



Umweltsünder Strasse?

Eisenhüttenschlacken im Strassenbau: Routinebestimmung des Gesamtfluorgehalts

Durch die Verwendung von Eisenhüttenschlacken im Strassenbau können in den Schlacken enthaltene Fluorverbindungen in die Umwelt gelangen. Dominik Hahn, heute Doktorand in der Abteilung Technische Chemie und Korrosionswissenschaften der Universität Koblenz-Landau, entwickelte im Rahmen seiner Bachelorarbeit eine Methode zur Bestimmung des Fluorgehalts von Schlacken durch Combustion IC. Für diese wurde er vom Verein Deutscher Ingenieure (VDI) Mittelrhein e. V. mit dem VDI-Förderpreis ausgezeichnet.

Schlacke: Ein nützliches Nebenprodukt

Im Jahr 2016 fielen in der Stahlindustrie weltweit ca. 460–600 Millionen Tonnen Eisenhüttenschlacken (Hochofen- und Stahlwerksschlacken) an – so schätzt der United States Geological Survey¹. Schlacke ist die nichtmetallische Substanz, die beim Verhütten von Erz zurückbleibt. Sie ist aber kein Abfallprodukt: Schlacke ist z. B. eine Grundlage für Ersatzbaustoffe im Verkehrswegebau oder für Rohstoffe in der Zementindustrie.

Ein wichtiger Parameter zur Beurteilung der Umweltverträglichkeit von Eisenhüttenschlacken ist die Auslaugbarkeit von Fluor. Wie das Auslaugungsverhalten fluorhaltiger Schlackeprodukte zustande kommt, ist nicht vollständig geklärt. Aktuelle Forschungsvorhaben beschäftigen sich daher damit, die komplexen Vorgänge der Fluoridauslaugung zu verstehen und durch Anpassungen in der metallurgischen Arbeit zu beeinflussen².

Die Fluorauslaugung aus Schlacken erforschen

Die Menge des ausgelaugten Fluors in Säulen- oder Schüttelzellen allein reicht nicht, um das Auslaugungsverhalten einer Schlacke zu beurteilen. Sie muss dazu in Relation zur ursprünglichen Gesamtkonzentration an Fluor im Feststoff betrachtet werden. Eine Erforschung des Auslaugungsverhaltens von Schlacken erfordert ein schnelles Routineverfahren für die Messung des Gesamtfluorgehalts in Schlacken mit hoher Präzision und Nachweisgrenzen von unter 50 mg/kg.

Ein schnelles Routineverfahren zur Bestimmung des Gesamtfluorgehalts in Schlacken gibt es bisher nicht: Gängige Verfahren, z. B. die Standardmethode nach DIN 51084 («Bestimmung des Gesamtfluorgehalts in anorganisch-oxidischen Roh- und Werkstoffen»), beinhalten eine arbeitsintensive Probenvorbereitung. Diese dient dazu, den Analyten in Lösung zu überführen und von Störelementen wie Calcium-, Aluminium- und Eisen(III)-Ionen zu trennen. Die manuelle Durchführung der Probenvorbereitung ist nicht nur zeit- und kostenaufwendig, sondern auch eine häufige Fehlerquelle.

Zeitaufwand und Fehler reduzieren

Die Ionenchromatographie mit Inline-Verbrennungsaufschluss (Combustion IC) wird bislang primär für organische Matrices wie Brennstoffe, Polymere, Pharmazeutika und Lebensmittel verwendet. Mit ihren vollständig automatisierten Analysen eignet sie sich aber auch für die Gesamtfluorbestimmung in Schlacken. Da sie bislang nicht für Analysen von Schlacken verwendet wurde, müssen die Parameter des pyrohydrolytischen Aufschlusses und der Aufnahme des Analyten in die Absorptionslösung optimiert werden, um eine zuverlässige Analytik anorganisch-oxidischer Proben wie Schlacke zu erzielen.

«Die manuelle Durchführung der Probenvorbereitung ist nicht nur zeit- und kostenaufwendig, sondern auch eine häufige Fehlerquelle.»



