

**FEhS – INSTITUT
FÜR BAUSTOFF-FORSCHUNG 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 2012

ISSN 0948-4795

19. Jahrgang Nr. 2

Der Report des FEhS-Instituts berichtet traditionell über aktuelle Entwicklungen in Bezug auf Normung, Gesetzesinitiativen und aktuelle Forschungsarbeiten. Im Jahr 2012 haben wir uns hinsichtlich dieser Themenstellungen mit den Aktivitäten des CEN/TC 154 "Gesteinskörnungen" und insbesondere der Ersatzbaustoffverordnung und der Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen intensiv gewidmet. Beide Verordnungen sind unseres Erachtens noch in vielen Punkten zu überarbeiten, weil sie ungerechtfertigt Verschärfungen in Bezug auf die Verwendung und Lagerung von Eisenhüttenschlacken mit sich bringen.

Die Forschungsaktivitäten sind zurzeit u. a. auf die Behandlung von Schlacken im flüssigen Zustand gerichtet, auch mit der Zielsetzung, eine Wärmerückgewinnung zu erreichen. Dieses sehr ehrgeizige Ziel wollen wir innerhalb der nächsten vier Jahre gemeinsam mit Mitgliedswerken und weiteren Fachfirmen in die Tat umsetzen.

Wir möchten uns deshalb bei allen sehr herzlich bedanken, die mit uns in diesem Jahr zusammengearbeitet und unsere Arbeit unterstützt und gefördert haben.

**Wir wünschen Ihnen und Ihren Angehörigen ein frohes Weihnachtsfest
sowie Gesundheit, Glück und Erfolg im Jahr 2013**



Vorstände, Geschäftsführungen und Mitarbeiter des FEhS – Instituts für Baustoff-Forschung e.V., des Fachverbands Eisenhüttenschlacken e.V. und der Arbeitsgemeinschaft Hüttenkalk e.V.

Inhalt	Seite
Ressourceneffiziente Herstellung von Dünger aus Stahlwerksschlacke und P ₂ O ₅ -haltigen Reststoffen P. Drissen	1
CEM X Zemente – Optimierte Zemente mit Hüttensand, Steinkohlenflugasche und Klinker V. Feldrappe, A. Ehrenberg	4
Hochofenzementbeton und Frostwiderstand – Positive Erfahrungen erneut bestätigt A. Ehrenberg	8
Entphosphorung von Abwässern mit Stahlwerksschlacken P. Drissen	10

Ressourceneffiziente Herstellung von Dünger aus Stahlwerksschlacke und P₂O₅-haltigen Reststoffen

Dr.-Ing. P. Drissen

Einleitung

Phosphor ist von essentieller Bedeutung für das Pflanzenwachstum und daher Hauptbestandteil vieler Pflanzendünger. Allerdings wird Phosphor heute, ähnlich wie fossile Brennstoffe, als Mangelressource eingestuft. Die weltweit abbauwürdigen Phosphatreserven wurden 2005 auf 16,9 Milliarden Tonnen geschätzt, wobei maximal 40 \$ Abbaukosten pro Tonne Phosphaterz zugrunde gelegt wurden [1]. Unter wirtschaft-

lichen Rahmenbedingungen wird die Zeitspanne der weltweit verfügbaren Phosphatreserven auf circa 120 Jahre geschätzt [2]. Hinsichtlich der Nutzung natürlicher Phosphate als Phosphatdünger ergeben sich aber zumindest in Europa weitere Einschränkungen durch Anforderungen zum Schutz von Umwelt, Grundwasser und Verbrauchern. In der Überarbeitung des Europäischen Düngemittelrechts im Rahmen des "New Approach" wird beispielsweise eine Begrenzung des Gehalts an Cadmium auf

60 mg/kg P₂O₅ für Phosphatdünger mit mehr als 5 M.-% P₂O₅ diskutiert [3]. Ein Großteil der abbauwürdigen Phosphatvorkommen sind jedoch sedimentäre Lagerstätten, die ähnliche oder höhere Gehalte an Cadmium aufweisen und damit als Düngemittelrohstoff ausscheiden. Insofern ist die prognostizierte Zeitspanne von 120 Jahren eher zu weit gefasst und eine baldige Verknappung des Rohstoffs Phosphor für Düngezwecke zu erwarten. Hinzu kommt, dass mit wachsender Weltbevölkerung eine

steigende Nachfrage nach phosphathaltigem Dünger für die Erzeugung landwirtschaftlicher Erzeugnisse zu erwarten ist. Beide Entwicklungen werden sich in einer entsprechend rasch steigenden Preisentwicklung widerspiegeln, sofern nicht neue geeignete Lagerstätten entdeckt und/oder Technologien zur Aufbereitung bislang nicht genutzter Phosphatträger entwickelt werden.

