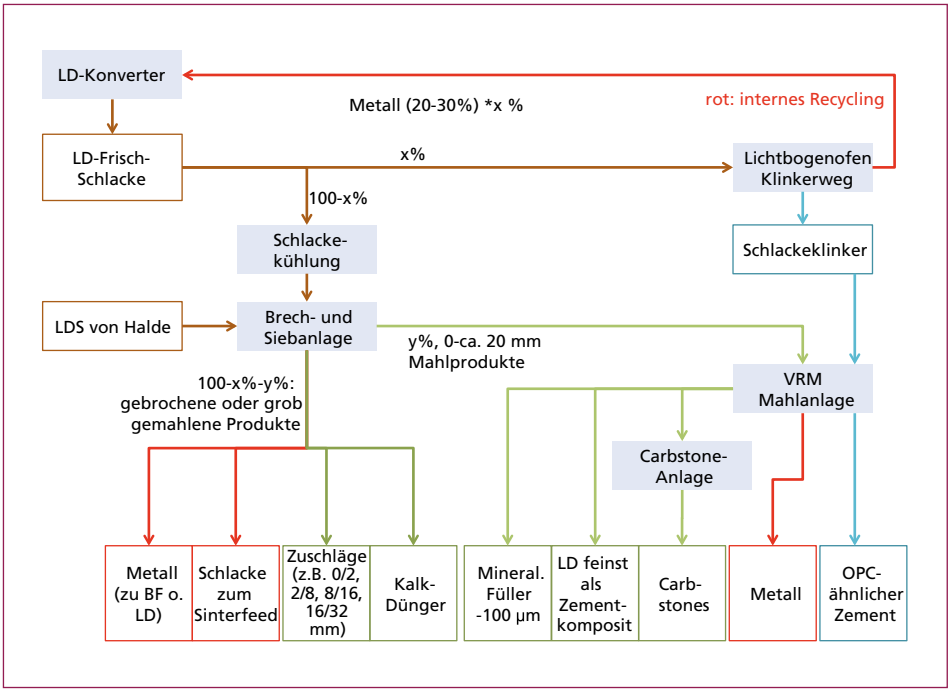


Bild 8: Beispielhaft mögliche Verwertungswege von LDS

3.3. Altablagerung einer LC-FeCr-Schlacke in Kasachstan

Im Gegensatz zu den weltweit mengenmäßig dominierenden High-Carbon-(HC)-FeCr-Schlacken als Nebenprodukt der hoch gekohlten FeCr-Produktion ist die niedrig gekohlte LCFeCr-Schlacke eine Zerfallsschlacke mit hohen Anteilen an Kalzium- und Magnesium-Silikaten (Merwinit, Larnit, Bredigit). Bezüglich der mineralogischen Zusammensetzung ähnelt sie also einer Edelstahlschlacke, wobei aber die Gehalte an MgO mit weit über zehn Prozent und Cr_2O_3 im Bereich von etwa zehn Prozent deutlich höher liegen.

Aufgrund der hohen Basizität der Schlacke liegt das auslaugbare Chrom häufig nahezu vollständig als Cr(VI) vor. Die gemessenen Werte für diese Schlacke lagen bei frischer Aufschlämmung etwa 10-fach oberhalb der typischen Werte für Edelstahlschlacke. (Messungen nach DEV S4)

Bei der Konzipierung der Aufbereitungstechnik zur Metallrückgewinnung ist zu berücksichtigen, dass im Gegensatz zum Stahl FeCr-Metall nicht duktil ist und somit beim Aufschluss der mineralischen Fraktion mitzerkleinert werden kann.

Insofern stellt LCFeCr-Schlacke besondere Anforderungen an die Aufbereitung und Verwertung.

Am Beispiel einer Schlackendeponie von weit über zehn Millionen Tonnen FeCr-Schlacke wurde ein Konzept zur Gewinnung von maximalen Mengen an Metall und zur vollständigen Verwertung der mineralischen Fraktion entwickelt, das erstmalig Ende 2014 [11] vorgestellt wurde.

Die Motivation des Betreibers, ein solches Konzept entwickeln zu lassen, lag dabei in erster Linie in der vollständigen Beseitigung des Umweltrisikos durch das wasserwirtschaftliche Gefährdungspotential der Schlacke. Zur Kostensenkung der Haldenbeseitung sollten wirtschaftliche Potenziale aus der Metallrückgewinnung und der Herstellung von mineralischen Produkten untersucht werden.

Für die Projektierung der Aufbereitung dieser Schlacke waren im Hinblick auf die Auswahl der Technik folgende Punkte maßgeblich:

1. Gewinnung des maximalen Metallinhaltes,
2. Nutzung der mineralischen Fraktion in gebundener Form, so dass eine zukünftige Schwermetall-Auslaugung dauerhaft verhindert wird,
3. Nutzung einer vorzugsweise trockenen Aufbereitungstechnik, da bereits fünfzig Prozent der Ausgangsschlacke unterhalb von 100 µm vorliegt,
4. Berücksichtigung der Inhomogenität der über viele Jahre gewachsenen Halde.