Abbildung 1. System für Combustion IC bestehend aus 930 Compact IC Flex, 920 Absorber Module und dem Combustion Module von Analytik Jena

Probenvorbereitung in der Combustion IC

In der Combustion IC ist der pyrohydrolytische Aufschluss, der auch in der DIN 51084 beschrieben ist, vollständig automatisiert und inline an die IC-Analytik gekoppelt. Zunächst findet ein thermischer Aufschluss der Probe unter Argonatmosphäre statt. Die dabei entstehenden Pyrolysegase werden dann im Sauerstoffstrom und unter kontinuierlicher Zugabe kleiner Mengen an Reinstwasser verbrannt. Durch die Zugabe von Reinstwasser werden Ablagerungen und Glaskorrosion vermieden und eine vollständige Umsetzung des Fluors zu Fluorwasserstoff sichergestellt.

Die durch den Verbrennungsaufschluss gebildeten Gase werden in einer Absorptionslösung gelöst und ins Analysenmodul überführt. Die Lösung wird dann entgast und zum Schutz der Trennsäule durch Inline-Ultrafiltration von Partikeln befreit, bevor sie chromatographisch getrennt wird. Die anschließende sequenzielle Suppression sorgt für eine stabile, niedrige Hintergrundleitfähigkeit und dadurch für eine präzise und richtige Bestimmung der Fluorkonzentration durch Leitfähigkeitsdetektion. Abbildung 2 zeigt ein Schema des Combustion Modules.

Optimierung der Combustion IC für Schlacken

Um die Combustion IC für die Bestimmung von Fluor in Schlacken zu optimieren, wurden die Probeneinwaage, die Nachverbrennungszeit, die Reinstwasserflussrate sowie die Volumina und Konzentrationen der Elutions- und Absorptionslösungen betrachtet.

« **Die längere Nachverbrennungszeit ermöglicht eine bessere Abtrennung des Fluors aus bindungsstarken Verbinden.**

Nachverbrennungszeit

Versuche mit unterschiedlichen Nachverbrennungszeiten zeigten, dass verlängerte Nachverbrennungszeiten einen effektiveren Aufschluss ermöglichten (Abbildung 3, rechte Seite). Die längere Nachverbrennungszeit ermöglicht eine bessere Abtrennung des Fluors aus bindungsstarken Verbinden, wie sie in Schlacken vorliegen. Das Abflachen der Kurve bei Nachverbrennungszeiten, die 300 s überschreiten, markiert das Optimum, das durch die Anpassung der Nachverbrennungszeit erreicht werden kann.

