

REPORT DES FORSCHUNGSINSTITUTS

**FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT
EISENHÜTTENSCHLACKEN E. V.**

**Bliersheimer Str. 62
4 7 2 2 9 D U I S B U R G
Telefon: 02065/9945 - 0
Telefax: 02065/9945 - 10
E-Mail: fehs @ fehs.de
Internet: http://www.fehs.de**

Dezember 2001

ISSN 0948-4795

8. Jahrgang Nr. 1

Unsere Tätigkeit war im zu Ende gehenden Jahr durch einige wichtige, zukunftsweisende Forschungsergebnisse gekennzeichnet. So wurden neue Erkenntnisse zur Frühfestigkeit von hüttenandhaltigen Zementen, zur ökotoxikologischen Relevanz von Chromoxiden und zur Raumbeständigkeit von Stahlwerksschlacken erarbeitet.

Die Baustoffprüfstelle konnte ihren Tätigkeitsbereich weiter ausdehnen. Neben der Überwachung von Baustoffen und der Erstellung von Gutachten wurde die Ausführung zahlreicher öffentlicher und privater Bauwerke betontechnologisch überwacht.

Mitarbeiter der FEHS waren wiederum an der Fertigstellung mehrerer europäischer Normen und Regelwerke beteiligt.

Auch wenn die öffentlichen Mittel für Forschung und Entwicklung weiter rückläufig sind, so werden wir weiterhin bemüht bleiben, die umfassende Nutzung der Eishütenschlacken auf hohem Qualitätsniveau durch unsere Forschungsergebnisse weiter zu steigern, um Ressourcen zu schonen und die Emission von Treibhausgasen zu verringern.

Trotz der weiterhin bestehenden konjunkturellen Schwierigkeiten, die durch die weltpolitischen Ereignisse noch intensiviert werden, gehen wir mit Zuversicht in das nächste Jahr.

Wir danken unseren Lesern und allen, die unsere Tätigkeit unterstützt haben, sowie unseren Auftraggebern für ihr Vertrauen, das wir - wie bisher - durch die Qualität und Zuverlässigkeit unserer Ergebnisse rechtfertigen werden.

**Wir wünschen Ihnen und Ihren Angehörigen ein frohes Weihnachtsfest sowie
Gesundheit, Glück und Erfolg im Jahr 2002.**

Vorstände, Geschäftsführungen und Mitarbeiter der Forschungsgemeinschaft Eishütenschlacken e. V., des Fachverbands Eishütenschlacken e.V. und der Arbeitsgemeinschaft Hüttenkalk e.V.

Inhalt	Seite
Einfluß der Carbonat- und Sulfatphasen auf den Frost-Tausalz widerstand von Betonen mit Hochofenzementen E. Lang, H.-M. Sylla	2
Feingranulierter Hütten sand für die Zementherstellung D. Mudersbach, J. Geiseler, M. Kühn	4
Sulfatauslaugung aus Hochofenschlacken H. Iffland, H. Motz	5
Langzeit-Auslaugeverhalten von Mineralstoffgemischen R. Bialucha, N. Balcázar	7
Kalibration des Quecksilberdruckporosimeters H. Witzer	9
Statistik zur Erzeugung und Nutzung von Eishütenschlacken Th. Merkel	11

140 Jahre Hütten sand

Dr.-Ing. A. Ehrenberg

Am 17. Oktober 1861 wurden auf Veranlassung des Generaldirektors der Friedrich-Wilhelmshütte in Troisdorf, Emil Langen, verschiedene Mörtelproben hergestellt. Unter anderem enthielten diese Mörtel körnige oder gemahlene "Hohofenschlacke, nach einem besonderen Verfahren des Herrn Langen präpariert". Dieses Verfahren bestand aus dem Abschrecken der flüssigen Schlacke mit Wasser, die so zu einem

glasigen Granulat, dem Hütten sand, zerteilt wurde.

Am 12. März 1862 begutachtete eine Kommission Sachverständiger die an Luft und im Erdreich gelagerten Probewürfel und kam zu dem Schluß, daß die "präparierte Hohofenschlacke sowohl für Luft-, wie Wasserbauten ein äußerst schätzbares Material bietet, welches bei sehr geringem

Neuerscheinungen

– **Schriftenreihe der FEHS**
Heft 9 - Ökotoxikologische Relevanz von Chrom(III) und Chrom(VI) in Kalkdüngemitteln, Böden und Pflanzen

Heft 10 - Zur Optimierung der Korngrößenverteilung von hüttenandhaltigen Zementen

– **EUROSLAG-Publication**
No. 1 (engl.) - Proceedings der 2. Europäischen Schlackenkonferenz

Kalkzusätze einen außergewöhnlich festen Mörtel liefert".

Seit 1865 wurde Hüttensand zur Herstellung von Mauersteinen und seit 1879 zur Herstellung von Zement verwendet. Damit begann eine Entwicklung, die 1909 zur Normung des Eisenportlandzements mit maximal 30 % Hüttensand und 1917 des

Hochfenzements mit maximal 85 % Hüttensand führte. Heute, 140 Jahre nachdem Emil Langen die Hydraulizität der granulierten Hochofenschlacke erkannte, haben hüttensandhaltige Zemente, die nach der europäischen Zementnorm maximal 95 % Hüttensand enthalten können, in Deutschland einen Marktanteil von ca. 30 % erreicht.



Einfluß der Carbonat- und Sulfatphasen auf den Frost-Tausalz widerstand von Betonen mit Hochfenzementen

Dr.-Ing. E. Lang und H.-M. Sylla

In dem AiF-Forschungsvorhaben "Untersuchungen zum Frost-Tausalz widerstand von HOZ-Betonen" [1] wurde einigen eng miteinander verknüpften Aufgaben nachgegangen, wie der Klärung der Ursachen für die unterschiedlichen Abwitterungsverläufe bei PZ- und HOZ-Betonen, dem Aufzeigen von Möglichkeiten zur Beeinflussung des Verlaufs der Anfangsabwitterung, der Bedeutung des unterschiedlichen Abwitterungsverhaltens in der Anfangsphase von Frost-Tausalzprüfungen für die Dauerhaftigkeit und Untersuchungen zur Wirkung unterschiedlicher LP-Mittel bei HOZ-Betonen in Abhängigkeit vom Hüttensandgehalt und der Art des eingesetzten Portlandzementklinkers unter besonderer Berücksichtigung der oberflächennahen Bereiche.

Bei diesen Versuchen wurden Betone, die unter Verwendung von je zwei PZ 35 F, HOZ 35 L und HOZ 45 L (heute CEM I 32,5, CEM III/A 32,5 und CEM III/A 42,5) jeweils ohne LP-Mittel, mit einem synthetischen LP-Mittel, mit einem LP-Mittel auf Vinsolharzbasis und mit Mikrohohlkugeln hergestellt wurden, untersucht.

Als Ergebnis wurde unter anderem festgestellt, daß die Anfangsabwitterung der Dicke der carbonatisierten Schicht entspricht. Es konnten hierfür bei den Betonen mit hüttensandreichen Hochfenzementen zwei Ursachen festgestellt werden, die sich gegenseitig verstärken:

- Das Mikrogefüge wurde durch die Carbonatisierung vergrößert.
- Durch die Einwirkung von CO₂ unter verschärften Umgebungsbedingungen, das heißt Lagerung (20 °C/65 % r.F.) bei einem CO₂-Gehalt von 1 % anstatt des üblichen Werts der Außenlagerung von 0,03 %, bildeten sich in Abhängigkeit vom Hüttensandgehalt bei diesen Zementen neben Calcit die meta-

stabilen Calciumcarbonat-Phasen Aragonit (bei HS ≥ 65 %) und Vaterit (bei HS ≥ 55 %), die durch die Chloride der 3 %igen NaCl-Lösung stärker angegriffen wurden als der Calcit.

In rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Randzone von HOZ-Betonen vor dem Frost-Tausalzangriff wurden neben trigonal ausgebildeten Calcitplättchen gut kristallisierte Aragonitnadeln und Vaterit-sphärolite identifiziert. Nach dem Frost-Tausalzangriff war fast nur noch Calcit nachweisbar. Die metastabilen CaCO₃-Modifikationen Aragonit und Vaterit wurden fast vollständig abgebaut. Parallel dazu erfolgte eine Ausscheidung von Calcit in den Makroporen der Matrix. Bei den PZ-Betonen wurde nur Calcit nachgewiesen. Bei diesen Proben witterte in der Anfangsphase der Frost-Tauwechsel zunächst nur Calcit ab, im weiteren sind auch Monochlorid und C-S-H-Phasen nachweisbar.

Während der Frost-Tausalz widerstand (FTSW) bisher stets als ein rein physikalisches Problem angesehen wurde [2-5] ist aufgrund der Ergebnisse aus der eingangs genannten Arbeit zusätzlich ein chemisch bedingter Einfluß erkennbar. Ungeklärt blieben aber die Bedeutung dieses Einflusses im Vergleich zum physikalischen Einfluß, der zeitliche Ablauf der durch Carbonatisierung hervorgerufenen Änderungen im Zementstein- und Betongefüge und der Einfluß auf den Frostwiderstand. In einem gemeinsamen Forschungsvorhaben der FEHS und dem Verein Deutscher Zementwerke e.V. wurde diesen Fragen nachgegangen.

Die Untersuchungen gliederten sich in vier Teilaufgaben: Untersuchungen an Zementsteinen, die unter vier verschiedenen Lagerungsbedingungen gelagert wurden (im Laborklima, im Freien und unter erhöhten CO₂-Konzentrationen von 1% und 3%), Untersuchungen an Laborbetonen, Untersu-

chungen an Betonen, die während des Baus von Kläranlagen und einer Straße entnommen wurden, sowie an Bohrkernen, die aus älteren Bauwerken entnommen wurden.