Ziel einer aktuellen Forschungsarbeit ist es, durch die Kombination von LD-Schlacke mit sekundären Phosphatträgern einen Kalk-Phosphat-Dünger zu entwickeln, der die bewährten Düngereigenschaften des heute nicht mehr verfügbaren Thomasphosphats besitzt. Die Forschungsarbeiten werden im Rahmen eines vom BMBF geförderten Projekts vom FEHS-Institut gemeinsam mit der Arbeitsgemeinschaft Hüttenkalk e.V., der Salzgitter Flachstahl GmbH, der Erich Friedrich Hüttenervice GmbH und der Reterra Service GmbH durchgeführt [4].

Phosphatträger

Mit dem Thomasphosphat stand der Landwirtschaft viele Jahre ein bewährter Phosphatdünger aus Schlacken der Stahlerzeugung zur Verfügung. Thomasphosphat wurde in den 60er Jahren in Mengen bis zu 3 Mio. t/a als Phosphatdünger in der Landwirtschaft genutzt. Mit steigenden Anforderungen an den Fe-Gehalt der Erze und der Erfordernis, niedrigste Phosphorgehalte im Stahl einzustellen, erfolgte zunehmend eine Umstellung auf Importerze mit niedrigen Phosphorgehalten. Damit ging die verfügbare Menge an phosphathaltigen Stahlwerksschlacken immer weiter zurück, bis Mitte der 90er Jahre kein Thomasphosphat mehr für die Landwirtschaft verfügbar war. Zwar konnte mit dem Konverterkalk feuchtkörnig ein neues Düngemittel aus Stahlwerksschlacke entwickelt werden, das in zunehmendem Maße für die Kalkversorgung der Böden in der Landwirtschaft vermarktet wird, dessen Phosphatgehalt gemäß Düngemittelrecht jedoch nicht als düngerelevante Komponente angerechnet und damit marktwirksam genutzt werden kann.

Deutschland selbst besitzt keine Phosphatlagerstätten und ist zu 100 % auf die Einfuhr von Phosphat angewiesen. Im Wirtschaftsjahr 2010/11 wurden rund 247.000 t P_2O_5 in Form von Mineraldüngern in Deutschland verkauft [5].

Aufgrund ihres Phosphatgehalts kommt somit insbesondere den alternativen Phosphatressourcen

- ◆ Klärschlamm und -asche aus der Abwasserbehandlung
- ◆ Tier- und Fleischknochenmehle bzw. -aschen

eine wachsende Bedeutung zu. Eine nachhaltige Nutzung der Ressource Phosphor aus Abwasser, Klärschlamm und weiteren Stoffen wird daher auch zunehmend von politischer Seite gefordert [6]. Die unmittelbare Verwertung thermisch nicht behandelter Materialien, wie Schlämme und Mehle, in der Landwirtschaft stößt aufgrund unerwünschter Schwermetallgehalte und vor allem organischer Inhaltsstoffe zunehmend auf Ablehnung. Zur Lösung des Mengenproblems wird die Verbrennung als thermische Verwertung zunehmend favorisiert [7]. Die thermische Behandlung führt dabei zu einer Anreicherung des P_2O_5 -Gehalts. Klärschlammaschen enthalten etwa 10 bis 25 M.-% P_2O_5 . Tiermehlaschen, insbesondere aus der Monoverbrennung, weisen teilweise Phosphatgehalte bis 35 M.-% auf. Während Klärschlammaschen insbesondere in Deutschland in größeren Mengen verfügbar sind, existieren in Europa nur noch wenige Anlagen zur Monoverbrennung von Tiermehlen.

Allerdings wird bei der Verbrennung der Phosphor in schwerlösliche Mineralphasen, wie beispielsweise Apatit, überführt [8, 9]. Einer direkten Nutzung dieser Aschen als Düngemittel steht daher die unzulängliche Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors entgegen. Diese Aschen werden deshalb zurzeit überwiegend deponiert und damit das darin enthaltene Phosphat dem Wirtschaftskreislauf entzogen. Das Phosphorrecycling-Potenzial aus Klärschlammaschen in Deutschland wird auf 140.000 t P_2O_5 /Jahr geschätzt [10]. Für eine effiziente Nutzung des Phosphats der Aschen ist es daher erforderlich, das Phosphat aufzuschließen, also in eine für die Pflanzen verfügbare Form umzuwandeln.