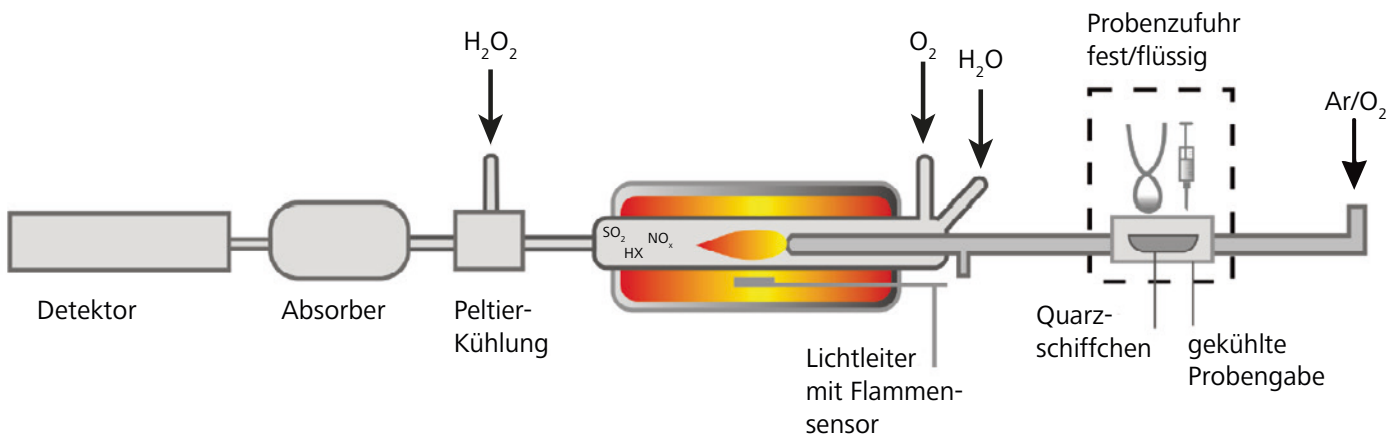


Abbildung 2. Funktionsprinzip des Combustion Modules

Probeneinwaage

Versuche zur Optimierung der Probeneinwaage zeigten, dass der Aufschluss bei einer Einwaage von ca. 10 mg maximal effektiv ist (Abbildung 4). Unter der Verwendung kleinerer Einwaagen leidet die Messpräzision, da die Analytkonzentration im Eluenten zu klein ist. Eine grössere Einwaage hat ein ungünstiges Verhältnis von Probenoberfläche zur Probenmasse zufolge: Durch die geringe Fläche der Energieeinwirkung kommt während des Verbrennungsaufschlusses ein Temperaturgradient in der Probe zustande, was die Bildung von Aggregaten nach sich zieht. Die Aufschlusswirkung der Verbrennung wird dadurch beeinträchtigt. Eine maximale Probenoberfläche wird erzielt, indem man die Probe fein auf einem Quarzvlies verteilt.

Reinstwasserflussrate

Durch Anpassung der Reinstwasserflussrate kann die Aufnahme der Verbrennungsgase durch Wasserdampf verbessert werden (Abbildung 5). Die Verdopplung der Reinstwasserflussrate auf 0.2 mL/min führte zu einer effektiveren Aufnahme des Analyten. Zudem wirkt eine höhere Flussrate Glaskorrosion und Ablagerungen im Verbrennungsrohr entgegen.