Die sehr umfangreichen Untersuchungen konnten die in der vorangegangenen Arbeit gefundenen Ergebnisse nicht in vollem Umfang bestätigen. Die neuen Erkenntnisse und Schlußfolgerungen sind:

- Die metastabile Carbonatphase Aragonit wird nur in Spuren oder allenfalls in wenigen Proben in sehr geringen Anteilen festgestellt. Dabei handelt es sich ausnahmslos um Proben, die entweder im Laborklima oder bei höheren CO₂-Konzentrationen gelagert wurden. Bei den Proben, die im Freien gelagert wurden (Flachprismen aus Zementstein und Betone), wurde in keinem Fall Aragonit nachgewiesen. Für den Frost-Tausalz widerstand hat diese Carbonatphase somit keine Bedeutung.
- Vaterit wurde in Spuren oder als Nebenbestandteil in der Mehrzahl der Flachprismen aus Zementstein und in Betonen nachgewiesen. Die Lagerung im Laborklima oder bei erhöhten CO₂-Konzentrationen begünstigt die Bildung von Vaterit.
- In 28 d alten Betonen wurde nur in einem Fall (CEM III/A 32,5) bei Lagerung im Laborklima Vaterit festgestellt. In höherem Probenalter ist in allen Betonen, auch bei PZ-Betonen, Vaterit in der carbonatisierten Randzone enthalten.
- Bei der Bestimmung des Frost-Tausalz widerstands von Betonen mit Hochfenzementen mittels CDF-Test wittert bei den nach Prüfvorschrift hergestellten und gelagerten Probekörpern die carbonatisierte Randzone des Betons ab

(progressive Anfangsabwitterung). Zu diesem Zeitpunkt wurde Aragonit überhaupt nicht, Vaterit nur in einer einzigen Probe in Spuren nachgewiesen.

- Für die Bestimmung des Frost-Tausalz-widerstands mittels CDF-Test sind die metastabilen Carbonatphasen Aragonit und Vaterit folglich ohne praktische Bedeutung, da sie einerseits zu diesem Zeitpunkt noch nicht oder nur in sehr geringen Anteilen vorhanden sind und andererseits die carbonatisierte Schicht unabhängig von den gebildeten Carbonaten abwittert. Dies geschieht also auch, wenn in dieser Schicht ausschließlich der stabile Calcit enthalten ist.
- Ursache für die Abwitterung der carbonatisierten Schicht in Betonen mit Hochofenzement ist das vergrößerte Porengefüge. Durch die erhöhte Kapillarporosität in der Randzone wird Tausalzlösung sehr leicht aufgenommen.
- Die Lagerung im Freien führt zu einer deutlich geringeren Carbonatisierungstiefe im Vergleich zur Lagerung im Klimaraum oder zur Lagerung unter erhöhten CO₂-Konzentrationen. Bauteile, die einem Frost-Tausalzangriff ausgesetzt sind, wie beispielsweise Straßen, Brücken oder Räumlerlaufbahnen, sind frei der Witterung ausgesetzt und erfahren daher eine geringere Carbonatisierung, nur eine geringe Vergrößerung der Porenstruktur in der Randzone und somit auch eine deutlich verminderte Abwitterung als unter den Laborbedingungen.
- Im Zementstein bzw. in der Betonrandzone wurden röntgenographisch Gips, Ettringit und Monosulfat in sehr geringen Anteilen festgestellt. Ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten dieser Bestandteile und der Zementart, der Lagerungsart oder dem Probenalter konnte aufgrund der geringen Mengen, die sich im Bereich der Nachweisgrenze des Verfahrens bewegen, nicht ermittelt werden.
- Die nachträgliche Prüfung des Frost-Tausalz-widerstands an älteren Bauwerken, die sich in der Praxis bewährt haben, zeigen im CDF-Test sehr hohe Abwitterungen, die überwiegend weit über dem vorgeschlagenen Abnahmekriterium liegen. Im Gegensatz zu den neu (nach CDF-Prüfvorschrift) hergestellten Probekörpern wittert bei den aus älteren Bauwerken entnommenen Pro-

ben selbst bei einer Verdopplung der Prüfdauer auf 56 FTW nur ein Teil der carbonatisierten Schicht ab. Die Beurteilung des Frost-Tausalz-widerstands von älteren Bauwerken anhand daraus entnommener Proben erscheint nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand nicht möglich, bzw. es fehlen dafür Beurteilungskriterien. Die Menge des abgewitterten Betons steht in keiner Relation zu dem guten Verhalten des Betons unter der realen Beanspruchung.

- Die Messung der inneren Schädigung der Betone im Verlauf der CDF-Prüfung führt zu sehr widersprüchlichen Ergebnissen. Als weitgehend gesichert kann gelten, daß bei Betonen mit künstlichen Luftporen keine innere Schädigung gemessen wird und daß die innere Schädigung lagerungsabhängig ist. Eine Lagerung im Klimaraum führt im Gegensatz zur Lagerung im Freien oder unter Wasser zu wesentlich höheren inneren Schädigungen.
- Die innere Schädigung wird durch zur Zeit nicht definierbare Ursachen hervorgerufen. Eine der möglichen Ursachen ist ein unterschiedlicher Mikroluftporengehalt. Daher sind die Ergebnisse bei Wiederholungsmessungen an Betonen mit gleicher Zusammensetzung und gleichen Ausgangsstoffen nicht immer reproduzierbar, vereinzelt werden sogar konträre Ergebnisse gemessen. Die Beurteilung der Leistungsfähigkeit eines Betons gegenüber Frost- oder Frost-Tausalzangriff durch Messung der inneren Schädigung im Verlauf des CDF- oder auch CIF-Tests kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nicht als zielführend bezeichnet werden.
- Die nachgestellten Eignungsprüfungen von Bauwerken, die in der Praxis ihre Bewährung bestanden haben, bestätigen, daß die Laborprüfung von Betonen mit hüttensandreichen Zementen das Praxisverhalten nicht in ausreichendem Maß widerspiegelt. Ursache ist vor allem die während der Laborprüfung auftretende übermäßige Carbonatisierung.
- Für eine praxisgerechte Beurteilung von Betonen mit hüttensandhaltigen Zementen (oder auch anderen langsamer erhärtenden Zementen) sollten in dem Prüfverfahren der Praxis angenäherte Lagerungsbedingungen eingeführt werden. Gegebenenfalls kann eine sachgerechte Beurteilung auch durch eine Differen-

zierung der Grenzwerte erreicht werden. Der Schaffung einer praxisgerechten Vorlagerung wird der Vorzug gegeben. Prüfbedingungen und/oder Abnahmekriterien, die für Portlandzemente entwickelt wurden, können nicht ohne weiteres auf andere Zementarten übertragen werden. So werden beispielsweise zu Recht für langsamer erhärtende Betone längere Nachbehandlungszeiten gefordert. Bei der Prüfung des Frost-Tausalz-widerstands wird aber weder dem unterschiedlichen Hydratationsgrad noch dem unterschiedlichen Carbonatisierungsverhalten Rechnung getragen.

Die vorgestellten Untersuchungen wurden im Rahmen des AiF-Forschungsvorhabens Nr. 11767 N aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMW) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e. V. gefördert. Dafür sei an dieser Stelle ausdrücklich gedankt.

Literatur

- [1] Geiseler, J., M.J. Setzer, J. Stark, R. Aberg, E. Lang, M. Ludwig: Untersuchungen zur Erhöhung des Frost-Tausalz-Widerstands von HOZ-Betonen. Abschlußbericht des Forschungsvorhabens AiF-FV 9429 B, Forschungsgemeinschaft Eisenhütenschlacken e. V., Duisburg-Rheinhausen, HAB Weimar, Universität GH, Essen (1995)
- [2] Bonzel, J., E. Siebel: Neuere Untersuchungen über den Frost-Tausalz-Widerstand von Beton. Beton 27 (1977) Heft 4, S. 153/57, Heft 5, S. 205/11 und Heft 6, S. 237/44
- [3] Int. Kolloquium "Frostbeständigkeit von Beton", Wien 1980, Generalberichte der Sitzung 1: Grundlagen und Mechanismus des Frostangriffs, Einflüsse der Taumittel. Mitteilungen aus dem Forschungsinstitut des Vereins der Österreichischen Zementfabrikanten, Heft 33
- [4] Grübl, P., S. Erbaydar: Untersuchungen über den Zerstörungsmechanismus von Beton bei Frost- und Tausalz-Beanspruchung. Abschlußbericht zum Forschungsauftrag Nr. 8038 G 77 A des Bundesministers für Verkehr, TU München (1981)
- [5] Setzer, M.J.: Prüfung des Frost-Tausalz-Widerstandes von Betonwaren. Universität GH Essen, Forschungsberichte aus dem Fachbereich Bauwesen Nr. 49 (1990)

Feingranulierter Hüttensand für die Zementherstellung

Dipl.-Ing. D. Mudersbach, Dr.-Ing. M. Kühn und Prof. Dr.-Ing. J. Geiseler

Granulierte Hochofenschlacke (Hüttensand) wird seit langem als ein Hauptbestandteil für die Herstellung von Zement (Portlandhütten- und Hochofenzement) genutzt [1].