Aufschluss von Klärschlamm- asche mit LD-Schlacke

Der Phosphatgehalt heutiger LD-Schlacken liegt bei ca. 1,5 % P_2O_5 , das nahezu vollständig pflanzenverfügbar ist. Das mit etwa 40 bis 50 % nur bedingt pflanzenverfügbare P_2O_5 der Tiermehl- und Klärschlammaschen muss durch eine geeignete thermochemische Reaktion aus den vorliegenden Verbindungen in eine pflanzenverfügbare Form überführt werden. Hierfür bieten sich der Energieinhalt und der hohe CaO-Gehalt schmelzflüssiger LD-Schlacken an. Ziel

eines aktuellen Forschungsvorhabens ist es daher, ein Phosphatdüngemittel auf der Basis von Stahlwerksschlacken und phosphathaltigen Aschen herzustellen, das aufgrund seines P_2O_5 -Gehalts und seiner Wirksamkeit als ein Thomasphosphat der zweiten Generation vermarktet werden kann.

In Laborversuchen konnte gezeigt werden, dass Klärschlamm- oder Tiermehlaschen in LD-Schlacken gelöst werden können und der P_2O_5 -Gehalt auf die gewünschte Höhe angehoben wird. Die Zugabe sollte vorzugsweise im Temperaturbereich oberhalb 1550 °C erfolgen, da bei niedrigeren Temperaturen die Viskosität der LD-Schlacke ansteigt und ein Einmischen der Aschen erschwert wird. Das Phosphat der mit den Aschen konditionierten LD-Schlacke ist zu über 95 % zitronensäurelöslich und somit nahezu vollständig pflanzenverfügbar. Mineralisch ist dies in der Überführung des Phosphats der Aschen in Calcium-Silikat-Phosphat begründet. Bei geringeren P_2O_5 -Anreicherungen wird das Phosphat zunächst noch in die Hauptphase der LD-Schlacke, dem Dicalciumsilikat, eingebunden. Erst bei höheren P_2O_5 -gehalten bilden sich neue eigenständige Calcium-Phosphat-Silikate, unter anderem auch das für die Thomasschlacke charakteristische Silicocarnotit. Es ist daher berechtigt, von einer Umwandlung

Klärschlamm- asche + LD Schlacke
→ "Thomasphosphat"

zu sprechen, bei der ein Thomasphosphat der zweiten Generation erzeugt wird. Dieses Produkt wird nach den vorliegenden Ergebnissen den Anforderungen der Düngemittelverordnung an die Schwermetallgehalte genügen.

Aufgrund der positiven Ergebnisse der Laborversuche wurde in einem weiteren Schritt die Zugabe unter betrieblichen Bedingungen im Stahlwerk erprobt. Unter betrieblichen Bedingungen müssen jeweils rund 20 t flüssiger, möglichst heißer LD-Schlacke behandelt werden. Die Handhabung und das homogene Einbringen entsprechend großer Mengen der kalten, feinkörnigen Klärschlammaschen, die zudem noch eine geringe Schüttdichte besitzen, sind nur durch erhebliche logistische und technische Maßnahmen realisierbar. Hierzu wurden verschiedene Zugabetechniken erprobt. In den Betriebsversuchen konnten nicht die hohen P_2O_5 -Gehalte wie in den Laborversuchen erzielt werden. P_2O_5 -Gehalte von 5 M.-% konnten jedoch mit den verfügbaren Möglichkeiten realisiert wer-

den. Ebenso konnte gezeigt werden, dass auch unter betrieblichen Verhältnissen ein Auflösen von Klärschlammasche in der LD-Schlacke erzielt wird und die chemische und mineralische Umsetzung des Phosphats der Klärschlammaschen dabei in gleicher Weise erfolgt, wie dies bereits bei den Laborversuchen erkannt wurde. Daher wurde auch in den Produkten aller Betriebsversuche ein Anteil zitronensäurelöslichen Phosphats von über 95 % bestimmt.

Schlussfolgerungen

Eine Beurteilung der erzielten Ergebnisse muss zwei Aspekte berücksichtigen. Dies betrifft einerseits die pflanzenphysiologische Wirksamkeit und Düngewirksamkeit des neu entwickelten Düngemittels und andererseits die Effizienz der Nutzung der Ressource Phosphor im Vergleich zu anderen Materialien bzw. Verfahrensentwicklungen.