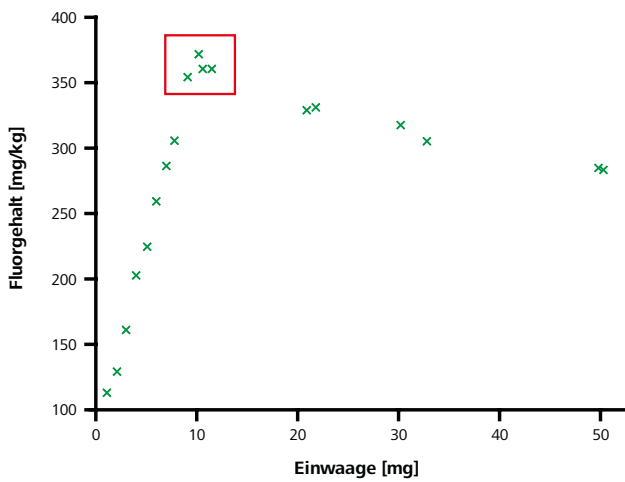


Abbildung 4. Optimierung der Einwaage

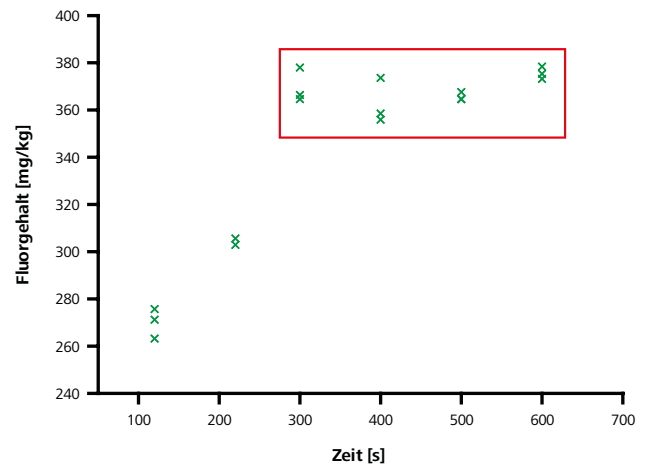


Abbildung 3. Optimierung der Nachverbrennungszeit

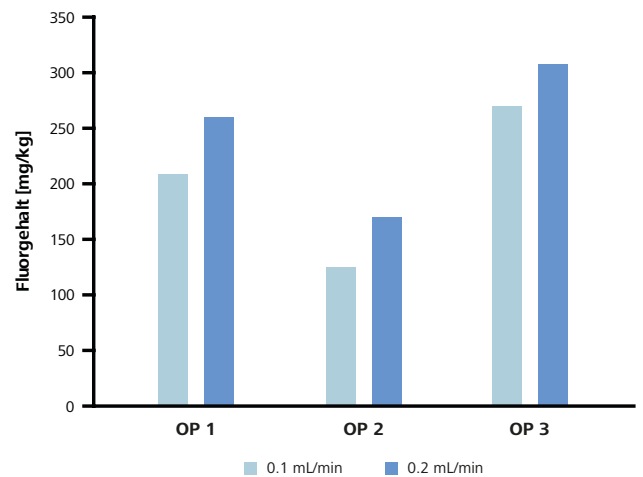


Abbildung 5. Optimierung der Reinstwasserflussrate

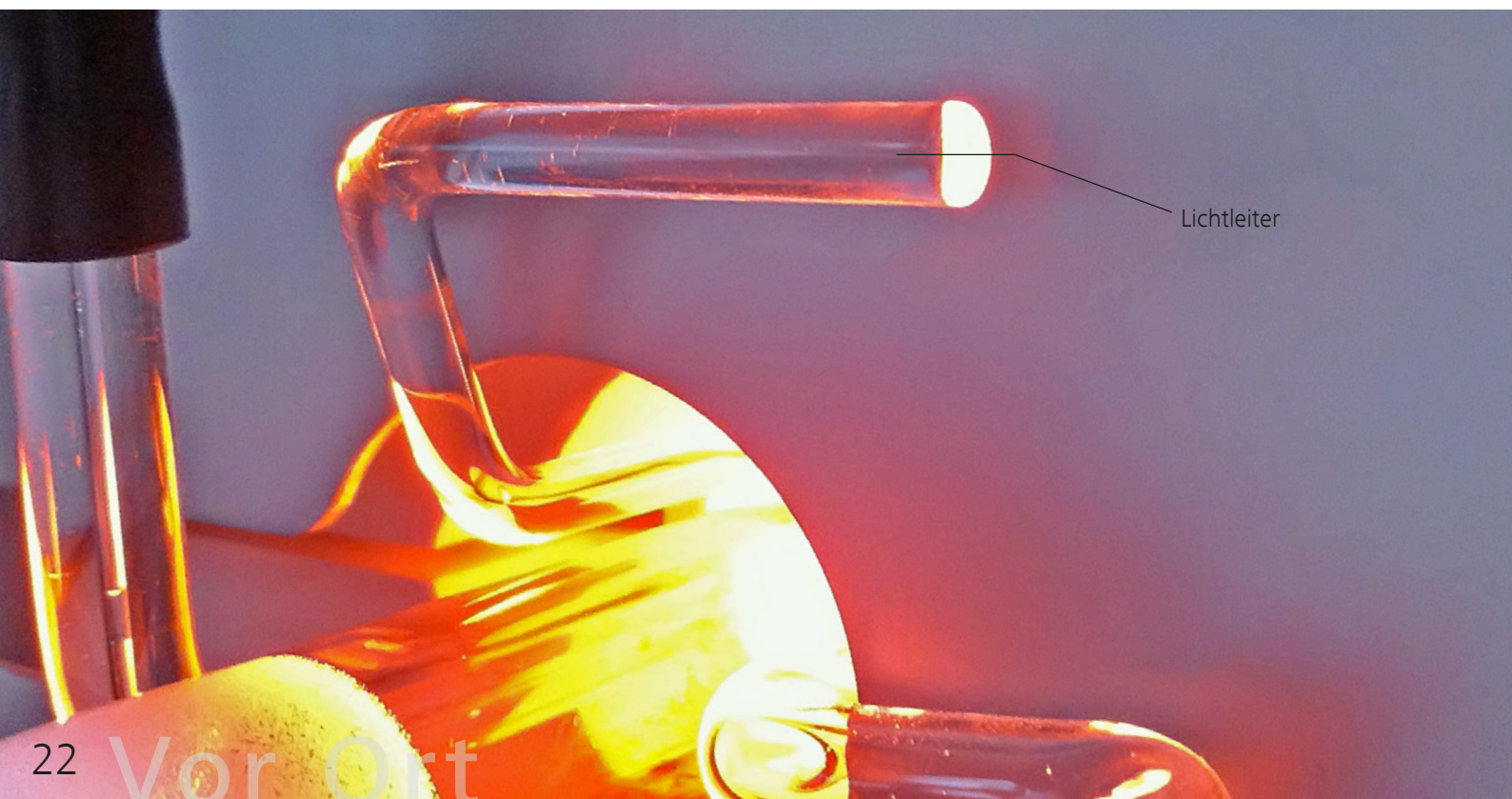
«
Durch die Optimierungsmassnahmen wurde die selektiv detektierbare Fluormenge um durchschnittlich 55 % erhöht.