Die Herstellung des Hüttensands erfolgt großtechnisch durch schnelle Abkühlung der flüssigen Hochofenschlacke mit hohem Wasserüberschuß bei einem Verhältnis Wasser/Hochofenschlacke von etwa 10 : 1. Dabei wird der Schlackenstrahl in körnige Partikel < 5 mm zerrissen. Die Abkühlgeschwindigkeit ist so bemessen, daß die Schlacke nicht kristallin, sondern glasig erstarrt. Dies ist die Voraussetzung für die seit 1861 bekannte latent-hydraulische Eigenschaft des Hüttensands [2]. Der so hergestellte Hüttensand entwässert während seiner Lagerung, enthält aber aufgrund seiner Granulometrie und der porigen Struktur noch etwa 10 Gew.-% anhaftendes Wasser, wenn er für die Zementherstellung dem Lager entnommen wird. Sein Feuchtegehalt muß auf Werte < 2 Gew.-% abgesenkt werden, bevor die erforderliche Mahlfineinheit von ca. 4000 cm²/g (Korngröße 90 % < 50 µm) im Mahlprozeß eingestellt werden kann. Zu dieser weitgehenden Trocknung des Hüttensands in einer Vortrocknungsstufe oder in einer energetisch günstigeren Mahltrocknungsanlage ist zusätzlich Energie in Höhe von 3-15 kWh/t erforderlich [3] [4].

Die Produktion von Hüttensand wurde in Deutschland im Zeitraum zwischen 1982 und 2000 auf 5,8 Mio. t mehr als verdoppelt. Auch in Zukunft ist mit einer weiter ansteigenden Hüttensandherstellung zu rechnen [5] [6]. Eine erweiterte und qualitativ hochwertige Verwendung des Hüttensands ist ein wichtiger Beitrag zur Intensivierung der Kreislaufwirtschaft, weil dadurch neben der Ressourcenschonung auch ein wesentlicher Beitrag zur Verminderung der Emission des Treibhausgases CO₂ bei der Zementherstellung geleistet wird [7].

Ziel eines verfahrenstechnisch orientierten AiF-Forschungsauftrages an die FEhS war es, die flüssige Hochofenschlacke mit wenig Wasser so fein zu granulieren, daß ein glasiges Produkt mit einer möglichst geringen Korngröße und nur geringer Restfeuchte entsteht, um den Energie- und Kostenaufwand für die Trocknung und

Mahlung des Hüttensands erheblich zu reduzieren. Der erzeugte Hüttensand sollte dieselben latent-hydraulischen Eigenschaften wie herkömmlich granulierter Hüttensand aufweisen und damit wie bisher als Zementbestandteil zur Verfügung stehen.

In Laborversuchen wurden verschiedene Möglichkeiten einer Granulation von flüssiger Hochofenschlacke zu einem feinen, kugeligen Korn < 500 µm untersucht, um die heute notwendige Energie für die Mahlung des Produktes zu verringern. Dabei sollte der Wasserverbrauch auf ein Minimum eingeschränkt werden, um die Trocknungsenergie für den Hüttensand zu begrenzen.

Zur Erlangung dieses Zieles wurden unterschiedliche Granuliersysteme erprobt:

Zweistoffsysteme:

G1: Granulieren der Schlacke mit Wasser im Spritzkopf

G2: Granulieren der Schlacke mit Wasser in der Rinne

Dreistoffsysteme:

G3: Granulieren der Schlacke mit Luft und Wasser in einem Granulator mittels Zweistoffdüsen

G4: Granulieren der Schlacke mit Luft und Wasser in einem Granulator mittels Dreistoffdüse

Die Versuche wurden so konzipiert, daß eine Verfahrenstechnik entwickelt werden kann, mit der in einer zu errichtenden größeren Anlage geeignete Mengen des feinen Hüttensands hergestellt werden können.

Die Versuche mit den untersuchten Systemen ergaben wichtige Hinweise auf Möglichkeiten, den Wasserverbrauch während der Granulation zu senken. Mit den Systemen G2 und G4 konnten Feuchtegehalte im Hüttensand unter 4 Gew.-% realisiert werden. Dies verringert den Energieaufwand zur Trocknung des Hüttensands bereits deutlich gegenüber dem heutigen Stand der Technik.

Mit den verschiedenen Verdüsungssystemen konnte die Feinheit des gewonnenen Hüttensands beträchtlich erhöht werden. So wurde die Feinheit von etwa 30 Gew.-% < 0,5 mm bei üblicher Granulation auf ca. 80 Gew.-% < 0,5 mm in den Laborversuchen gesteigert. Darüber hinaus wurden wichtige Erkenntnisse erarbeitet, um noch feinere Partikel und größere Mengen zu erzeugen.

Mit den im Labor feingranulierten Hüttensanden wurden zement- und mörteltechnische Untersuchungen ausgeführt. Dazu wurden auch die feingranulierten Hüttensande wie üblich auf die erforderliche Mahlfineinheit von 4000 cm²/g aufgemahlen. Die Ergebnisse entsprachen denen, die mit den Hüttensanden der heute üblichen Korngrößenverteilung erzielt werden.

Aus den Untersuchungen lassen sich auch Hinweise über die erforderlichen physikalischen Eigenschaften von flüssigen Hochofenschlacken bei der Granulation für die Fortführung weiterer Versuche ableiten. Die Viskosität und Oberflächenspannung der flüssigen Hochofenschlacken sind für das Ergebnis der Granulation von großer Bedeutung. Vor der Granulation muß die Schlacke eine möglichst hohe Temperatur aufweisen, damit sie anschließend infolge der Oberflächenspannung in feine Partikel aufgeteilt werden kann, die danach schnell abgeschreckt werden.

Mit Hilfe des von der FEhS entwickelten Viskositäts-Rechenmodells [8] konnten Korrelationen zwischen Viskosität und Neigung zur Fadenbildung bei der Granulation ermittelt werden. Damit sollte es bei Fortführung der Untersuchungen möglich sein, feinen Hüttensand unter weitgehender Vermeidung der Fadenbildung zu gewinnen.

Die vorgestellten Untersuchungen wurden im Rahmen des AiF-Forschungsvorhabens Nr. 12229/N aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e. V. gefördert. Dafür sei an dieser Stelle ausdrücklich gedankt.

Literatur

- [1] EN 197: Zement - Zusammensetzung, Anforderungen
- [2] Über die Verwertung von Hochofenschlacken zu baulichen und anderen Zwecken. Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure 12 (1868) H. 1, S. 31/40
- [3] Patzelt, N.: Moderne Systeme für die Hüttensandmahlung. Zement - Kalk - Gips 45 (1992) H. 7, S. 342/47
- [4] Rostock, M., G. Bein, G. Müller: Trocknung und zweistufige Mahlung von Hochofenzement mit Kugelmöhlen im Zementwerk Eisenhüttenstadt. Zement-Kalk-Gips 50 (1997) H. 4, S. 198/205
- [5] Neue Schlackengranulationsanlage in Salzgitter. Stahl und Eisen 118 (1998) H. 8, S. 18
- [6] Mahlsysteme für Hüttensand. VDZ-Report '97, Düsseldorf 1998, S. 38/40
- [7] Ehrenberg, A., J. Geiseler: Ökologische Eigenschaften von Hochofenzement. Lebenswegphase Produktion: Energiebedarf, CO₂-Emission und Treibhauseffekt. Beton-Informationen 37 (1997) H. 4, S. 51/63
- [8] Mudersbach, D., P. Drissen, M. Kühn, J. Geiseler: Viskosität von Schlacken. steel research 72 (2001) H. 3, S. 86/90

Sulfatauslaugung aus Hochofenschlacken

Dipl.-Ing. H. Iffland, Dr.-Ing. H. Motz

Hochofenschlacken enthalten aufgrund ihrer metallurgischen Aufgaben bei der Herstellung von Roheisen ca. 1 bis 1,5 M.-% Schwefel im Feststoff. Die Frage, welche Anteile davon unter den verschiedensten Bedingungen wasserlöslich sind, ist daher insbesondere für die kristallinen Hochofenschlackschlacken (HOS) seit jeher ein wesentlicher Bestandteil der Forschungsaktivitäten der FEhS. So wurde zum Beispiel bereits 1967 von der deutschen Stahlindustrie ein eigenes Prüfverfahren zur Bewertung der Auslaugbarkeit von HOS entwickelt. Seit dieser Zeit wurden aber die Ziele der Forschungsarbeiten der FEhS immer wieder unter Berücksichtigung der neuesten Erkenntnisse aus der Umwelttechnik den sich verändernden Eigenschaften und Einsatzgebieten von HOS angepaßt.

Während in den Jahren vor 1990 jährlich große Mengen an HOS für die unterschiedlichsten Anwendungsgebiete im Verkehrsbau, zum Beispiel für die Herstellung von Schichten ohne Bindemittel bis hin zu Asphalttschichten, eingesetzt wurden, beschränkt sich ihr Einsatz heute infolge der zunehmenden Produktion granulierter Hochofenschlacke, dem Hüttensand, weitgehend auf die Tragschichten ohne Bindemittel unter dichten Asphalttschichten und Asphalttragschichten. Bedingt durch die dichte Abdeckung mit Asphalt oder die Einbindung mit Bitumen, ist in diesen Fällen die Frage einer möglichen Auslaugung von untergeordneter Bedeutung. Weiterhin ist im technischen Regelwerk generell ein Mindestabstand zum Grundwasser vorgeschrieben und der Einbau in stauende Nässe nicht zulässig [1].