Nach umfangreichen Labor- und Pilotversuchen zur Aufbereitung und Verwertung umfasst das aktuelle Konzept zur Aufbereitung derzeit folgende Anlagenbereiche:

- Vorbehandlung, Separation der groben, nicht metallurgischen und nicht mineralischen Fremdbestandteile,
- Vergleichmäßigung,

- Zerkleinerung auf unter 20 mm und trockene Sortierung der Grob-Metallfraktionen (+ 2 mm),
- dabei Abtrennung einer metallfreien Fraktion 2 bis 20 mm,
- Mahltrocknung und selektiver Aufschluss im VRM-Mahlverfahren der nicht metallfreien Fraktion 0 bis 20 mm,
- Herstellung eines mineralischen Füllers mit einer Feinheit von etwa 4.000 Blaine,
- Separation eines Metallkonzentrates aus der Fraktion 0/2 mm durch trockene Sortierung in einer Kombination aus Dichtesortierung und Magnetscheidung,
- Abtrennung einer metall- und staubfreien Fraktion 0 bis 2 mm.

Nach der Aufbereitung verbleiben in etwa folgende Einzelfraktionen in weitgehend homogener Zusammensetzung (Bild 9):

- Fraktion 2 bis 20 mm, Feuchte bei etwa 4 %: etwa 15 %
- Fraktion 0 bis 2 mm, Feuchte bei unter 0,5 %: etwa 10 %
- Metallfraktion 2 bis 20 mm, Metallgehalt bei > 90 %: etwa 1 %
- Metallfraktion 0,063 bis 2 mm, Metallgehalt bei > 80 %: etwa 2 %
- Mineralischer Füller, 0 bis 0,15 mm, etwa 4.000 Blaine: etwa 70 %
- Restabfallfraktion, nicht metallurgisch: etwa 2 %.

Bild 9:

Feinmetall-, Füller-, Körnungs- und Carbstone-Produkte aus LCFeCr-Schlacke

Im Hinblick auf die Verwertung sieht das Konzept aktuell folgende Ansätze vor:

Herstellung von *konventionellen Betonen* für den untertägigen Einsatz zur Verfüllung von Hohlräumen im Chromit-Abbau unter Verwendung der mineralischen Fraktionen 0/2 und 2/20 sowie in Ergänzung von konventionellen Bindemittel und Schlacke-Füller (etwa 35 %)

Herstellung von Fertigteilen nach dem Prinzip der Karbonatisierung durch CO_2 und Nutzung der Fertigteile als Industrie-Pflaster.

Bisherige Untersuchungen an Beton sowie Fertigteilen unter Verwendung der mineralischen Fraktionen aus den Pilotversuchen lassen erwarten, dass dauerhaft Cr_{ges}-Auslaugungswerte (nach DEV S4) von weit unter 50 µg/l erzielt werden, die stets in Beziehung zu setzen sind mit Cr(VI)-Auslaugungswerten am Ausgangsprodukt, der bis zu 100-fach höher lag.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Artikel werden Möglichkeiten der Aufbereitung von LD-/BOF-, Edelstahl- und LC-FeCr-Schlacke vorgestellt. Es werden trockene und nasse Verfahren vorgestellt und bei den Produkten aus dem sekundären Rohstoff Möglichkeiten der Verwertung beschrieben.

Ohne Frage gibt es für den Bereich der Bindemittel eine Reihe von Ansätzen, die fortgesetzt zu verfolgen sind und deren Eignung in zukünftigen Untersuchungen und Entwicklungsarbeiten herauszuarbeiten sind.

Bei allen Aktivitäten in der Nutzung von Schlacken sind stets und in erster Linie die regionalen Bedingungen im Auge zu behalten, denn die umwelthygienischen Bedingungen der jeweiligen Gesetzgebung einerseits und die Marktsituation andererseits geben letztendlich vor, welche Möglichkeiten bestehen.

In diesem Artikel finden auch einige Entwicklungen mit neueren Ergebnissen Erwähnung, die Aussicht auf eine höherwertige Nutzung bieten und daher seitens der Autoren in Zusammenarbeit mit Instituten, innovativen Firmen des Anlagenbaus und Betreibern fortgesetzt untersucht werden.