Detektierbare Fluormenge deutlich erhöht

Zusätzlich zu den oben beschriebenen Anpassungen wurde eine Optimierung der Volumina und der Konzentrationen der Elutions- und Absorptionslösungen durchgeführt, um die Überführung des Analyten in das IC-Modul zu verbessern. Durch die Optimierungsmassnahmen wurde die selektiv detektierbare Fluormenge um durchschnittlich 55 % erhöht.

Abbildung 6 zeigt die Messungen von drei Optimierungsproben und vier Realproben anhand der Ausgangsmethode und der optimierten Methode. Zur Überprüfung des Optimierungsverlaufs wurden zudem die vier Standardreferenzmaterialien STD 1 bis STD 4, die einen Konzentrationsbereich von 280 ± 20 mg/kg bis 2712 ± 135 mg/kg abdeckten, gemessen.

Nahaufnahme eines Teils des Probenaufgabesystems des Combustion Modules. Licht aus dem Pyrolyseofen wird durch den Lichtleiter zum Flammensensor geführt. Zur besseren Erkennbarkeit des Lichtleiters wurde für diese Aufnahme der Flammensensor entfernt.



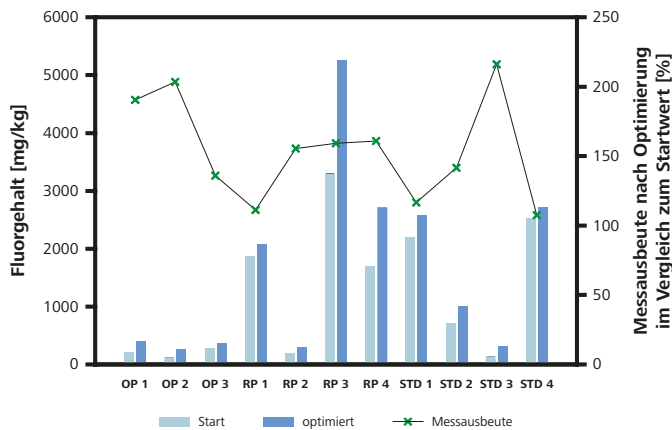


Abbildung 6. Optimierungsergebnisse: Die detektierte Fluormenge erhöht sich um mindestens 7.5 %, maximal um 116.3 %. Im Durchschnitt erhöht sie sich um 55 %.

Fluorbestimmung als Basis für umweltgerechte Schlackenhandhabung

Im Zuge der Methodvalidierung wurden Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für Fluor in Schlacken von 2 mg/kg bzw. 6 mg/kg bestimmt. Über einen Bereich von < 10 mg/kg bis 5000 mg/kg wurde eine Standardabweichung < 2 % erzielt. Dank ihrer Präzision und Zuverlässigkeit eignen sich durch Combustion IC gemessene Fluorkonzentrationen zur Beurteilung der Umweltverträglichkeit und des Verwendungspotenzials von Stahlproduktionsschlacken.

Referenzen

[1] *Mineral Commodity Summaries 2017*; U.S. Geological Survey; U.S. Government Publishing Office: Washington, DC, 2017; S. 98. DOI: 10.3133/70180197.

[2] Massnahmen zur Erhaltung des umweltgerechten Recyclings von Feuerfestreststoffen und der nachhaltigen Nutzung von Elektrolichtbogenofenschlacken unter besonderer Berücksichtigung der Herkunft und des Verhaltens von Fluorid. Mineralmahlwerk Westerwald Horn GmbH & Co. KG, Aktenzeichen 32127/01.



Über den Autor

Dominik Hahn, 24, aus Koblenz in Deutschland hat im vergangenen Jahr sein Masterstudium der Chemie und Physik funktionaler Materialien an der Universität Koblenz-Landau abgeschlossen. Im Bachelor studierte er Angewandte Naturwissenschaften, ebenfalls in Koblenz. Seit Ende 2017 ist Dominik nun als Doktorand an der Universität Koblenz-Landau beschäftigt, wo er eine Promotion im Bereich keramischer Hochtemperaturwerkstoffe anstrebt.