Im Rahmen der Überarbeitung der NRW-Erlasse und des technischen Regelwerks der FGSV wurde generell die wasserwirtschaftliche Verträglichkeit von industriellen

Nebenprodukten und Recycling-Baustoffen überprüft. Daraus wurden Regelungen für ihren Einsatz im Straßen-, Wege- und Erdbau erarbeitet. Aufgrund der Ergebnisse aus Versuchen mit Hausmüllverbrennungaschen wird die Freisetzung leichtlöslicher Salze von Umweltbehörden als kritisch bewertet, weil diese Salze von Böden kaum absorbiert werden und damit langfristig eine Aufsalzung des Grundwassers befürchtet wird. Die Frage war daher, ob die bisher zum Beispiel in den NRW-Erlassen vorgegebenen Grenzwerte für Salzgehalte im S4-Eluat beibehalten werden können oder ob diese vor dem Hintergrund der heutigen Einsatzgebiete von industriellen Nebenprodukten auch in Abhängigkeit von der Bauweise neu zu definieren sind.

Aus diesem Grunde sollten die bestehenden Kenntnisse über das Auslaugverhalten von HOS unter besonderer Berücksichtigung des Langzeitverhaltens möglichst praxisnah im Labor untersucht werden. Im Vordergrund standen dabei die löslichen Schwefelverbindungen. Dabei war man sich bewußt, daß heute mehr als 95 % der erzeugten HOS in den Bauweisen "Tragschicht ohne Bindemittel unter Asphalt" oder "Asphalttragschicht" zum Einsatz kommen. Bei einer Simulation im Labor werden sehr geringe, nicht umweltrelevante Auslaugewerte erzielt, so daß schließlich die Simulation des heute kaum noch angewendeten offenen Wegebau gewählt wurde, um einen Anhalt über das Auslaugverhalten von HOS zu erhalten. Über die Ergebnisse der Laborversuche und ihre anschließende Umsetzung im technischen Regelwerk des Straßenbaus wird nachfolgend berichtet.

Als umweltrelevant werden vor allem Schwermetalle und organische Verbindungen angesehen. Für Hochofenschlacken ist die Auslaugung von Schwermetallen auf-

grund der geringen Feststoffgehalte und der geringen Löslichkeit der Mineralphasen, in denen die Schwermetalle gebunden sind, unbedeutend. Dagegen liegt Schwefel in Hochofenschlacken in Gehalten von 1 bis 1,5 M.-% im Feststoff vor. Die Hochofenschlacken nehmen den aus Reduktions- und fossilen Brennstoffen (Kohle und Koks) in den Hochofenprozeß eingebrachten Schwefel auf. Aufgrund der reduzierenden Prozeßbedingungen im Hochofen liegt der Schwefel in Hochofenschlacken sulfidisch gebunden vor.

Hochofenschlacken sind während der Abkühlung, Lagerung und nach ihrem Einbau im Straßenkörper oxidierenden Bedingungen ausgesetzt. Daher wird davon ausgegangen, daß die an der Kornoberfläche gebundenen Sulfide vor ihrer Lösung oxidiert werden, so daß bei der Auslaugung vor allem die leichter löslichen Thiosulfate und Sulfate ausgewaschen werden. Die unvollständig oxidierten Schwefelverbindungen, insbesondere die Thiosulfate, werden bei der weiteren Bodenpassage letztlich vollständig zum stabilen Sulfat aufoxidiert.

Um eine Aussage über die längerfristige Schwefelexposition zu erhalten, wurde ein frisch produziertes, in der Praxis übliches kornabgestuftes Hochofenschlackschlackengemisch (Kornband 0/32 mm nach Fuller) in einer praxisrelevanten Schichtdicke von rund 20 cm im Laborlysimeter eluiert. Die eingestellten Bewitterungsbedingungen stellten einen Zeitrafferversuch dar, in dem eine Lagerungszeit von fünf Jahren simuliert wurde. Die durchschnittliche Regenmenge dieser Zeit wurde auf 30 Beregnungszyklen verteilt, wobei während eines Zyklus die durchschnittliche Wassermenge von zwei Monaten aufgegeben wurde. Die aufgegebene Wassermenge orientierte sich an der mittleren jährlichen Regenhöhe von

750 mm. Für Oberflächenabfluß und Evaporation wurden in Summe 250 mm angenommen, so daß sich eine mittlere infiltrierte Regenhöhe von 500 mm pro Jahr errechnet. Durch die Lysimeterdimensionen ergibt sich eine Wassermenge von 2,9 l je Beregnungszyklus, was einem Wasser-/Feststoffverhältnis (L/S) von 0,29 entspricht. Die 2,9 l wurden in 57 Sprühintervallen, unterbrochen von je 25minütigen Pausen, aufgegeben. Ein Beregnungszyklus dauerte 24 Stunden. Nach jedem Zyklus folgte eine Trocknungsphase von 2 bzw. 3 Tagen. Bild 1 zeigt eine schematische Darstellung des Laborlysimeters.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß in den Sickerwässern von Hochofenschlacken lediglich Thiosulfat (S_2O_3) und Sulfat (SO_4) auftreten. Andere Schwefelverbindungen wurden nicht nachgewiesen. Hierdurch wird bestätigt, daß bei Vermeidung von reduzierenden Bedingungen, wie stauende Nässe, weder Sulfide noch Sulfid auftreten.

Die Auslaugung der Sulfate zeigt den für lösliche Mineralphasen typischen Verlauf, der in Bild 2 dargestellt ist.

Anfangs treten erhöhte Konzentrationen auf, die jedoch im Verlauf des Versuchs stark abnehmen. Bei der ersten Wasseraufgabe werden rund 10,5 g(SO_4)/l ausgelaugt. Nach der zweiten Wasseraufgabe sinkt die Konzentration im Sickerwasser bereits auf $\frac{1}{4}$ der Ausgangskonzentration.

Die zu Beginn erhöhten Konzentrationen sind auf einen wash-off-Effekt, das sehr ungünstige L/S-Verhältnis, das um den Faktor 34 niedriger liegt als beim DEV S4-Verfahren ($L/S=10$), und die Aufgabe des Eluenten in kleinen Portionen von rund 51 ml pro Sprühintervall zurückzuführen. Bei dem wash-off-Effekt werden die oberflächlich gebundenen, leicht löslichen Sulfate abgewaschen, wodurch eine Verarmung der frei angreifbaren Oberflächen hervorgerufen wird.

Für die Beurteilung der bei Verlängerung der Auslaugung eintretenden Reaktionen sind unter anderem die langsame Feststoffdiffusion des Schwefels und die geringe Verfügbarkeit von Sauerstoff maßgeblich. Infolge der langsamen Diffusionsvorgänge im Feststoff der HOS steht weniger Schwefel an der Kornoberfläche zur Verfügung, aufgrund der verminderten Verfügbarkeit von Sauerstoff wird der sulfidisch gebundene Schwefel nur langsam oxidiert. Beide Effekte bewirken, daß in den folgenden Sickerwässern deutlich