5. Literatur

[1] Adamczyk, B.; Kühn, M.; Mudersbach, D.: Reduktion von Schlacken aus der Herstellung von Edelstählen. Report des FEhS-Instituts 2/2007

[2] Arlt, K.-J.: Moderne Aufbereitungstechnik zur Erzeugung von Produkten aus Stahlwerksschlacken. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): Mineralische Nebenprodukte und Abfälle – Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2014, S. 343-352

[3] Björkman, B. et al.: Review – Hot Stage Engineering to Improve Slag Valorisation Options; Slag Valorization Symposium, Leuven, April 2011

[4] Borlée, J.; Fleischanderl, A.; Gennari, U.; Gimenez, M.; Sorrentino, F.; Delbecq, J.-M.; Grisvard, C.; Hoffmann, J.; Calloens, J.; Kubica, K.; Roubaud, E.; Raclavsky, M.: Development of a new metallurgical process for the production of valuable metallic and mineral materials from by-products generated by the steel industry and other major activity sectors. Rev. Met. Paris, Vol. 102, N°1 (January 2005), pp. 59-67

[5] Bringezu, S. et al.: Rohstoffversorgung und Ressourcenproduktivität in der deutschen Zementindustrie – Analyse des Status Quo und Perspektiven; Wuppertal, Oktober 2015

[6] Drissen, P.: Ressourceneffiziente Herstellung von Dünger aus Stahlwerksschlacke und P_2O_5-haltigen Reststoffen. Report des FEhS-Instituts 2/2012, ISSN 0948-4795

[7] Drissen, P.; Schrey, H.: Verbesserung der Raumbeständigkeit von Stahlwerksschlacken; BNBest-BMBF Nr.98/3.2, Förderkennzeichen 01 RW 0126 und 127, Februar 2004

[8] Feuerborn, H.-J.: Coal Ash Utilization over the World and in Europe; NCAB Workshop, Tel Aviv, November 2005

[9] Guldan, D.; Buschfeld, R.: Edelstahl wird magnetisch; Schüttgut ISSN 0946-7939, Nr. 3 (2014), pp. 12-14

[10] Heidrich, C.; Feuerborn, H.-J.; Weir, A.: Coal Combustion Products – Global Perspectives; World of Coal Ash Conference, Lexington, April 2013

[11] Jovanovic, A.; Jungmann, A.: Dry Processes of Recovery of the Metal and Production of Construction Material from Steel and Ferrochromium Slag; 4th International Symposium on Environmental and Material, Bor, November 2014

[12] Jungmann, A.; Schiffers, A.: Dry Processing and High Quality Applications for Steel SIag. World of Metallurgy – ERZMETALL 63 (2010) No. 1

[13] Li, G.; Ni, H.: Recent Progress of Hot Stage Processing for Steelmaking Slags in China Considering Stability and Heat Recovery; Slag Valorization Symposium, Leuven, April 2011

[14] Ludwig, H.-M.: Gegenwärtige und zukünftige Zemententwicklungen vor dem Hintergrund der CO_2-Reduzierung. INFRAKON Workshop Weimar, 21. Februar 2013

[15] Merkel, T.: Eisenhüttenschlacken im Jahr 2014 – Erhebungen zu Produktion und Nutzung. Report des FEhS-Instituts 1/2015

[16] Mudersbach, D. et al.: Dry Solidification with Heat Recovery of Ferrous Slag; Slag Valorization Symposium, Leuven, March 2013

[17] N.N.: Aktuelles aus dem Regelwerk und Technik – Interne Präsentation, Schwenk Zement KG, Ulm, Februar 2015

[18] Quaghebeur, M.: Carbstone: Sustainable valorisation technology for fine grained steel slags (stainless, Linz-Donawitz) and CO_2. Brüssel: 5th Global Slag Conference, 2009

[19] Quaghebeur, M.; Nielsen, P.; Laenen, B.; Nguyen, E.; Van Mechelen, D.: Carbstone: Sustainable valorisation technology for fine grained steel slags and CO_2. In: Refractories Worldforum 2, 2010

[20] Satish Kumar, D. et al.: JSW Steel's Granulated LD Slag (GLDS) for Cement Production; Global Cement Magazine, March 2015, pp. 12-16

[21] Tseng, Y.-H.; Lee, Y.-C.; Sheu, B.-L.: Application and Breakthrough of BOF Slag Modification Technique; China Steel Technical Report, No. 28, pp. 46-51, 2015

[22] Van Mechelen, D.; Nguyen, E.; Rijskens, S.: Valorization of stainless steel slag – Zero Waste Concept. Leuven: Second international slag valorization symposium, 2011

[23] Wimmer, G.; Wulfert, H.; Ludwig, H. M.: Generating Highly Reactive Cement Components from Converter Slag; 8th European Slag Conference of EUROSLAG, Linz, October 2015

[24] Wulfert, H.; Jungmann, A.: Herstellung hochwertiger Baustoffe aus Stahlwerksschlacken nach nahezu vollständiger Metallrückgewinnung. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): Aschen • Schlacken • Stäube aus Metallurgie und Abfallverbrennung. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2013, S. 541-554