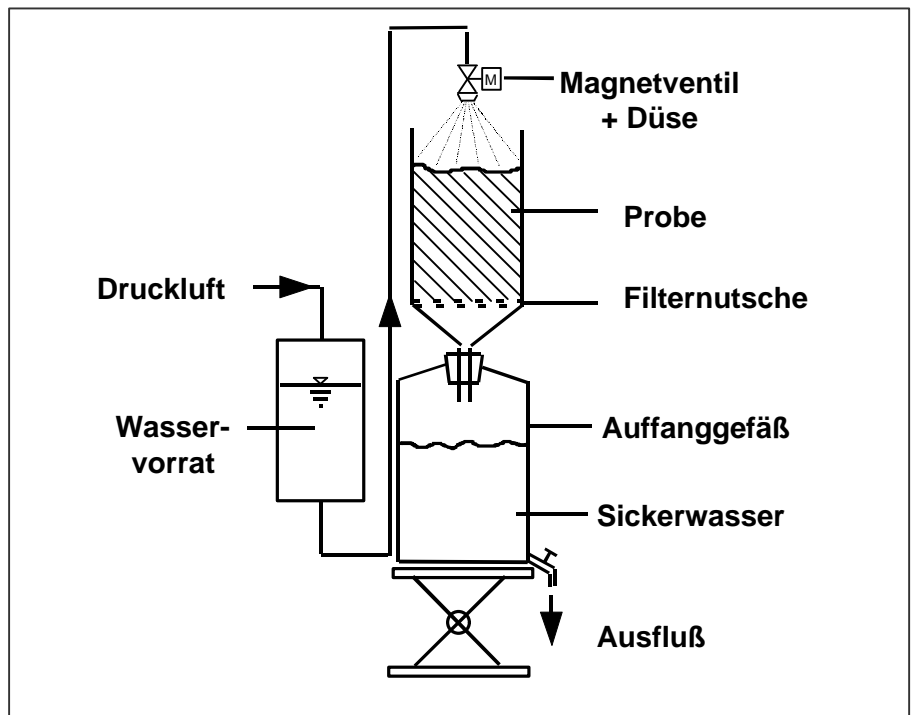


Bild 1: Schematische Darstellung des Laborlysimeters

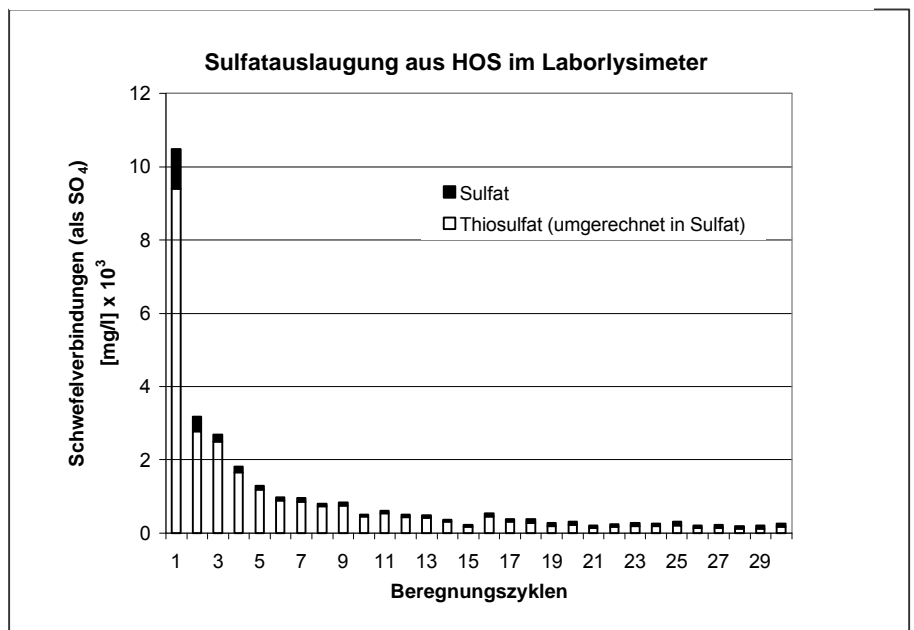


Bild 2: Konzentrationen in den Sickerwässern der Laborlysimeter

geringere Konzentrationen auftreten. Im weiteren Versuchsablauf bleibt die Auslaugung über eine längere Periode relativ konstant. Die in engen Grenzen auftretenden Schwankungen der Auslaugung basieren auf unterschiedlichen Vorgängen. Während ein großer Teil des aufgegebenen Wassers relativ schnell durch die Schüttung sickert und dabei nur noch geringe Sulfatmengen aufnimmt, verbleibt ein Teil des Wassers in den Kornzwischenräumen und den Poren der Schlackenkörner. In einer nachfolgenden Trockenperiode rei-

chert sich dieses Porenwasser mit Sulfaten an. Durch diese Anreicherung treten lokale Gleichgewichtszustände zwischen gelösten und an den Kornoberflächen gebundenen Schwefelverbindungen auf, die die Diffusionsgeschwindigkeit des Schwefels im Feststoff beeinflussen. Diese Gleichgewichtsreaktionen sind abhängig von äußeren Einflüssen, wie zum Beispiel der Temperatur, den Sickerwegen des aufgegebenen Wassers und den Trockenzeiten. Da diese nicht vollständig konstant gehalten werden können, ergeben sich unter-

schiedliche Konzentrationen in den Porenwässern, die bei erneuter Beaufschlagung der Schüttung mit Wasser ausgespült werden.

Die Konzentrationen in den Sickerwässern unterscheiden sich jedoch nur in engen Grenzen, so daß die Systematik einer Abklingkurve fortbesteht.

Die Auslaugung im Laborlysimeter zeigt, daß sich die Gesamtschwefelfracht in den Sickerwässern trotz der scharfen Versuchsbedingungen ausschließlich aus Thiosulfat und Sulfat zusammensetzt. Unter Praxisbedingungen wird das Thiosulfat schnell zum stabilen Sulfat aufoxydiert. Diesem Umstand tragen die neuesten Regelwerke für Hochofenschlacken Rechnung, indem in Zukunft die "Gesamtsulfateluotion" (Summe aus Sulfat- und Thiosulfatschwefel, berechnet als Sulfat - SO₄) als effektive Sulfatauslaugung zur Beurteilung der Umweltverträglichkeit herangezogen wird [2].

Die im Falle der Simulation des heute kaum noch angewandten offenen Wegebaus festgestellte erhöhte Anfangskonzentration wurde im Regelwerk des Verkehrswegebau bereits berücksichtigt. Für diesen Fall sind nur noch Schichtdicken von 25 cm HOS zulässig, um die Sulfatfracht zu beschränken [3]. Gleichzeitig wurde der zulässige Grenzwert auf 300 mg/l festgelegt. Für diesen Anwendungsfall kommen somit nur solche Hochofenstückschlacken in Betracht, die niedrigere Auslaugekonzentrationen aufweisen. Für die heutigen Hauptanwendungsgebiete von Hochofenstückschlacken unter dichten Decken, wie zum Beispiel Asphalt oder Beton, oder in Asphalttrag-schichten wurde unter Berücksichtigung der zulässigen Grundwasserabstände und der Vermeidung von Staunässe der Grenzwert auf 800 mg/l festgesetzt. In diesen Fällen ist damit eine Berührung mit Oberflächen- und Grundwasser in der Regel ausgeschlossen. Eine Elution von Schwefelverbindungen kann nicht stattfinden.

Durch das Umsetzen der Ergebnisse in den aktuellen Regelwerken wird auch weiterhin sichergestellt, daß der Einsatz von Hochofenschlacken im Straßen- und Wegebau dem Vorsorgegrundsatz zum Schutz der Ökosphären genügt.

Literatur

- [1] Merkblatt über die Verwendung von Eisenhüttenschlacken im Straßenbau. Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen, Köln
- [2] Technische Lieferbedingungen für Mineralstoffe im Straßenbau - TL Min-StB. Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen, Köln
- [3] Richtlinien für die umweltverträgliche Anwendung von industriellen Nebenprodukten und Recycling-Baustoffen im Straßenbau - RuA-StB. Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen, Köln

Untersuchungen zum Langzeit-Auslaugeverhalten von Mineralstoffgemischen aus güteüberwachten industriellen Nebenprodukten und Recycling-Baustoffen

Dr.-Ing. R. Bialucha und Dr. rer. nat. N. Balcázar

Industrielle Nebenprodukte und Recycling-Baustoffe, die im Straßenbau verwendet werden, unterliegen seit langem einer regelmäßigen Untersuchung ihrer wasserwirtschaftlichen Verträglichkeit im Rahmen der Güteüberwachung. Diese Überwachung bezieht sich bisher ausschließlich auf die "reinen" Mineralstoffe. Es kann allerdings sinnvoll sein, eine Mischung mehrerer Mineralstoffe herzustellen, um die technologischen Eigenschaften des fertigen Gemischs zu verbessern, zum Beispiel in Hinblick auf die Verdichtbarkeit oder die Standfestigkeit. Weiterhin kann durch die Zugabe des latent hydraulischen Hütten-sands erreicht werden, daß eine Erhärtung des jeweiligen Gemischs eintritt und damit die Tragfähigkeit weiter verbessert wird.

Im Rahmen früherer Untersuchungen wurde untersucht, ob und ggf. welche gegenseitige Beeinflussung der einzelnen Mineralstoffkomponenten eines Gemischs stattfindet, die sich auf das Auslaugeverhalten auswirkt. Darüber hinaus wurde untersucht, wie sich ein Erhärtungsvorgang bei Mineralstoffgemischen auf die Auslaugbarkeit auswirkt. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurde bereits ausführlich berichtet [1] [2]. Wesentliche Aussagen der Versuche waren, daß in Hinblick auf anor-

ganische Verbindungen keine nachteilige Veränderung bei den Eluatkonzentrationen zu erwarten ist, wenn verschiedene industrielle Nebenprodukte/Recycling-Baustoffe miteinander gemischt werden. Die Eluatkonzentrationen der Gemische setzen sich im wesentlichen additiv aus den eluierten Anteilen der Komponenten zusammen. Die zu erwartenden Eluatkonzentrationen eines Gemischs können demnach aus den Eluatkonzentrationen der Mischungskomponenten mit relativ guter Genauigkeit abgeschätzt werden. Weiterhin wurde festgestellt, daß bei den Gemischen mit Hütten-sand bereits nach 3monatiger Feuchtlagerung eine deutliche Verfestigung eintritt, die zu einer Verringerung der Auslaugeraten führt.

Bei der Fortführung dieser Untersuchungen wurde an den gleichen industriellen Nebenprodukten und Recycling-Baustoffen bzw. den aus diesen Mineralstoffen hergestellten Gemischen das Langzeit-Auslaugeverhalten untersucht. Hierzu wurden zwei Auslaugeverfahren ausgewählt, die bereits in den Niederlanden genormt sind und wahrscheinlich in Kürze auch in der Europäischen Normung verankert werden. Es handelt sich um eine gesättigte Perkolation [3], die für die Untersuchung von ungebunde-

nem stückigen Material geeignet ist, sowie um den 64-Tage-Standtest [4] gekoppelt mit dem Availability-Test [5], der für die Auslaugung von monolithischen oder gebundenen Proben entwickelt wurde.

Mit Hilfe der gesättigten Perkolation wurden sowohl die Ausgangsstoffe Hochofenstückschlacke (HOS), Hütten-sand (HS), LD-Schlacke (LDS), Elektroofenschlacke (EOS), Recycling-Baustoff (RCL), Hausmüllverbrennungsasche (HMVA) und Waschberge (WB) als auch Mischungen aus diesen Mineralstoffen untersucht. Ein wichtiges Ziel der früheren Arbeit war die Beantwortung der Frage, ob sich verschiedene Mineralstoffe in einem Gemisch gegenseitig in ihrem Auslaugeverhalten beeinflussen. Überprüft wurde dies, indem die in Trogeluaten der Mineralstoffgemische gemessenen Konzentrationen mit denjenigen verglichen wurden, die aus den Trogeluaten der Ausgangsstoffe entsprechend ihres mengenmäßigen Anteils an der Mischung berechnet wurden. Ein solcher Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Werten wurde auch für die Versuche mit der gesättigten Perkolation angestellt. Von einigen Ausnahmen abgesehen, kann auch bei diesem Verfahren eine gute Übereinstimmung zwischen den

gemessenen und den berechneten Werten festgestellt werden.

Für die Untersuchung der Langzeit-Auslaugbarkeit verfestigter Proben wurden sieben Mineralstoffgemische mit jeweils 20 M.-% Hüttensand zur Beschleunigung der Selbsterhärtung ausgewählt, von denen Proctorkörper hergestellt wurden (Tabelle 1). Diese wurden nach 3- bzw. 12monatiger Feuchtlagerung dem niederländischen 64-Tage-Standtest und dem Availability-Test unterzogen. Mit Hilfe dieser beiden Verfahren ist es möglich, den Auslaugemechanismus gebundener oder verfestigter Proben zu bestimmen. Teil dieses Verfahrens ist die sogenannte "Availability", das heißt die maximale Verfügbarkeit der Komponenten des zu untersuchenden Materials unter extremen Bedingungen. Sie wird anstelle des Feststoffgehalts verwendet, da angenommen wird, daß die meisten Elemente auch nach sehr langer Zeit nicht vollständig auslaugbar sind und der Feststoffgehalt daher unrealistisch hoch ist.

Bei leicht löslichen Bestandteilen ist zu erwarten, daß beim 64-Tage-Standtest bereits ein Großteil dieser maximal verfügbaren Konzentrationen ausgelaugt wird. Um zu prüfen, welcher Anteil an den Availability-Werten nach 64 Tagen ausgelaugt wird, wurden die kumulativen Frachten aus dem 64-Tage-Standtest den Frachten aus dem Availability-Test gegenübergestellt. Bei den 3monatigen Proctorkörpern wurden bei Natrium, Kalium und Gesamtschwefel nach dem 64-Tage-Standtest Anteile von > 5 % der beim Availability-Test erhaltenen Konzentrationen ausgelaugt. Ein ähnliches Bild zeigt sich bei den 12monatigen Proctorkörpern, allerdings liegen die prozentualen Anteile in der Regel noch höher (Tabelle 2). Insbesondere aus den Mischungen V 5, V 6 und V 7, die Anteile von Recycling-Baustoffen, Hausmüllverbrennungssaschen oder Waschbergen enthalten, sind nach dem 64-Tage-Standtest bei einigen Parametern bereits mehr als 10 % der im Availability-Test ermittelten Konzentrationen ausgelaugt.

Ziel des 64-Tage-Standtests ist es, unter anderem zu überprüfen, ob der Auslaugvorgang diffusionsgesteuert abläuft. Wenn dies der Fall ist, können Diffusionskoeffizienten berechnet werden. Mit Hilfe der Diffusionskoeffizienten ist es möglich, aus den Laborwerten zu berechnen, welche Auslaugeraten nach sehr langer Zeit (beispielsweise 100 Jahre oder mehr) bei Einsatz eines Materials erwartet werden

Bezeichnung	Anteil der Mineralstoffkomponenten in M.-%, Körnung 0/22 mm					
	HOS	HS	LDS	RCL	HMVA	WB
V 1	80	20				
V 2	20	20	60			
V 3	60	20	20			
V 4		20	80			
V 5		20	20	60		
V 6		20	20		60	
V 7		20	20			60

Tabelle 1: Zusammensetzung der Mineralstoffgemische mit Hüttensand für die 64-Tage- und Availability-Tests

	V 1	V 2	V 3	V 4	V 5	V 6	V 7
Al		0,04		0,47	0,30	0,40	0,11
Ba	0,10		0,07		0,05	0,19	0,02
Ca	0,12	0,13	0,15	0,06	0,29	0,58	0,12
K	10,0	5,1	6,4	9,3	12,5	22,0	3,62
Mg	0,02	0,02	0,02	0,02	0,07	0,15	0,05
Na	5,1	3,9	3,7	5,4	17,3	31,9	32,7
S _{ges.}	4,8	5,1	5,2	0,75	10,6	23,4	11,3
SO ₄	2,1	4,9	3,1	2,8	6,7	23,7	11,0

Tabelle 2: Prozentualer Anteil der nach dem 64-Tage-Test ermittelten kumulativen Auslaugeraten an den Ergebnissen des Availability-Tests (12 Monate alte Proctorkörper)

können. Die Art des Auslaugemechanismus wurde im Rahmen des Forschungsvorhabens für jeden einzelnen Parameter der sieben untersuchten Proctorkörper bestimmt. Dabei wurde gemäß Norm [4] unterschieden zwischen oberflächlichem wash-off-Effekt, Auflösung, Erschöpfung und Diffusion. Der Nachweis der Diffusion ist bevorzugt an sogenannten "inerten" Komponenten durchzuführen, wozu beispielsweise Natrium, Kalium, Chlorid und Brom zählen. Als "inert" wird eine Komponente bezeichnet, wenn sie, bezogen auf ihre chemischen Eigenschaften, keine Reaktion mit der Materialmatrix zeigt. Wenn für mindestens zwei Komponenten eine diffusionskontrollierte Auslaugung nachgewiesen werden kann, wird angenommen, daß auch die übrigen Komponenten diffusionskontrolliert auslaugen.

Bei den 3monatigen Proctorkörpern wurde für alle Mischungen für mindestens zwei Parameter ein diffusionsgesteuerter Auslaugemechanismus nachgewiesen, wobei dieser Nachweis am häufigsten für die Alkalien Kalium und Natrium gelang. Bei den

12monatigen Proctorkörpern wurde für eine noch größere Elementzahl eine Diffusion nachgewiesen, wobei neben den Alkalien auch die Erdalkalien Calcium und Magnesium sowie Gesamtschwefel zur Beurteilung herangezogen werden können (Tabelle 3).

Zusammenfassend kann folgendes festgestellt werden:

- Eine gegenseitige Beeinflussung verschiedener industrieller Nebenprodukte/Recycling-Baustoffe im Gemisch ist weder mit Kurzzeit- noch mit Langzeit-Auslaugungsverfahren nachweisbar. Die zu erwartenden Eluatkonzentrationen eines Gemischs können demnach aus den Eluatkonzentrationen der Mischungskomponenten mit relativ guter Genauigkeit abgeschätzt werden.
- Mineralstoffgemische mit 20 M.-% Hüttensand zeigen bereits nach 3monatiger Feuchtlagerung eine deutliche Verfestigung, die eine Verringerung der Auslaugeraten zur Folge hat.

- Proctorkörper, die aus selbsterhärtenden Mineralstoffgemischen mit Hüttensand hergestellt werden, zeigen ein diffusionsgesteuertes Auslageverhalten. Da Diffusionsprozesse äußerst langsam ablaufen, bedeutet dies sehr geringe Auslageraten für verfestigte Mineralstoffgemische.
- Die hier angewandten Langzeit-Auslageverfahren führen tendenziell zu den gleichen Aussagen wie die Kurzzeit-Verfahren. Somit sind die Kurzzeit-Auslageverfahren ausreichend, um die wasserwirtschaftliche Verträglichkeit eines Mineralstoffs bzw. Mineralstoffgemischs zu überprüfen.

	V 1	V 2	V 3	V 4	V 5	V 6	V 7
Al	< B	-	< B	-	-	-	-
Ba	+	< B	-	< B	-	-	-
Ca	+	+	-	+	+	+	+
K	+	+	+	-	+	+	-
Mg	+	+	-	-	+	-	-
Na	+	+	+	+	+	+	+
S _{ges.}	+	+	+	-	+	+	-
SO ₄	-	+	+	-	-	-	-

- = keine Diffusion nachweisbar
 + = Diffusion nachweisbar
 < B = unter Bestimmungsgrenze

Die vorgestellten Untersuchungen wurden im Rahmen des AiF-Forschungsvorhabens Nr. 12104 N/1 aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e. V. gefördert. Dafür sei an dieser Stelle ausdrücklich gedankt.

Literatur

[1] Bialucha, R., P. Gunkel: Auslageuntersuchungen von Mineralstoffgemischen. Report des Forschungsinstituts der FEhS 4 (1997) Nr. 2, S. 8/10

Tabelle 3: Prozentualer Anteil der nach dem 64-Tage-Test ermittelten kumulativen Auslageraten an den Ergebnissen des Availability-Tests (12 Monate alte Proctorkörper)

[2] Gunkel, P., R. Bialucha, N. Balcázar: Zur wasserwirtschaftlichen Verträglichkeit von Mineralstoffgemischen. Report des Forschungsinstituts der FEhS 5 (1998) Nr. 1, S. 14/16

[3] NEN 7343: Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials. Leaching tests. Determination of the leaching of inorganic components from granular materials with the column test. Nederlandse Norm, 1995

[4] NEN 7345: Leaching characteristics of building and solid waste materials. Leaching tests. Determination of the leaching behaviour of inorganic components from shaped building materials, monolithic and stabilised waste materials. Nederlandse Norm, 1995

[5] NEN 7341: Leaching characteristics of building and solid waste materials. Leaching tests. Determination of the availability of inorganic components for leaching. Nederlandse Norm, 1995

Kalibration des Quecksilberdruckporosimeters

H. Witzer

In der FEhS werden Hg-Intrusionsmessungen seit etwa 30 Jahren vorwiegend an mineralischen Baustoffen, wie Beton, Zementmörtel, Zementstein, Gips, Schlacken, und an keramischen Materialien nach DIN 66133 [1] durchgeführt. Gegenwärtig wird mit dem Porosimeter 4000 der Firma Carlo Erba bereits die dritte Gerätegeneration eingesetzt. Mit diesem Gerät werden die Volumenanteile der Poren mit Radien von 1,85-60000 nm gemessen. Die Porosität kann mit einer geringen Wiederholstreuung [2] [3] bestimmt werden, wie ein Ringversuch an Zementmörtel und Beton gezeigt hat. Voraussetzung ist allerdings, daß Einflußgrößen, wie Vorbehandlung, Trocknung, Materialgeometrie, Einwaage und die Kalibration des Meßgeräts, vor allem im Hinblick auf Langzeituntersuchungen, genau festgelegt und eingehalten werden. Das Porosimeter ist vom Hersteller kalibriert.

Um sicherzustellen, daß sich die Kalibration des Porosimeters nicht verändert, ist es erforderlich, das verfüllte Volumen in Abhängigkeit vom Druck in regelmäßigen Zeitabständen zu überprüfen. Dazu ist eine Referenzprobe notwendig, die folgende Anforderungen erfüllt:

- Die Referenzprobe soll aus möglichst homogenem Probenmaterial bestehen, welches für die Materialklasse repräsentativ ist.
- Das Material muß lagerbeständig und zeitlich stabil sein.
- Die Porenstruktur des Materials darf sich nicht verändern, da sonst keine Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit der Meßwerte, insbesondere bei Langzeituntersuchungen, gewährleistet ist.

Da für die Hg-Druckporosimetrie keine Referenzmaterialien mit definierter Porenverteilung erhältlich sind, wurde bei der FEhS eine interne Referenzprobe hergestellt, mit der die Konstanz der Gerätekalibration überprüft werden kann, um eventuelle Abweichungen rechtzeitig zu beheben.

Als Probenmaterial für die interne Referenzprobe wurden Mörtelprismen nach DIN EN 196 [4] unter Verwendung der Zemente CEM III/A 32,5 und CEM I 32,5 R gewählt.

Die für einen Prismensatz (5 Formen mit je 3 Prismen 40 x 40 x 160 mm) notwendige Mörtelmenge wurde jeweils in einer einzigen Mischung aus den Zementen CEM III/A und CEM I und Normensand (Größtkorn 2 mm) mit einem w/z-Wert = 0,5 hergestellt. Die 28 Tage Druckfestig-

keit des Mörtels betrug bei Verwendung des Zements CEM III/A 46,3 N/mm² bzw. beim CEM I 53,6 N/mm², die Biegezugfestigkeit lag bei 7,7 bzw. 8,4 N/mm². Die Prismen wurden 18 Monate unter Wasser gelagert, um eine nahezu vollständige Hydratation des Mörtels zu gewährleisten und zu verhindern, daß sich bei der nachfolgenden Lagerung Veränderungen durch die Bildung von Reaktionsprodukten einstellen. Anschließend wurden die Proben etwa einen Monat bei 105 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet und danach sorgfältig präpariert. Zunächst wurde vom jeweiligen Mörtelprisma von den Stirnseiten eine ca. 10 mm dicke Scheibe mit einer Diamantsäge abgeschnitten und verworfen. Das verbleibende Prisma wurde in Scheiben von 40 x 40 x 7,5 mm geschnitten, die wiederum in vier kleine Prüfkörper mit den Abmessungen von 40 x 7,5 x 7,5 mm zersägt wurden. Zum Sägen der Prismen wurde Isopropanol verwendet, um eine Nachhydratation auszuschließen. Ein Mörtelprisma ergibt ca. 50 Prüfkörper für Kontrollmessungen. Die Prüfkörper wurden mit Isopropanol gesäubert und anschließend im Trockenschrank bei 105 °C gelagert, wobei nach etwa einer Woche Gewichtskonstanz erreicht war. Die so gewonnenen Referenzprüfkörper werden bis zur Messung im Porosimeter im Trockenschrank bei 105°C aufbewahrt. Die Prüfkörper können nur einmal für die Porositätsmessung eingesetzt werden.

In bestimmten Zeitabständen wird an den Prüfkörpern die Porosität gemessen und die Porengrößenverteilung bestimmt, um die Kalibrierung des Porosimeters zu überprüfen. Für eine Porositätsmessung werden jeweils ein Prüfkörper vom äußeren und inneren Bereich eines Prismas eingesetzt, um eine repräsentative Durchschnittsprobe zu gewährleisten. Im Hinblick auf das Meßgefäß (Dilatometer, rund 15 cm³ Volumen) und auf das maximal meßbare Intrusionsvolumen ist eine relativ große Einwaage von > 10 g (= 2 Prüfkörper) erforderlich, damit das Verhältnis vom gesamten zum ausgenutzten Meßbereich günstig ist. Gemessen werden das Porenvolumen in Abhängigkeit vom Porenradius und die Rohdichte, mit deren Hilfe die Porosität in Vol.-% im Mörtel errechnet wird.

Im folgenden sind die Ergebnisse der im Verlauf von vier Jahren durchgeführten Kontrollmessungen an den Referenzproben zusammengestellt.

Porenradien nm	Anteil Poren in Vol.-%			
	Mörtel mit CEM III/A		Mörtel mit CEM I	
	Mittelwert	Wiederholstreuung	Mittelwert	Wiederholstreuung
> 1,85	11,40	0,209	14,31	0,166
> 3,7	9,74	0,158	14,05	0,179
> 7,5	9,01	0,142	13,72	0,187
> 10	8,73	0,140	13,52	0,189
> 30	6,57	0,122	11,19	0,185
> 100	2,34	0,186	4,47	0,253
> 300	0,95	0,168	0,69	0,118
> 1000	0,40	0,076	0,38	0,104
> 3000	0,23	0,061	0,22	0,071
> 7500	0,13	0,059	0,13	0,056

Tabelle 1: Mittelwerte der Poren (kumulativ) sowie Wiederholstreuungen beim Mörtel aus CEM III/A 32,5 und CEM I 32,5 R

Porenradienbereich nm	Anteil Poren in Vol.-%			
	Mörtel mit CEM III/A		Mörtel mit CEM I	
	Mittelwert	Wiederholstreuung	Mittelwert	Wiederholstreuung
1,85-3,7	1,66	0,148	0,27	0,098
3,7-7,5	0,73	0,054	0,33	0,023
7,5-10	0,28	0,028	0,21	0,020
10-30	2,16	0,069	2,33	0,077
30-100	4,23	0,128	6,72	0,212
100-300	1,39	0,084	3,78	0,185
300-1000	0,55	0,133	0,31	0,055
1000-3000	0,16	0,023	0,15	0,069
3000-7500	0,10	0,041	0,09	0,035
> 7500	0,13	0,059	0,13	0,057

Tabelle 2: Mittelwerte der Poren (Porenverteilung) sowie Wiederholstreuungen beim Mörtel aus CEM III/A 32,5 und CEM I 32,5 R

Die Mittelwerte der Porenvolumen sowie die Wiederholstreuungen für die aus den Zementen CEM III/A und CEM I hergestellten Mörtel sind für die einzelnen Meßgrößen in den Tabellen 1 und 2 enthalten. Aus den Bildern 1 und 2 sind die kumulativen Porenvolumen sowie die Wiederholstreuungen im gesamten Meßbereich der Einzelmessungen der Mörtel in Abhängigkeit vom Porenradius ersichtlich.

Die zu den einzelnen Zeitpunkten gemessenen Porenvolumen stimmen sowohl beim

Mörtel aus CEM III/A als auch beim Mörtel aus CEM I gut überein. Es werden nur geringe Wiederholstreuungen festgestellt. Das höchste Porenvolumen wird bei den Mörteln im Porenradienbereich 30-100 nm gemessen. Beim Mörtel aus dem Zement CEM III/A liegt der Mittelwert für diesen Bereich bei 4,23 Vol.-% mit einer geringen Wiederholstreuung von 0,128 Vol.-%. Beim Mörtel aus CEM I wird für diesen Bereich ein Mittelwert von 6,72 Vol.-% mit einer geringen Wiederholstreuung von 0,212 Vol.-% ermittelt.

Die Untersuchungen haben ergeben, daß bei den Prüfkörpern aus den mit CEM III/A und CEM I hergestellten Mörteln gut reproduzierbare Porenvolumen gemessen werden. Dies zeigt, daß sich die Kalibration des Porosimeters über den langen Zeitraum von rund vier Jahren nicht verändert hat.

Die unter den genannten Bedingungen hergestellten und behandelten Mörtelprismen sind für die Überprüfung der Kalibration und Kontrolle des Meßgerätes geeignet und werden als internes Referenzmaterial bei der FEhS für die regelmäßige Kontrolle der Kalibration des Meßgerätes eingesetzt.

Literatur

- [1] DIN 66133: Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion, Juni 1993
- [2] Witzer, H., E. Lang: Ringversuch zur Hg-Porosimetrie an Zementmörtel. Report des Forschungsinstituts der FEhS 6 (1999) Nr. 2, S. 12 ff
- [3] Rübner, K., F. Jakobs, Th. Fritz: Ringversuch zur Quecksilberporosimetrie an Zementmörtel. Fachtagung Quecksilberporosimetrie an Baustoffen, 30.03.2000, Berlin, S.1 ff
- [4] DIN EN 196-1: Prüfverfahren für Zement Teil 1: Bestimmung der Festigkeit, Mai 1995

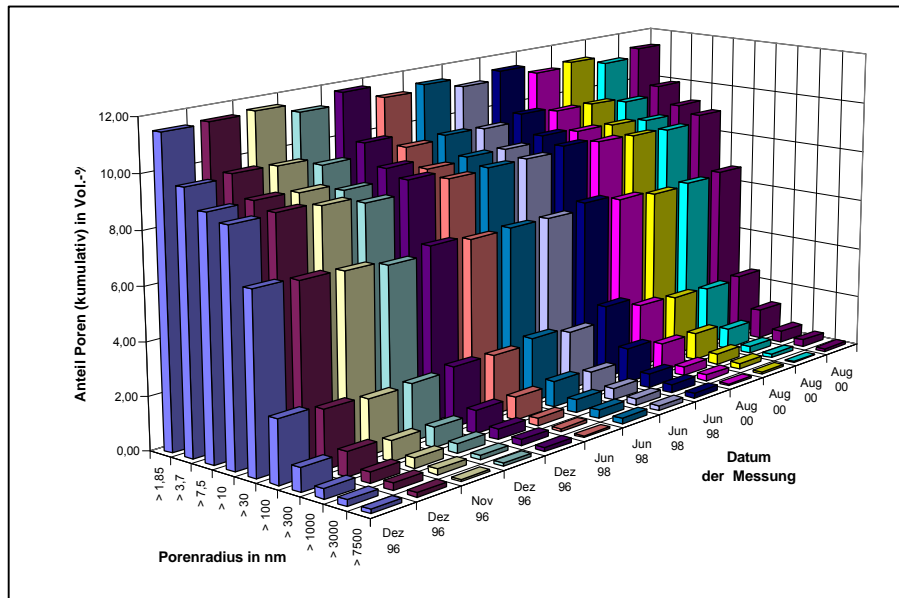


Bild 1: Hg-Porosität kumulativ beim Mörtel aus CEM III/A 32,5

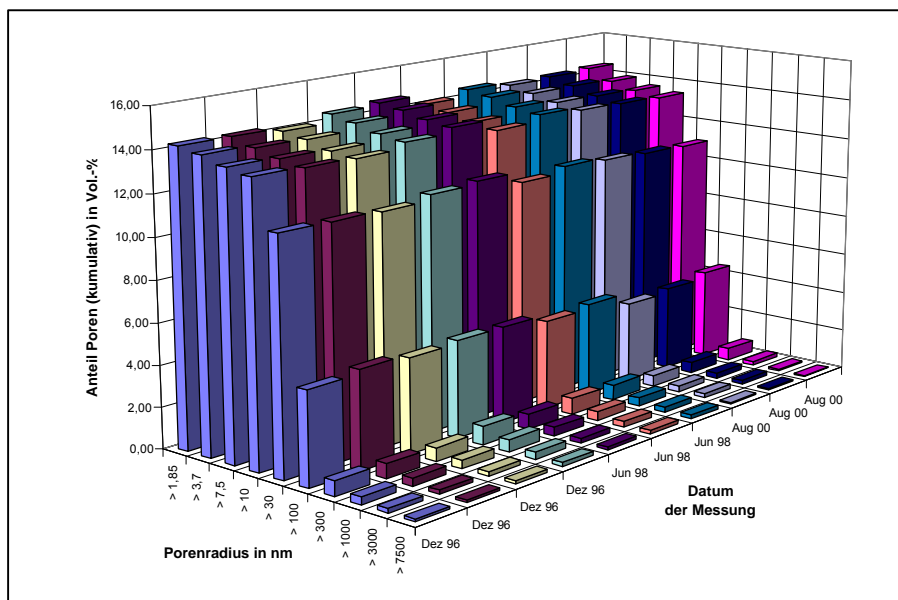


Bild 2: Hg-Porosität kumulativ beim Mörtel aus CEM I 32,5 R

Statistik zur Erzeugung und Nutzung von Eisenhüttenschlacken

Dr.-Ing. Th. Merkel

Wie in den vergangenen Jahren hat auch für das Jahr 2000 der Fachverband Eisenhüttenschlacken e.V. wieder die Daten zur Erzeugung und Nutzung von Hochofen- und Stahlwerksschlacken statistisch ausgewertet. In den nachstehenden Tabellen sind die wichtigsten Daten zusammengestellt.

Der Vergleich zum Vorjahr [1] zeigt, daß der Trend zur Steigerung der Erzeugung von Hüttensand weiterhin anhält. Im Jahr 2000 wurden insgesamt 5,18 Mio. t Hütten-

sand hergestellt. Der Bau weiterer Granulationsanlagen ist geplant. Der Einsatz von kristalliner Hochofenstüchschlacke, insbesondere für Tragschichten im Straßenbau, wird daher in den kommenden Jahren weiter zurückgehen.

Hinsichtlich der Erzeugung und Nutzung von Stahlwerksschlacken zeigt der Vergleich mit dem Vorjahr [1], daß der Anteil an Stahlwerksschlacken, welche im Bauwesen, zum Beispiel für den Straßen- und

Wasserbau, eingesetzt werden, mit 3,65 Mio. t annähernd gleichgeblieben ist. Daneben hat die Menge, welche für die metallurgische Kreislaufführung im Werk eingesetzt wird, zugenommen und der Einsatz als Düngemittel geringfügig auf 0,28 Mio. t abgenommen. Insgesamt sind aber im Vergleich zum Vorjahr die Mengen der auf den wichtigsten Absatzgebieten verwendeten Stahlwerksschlacken mit 4,96 Mio. t praktisch unverändert geblieben. Aufgrund der im Vergleich zum Vorjahr um

0,2 Mio. t gestiegenen Gesamterzeugung erhöhte sich zwangsläufig die auf Deponien abgelagerte Menge von 0,64 auf 0,72 Mio. t, obwohl 0,13 Mio. t im Jahr 2000 zusätzlich in Zwischenlager genommen wurden. Diese Steigerung der deponierten Schlackenmenge ist seit 1996 mit der Einführung des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes [2] zu erkennen. Es werden daher zur Zeit Untersuchungen in den Werken durchgeführt, ob ein unmittelbarer Zusammenhang besteht, zumal seit dieser Zeit eine deutliche Verunsicherung bei allen Auftragnehmern aufgrund der nicht geklärten Abgrenzung zwischen Produkt und Abfällen zu erkennen ist.

Literatur

- [1] Merkel, Th.: Erzeugung und Nutzung von Eisenhüttenschlacken 1999. Report des Forschungsinstituts der FEhS 7 (2000) Nr. 1, S. 6
- 2] Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz - KrW-/AbfG) vom 27. Sep. 1994, BGBl. I, S. 2705 ff

Erzeugung und Nutzung von Hochofenschlacken 2000

Erzeugung	Mio. t
Schlacke aus Stahlroheisenerzeugung	7,46
Schlacke aus sonstiger Roheisenerzeugung	0,07
Gesamterzeugung	7,53
Lagerabbau	0,10
Summe	7,63

Nutzung	Mio. t
Rohschlacke	0,03
HOS-B (Lieferkörnungen)	0,23
HOS-B (Mineralstoffgemische)	1,93
HOS-C	0,15
HOS-D	< 0,01
Hüttenkalk	0,04
Hüttsand für Zement	5,07
Hüttsand für Sonstiges	0,11
Eigenverbrauch der Werke	0,07
Summe	7,63

Erzeugung und Nutzung von Stahlwerksschlacken 2000

Erzeugung	Mio. t
Schlacke aus Oxygenstahlerzeugung	3,50
Schlacke aus Elektrostahlerzeugung	1,67
Schlacke aus Sonderverfahren	0,64
Summe	5,81

Nutzung	Mio. t
Metallurgische Kreislaufführung	0,78
Düngemittel	0,28
Baustoffe (Straßenbau, Erdbau, Wasserbau etc.)	3,65
Sonstiges	0,25
Zwischenlager	0,13
Deponie	0,72
Summe	5,81

Gütegemeinschaft Metallhüttenschlacken gegründet

Am 1. Oktober 2001 haben sich zehn Erzeuger und Aufbereiter von Metallhüttenschlacken mit Wirkung vom 1. Juli 2001 zu einer Gütegemeinschaft unter dem Dach des RAL zusammengeschlossen. Bei diesen Werken werden Schlacken aus der Blei-, Kupfer-, Nickel- und Zinkproduktion sowie Wälzschlacken aus der Gewinnung von Zinkoxid hergestellt, aus denen durch unterschiedliche Abkühlungsbedingungen Stückschlacken und Granulate gewonnen werden. Die Stückschlacken werden bisher im wesentlichen im Wasserbau, zum Teil auch im Straßen- und Wegebau eingesetzt; die Granulate finden Absatz als Strahlmittel sowie ebenfalls im Straßen- und Wegebau.

Ziel der Gütegemeinschaft ist es, die Qualität der aus den Schlacken hergestellten Mineralstoffe dauerhaft zu sichern. Zu diesem Zweck werden in Zusammenarbeit mit dem RAL und den für die Anwendung relevanten Fach- und Verkehrskreisen Güte- und Prüfbestimmungen entwickelt, in denen für die verschiedenen Einsatzgebiete Anforderungen hinsichtlich der technischen Eigenschaften und der umweltrelevanten Merkmale festgelegt werden.

NRW-Erlasse veröffentlicht

Die 1991 erstmalig eingeführten NRW-Erlasse zur Güteüberwachung und zum Einsatz von mineralischen Stoffen aus industriellen Prozessen im Straßen- und Erdbau wurden in den vergangenen Jahren in Zusammenarbeit mit dem Ministerium für Umwelt, Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz, dem Ministerium für Wirtschaft und Mittelstand, Energie und Verkehr und den betroffenen Industrieverbänden überarbeitet. Die Erlasse untergliedern sich in die folgenden Abschnitte:

- Anforderungen an den Einsatz von mineralischen Stoffen aus industriellen Prozessen
- Anforderungen an die Güteüberwachung und den Einsatz von Hausmüllverbrennungssaschen
- Anforderungen an den Einsatz von mineralischen Stoffen aus Bautätigkeiten (Recycling-Baustoffe)
- Güteüberwachung von mineralischen Stoffen

Die Einführung der Erlasse erfolgt durch Veröffentlichung im Ministerialblatt für das Land Nordrhein-Westfalen ab November 2001. Die Erlasse können über die FEhS bezogen werden.