Die Wirksamkeit eines Düngemittels auf Wachstum, Phosphataufnahme und Ertrag kann letztendlich nur im Vegetationsversuch ermittelt werden. Im Rahmen der Untersuchungen werden daher die in den Labor- und Betriebsversuchen mit P_2O_5 angereicherten LD-Schlacken auf den für Thomasphosphat vorgeschriebenen Mindestsiebdurchgang aufgemahlen und für die Durchführung von Vegetationsversuchen genutzt. Die Wirkung der P_2O_5 -angereicherten LD-Schlacken wurde mit amtlich zugelassenen, handelsüblichen vollaufgeschlossenen P-Düngern, wie Calciummonophosphat "TSP", Dicalciumphosphat und Thomasphosphat, verglichen. Dazu wurde unter anderem ein phosphatarmer Lehm-boden für Gefäßversuche eingesetzt und als Versuchskultur Mais angebaut. Die Einwaage der eingesetzten Versuchsdünger erfolgte in zwei unterschiedlichen P-Stufen. Die unterschiedlichen Kalkgehalte der eingesetzten P-Dünger wurden mit kohlen-saurem Kalk ausgeglichen. Optisch war die Entwicklung der Versuchskultur Mais bei Düngung mit diesen Versuchsprodukten nicht von der der aufgeschlossenen P-Dünger zu unterscheiden (Bild 1).

Generell zeigen die Ergebnisse der Vegetationsversuche, dass die mit Klärschlammasche im P_2O_5 -Gehalt angereicherten LD-Schlacken eine gute P-Düngewirkung aufweisen, die der handelsüblicher vollaufgeschlossener Vergleichsdünger entspricht.

Im Hinblick auf die Effizienz der Nutzung der Ressource Phosphor für Düngezwecke ist weniger die Höhe des Phosphatgehalts

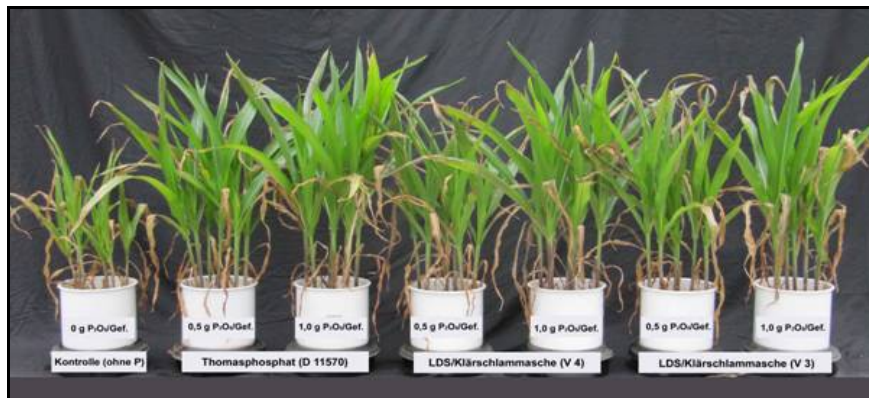


Bild 1: Maisentwicklung im P-Düngungs-Gefäßversuch, Vergleich zwischen Kontrollversuch, Thomasphosphat und mit Klärschlammasche angereicherte LD-Schlacke

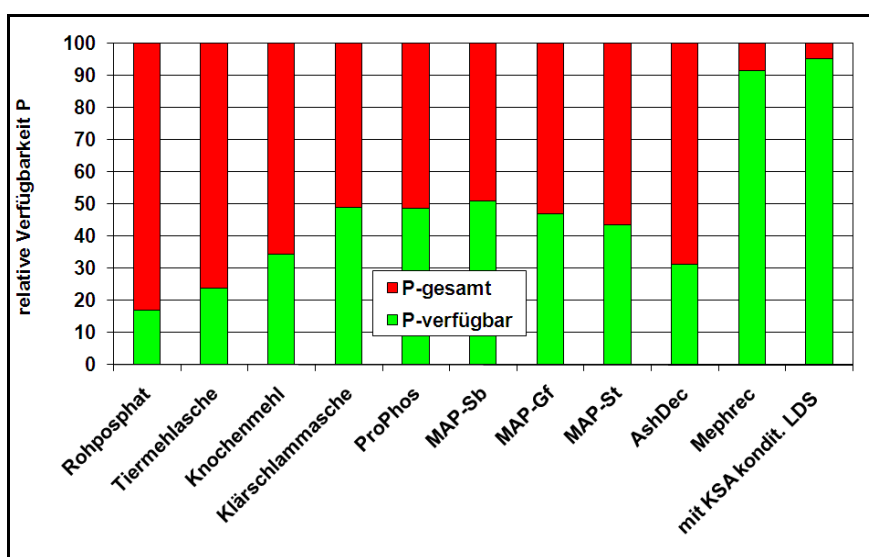


Bild 2: Relative Verfügbarkeit des Phosphors verschiedener Materialien, bestimmt als zitronensäurelöslicher Anteil

eines Materials als vielmehr der für die Pflanzen verfügbare Anteil von Bedeutung. Viele primäre und sekundäre Phosphatträger beziehungsweise Materialien aus der Aufbereitung von Phosphatträgern für Düngezwecke weisen im Vergleich zu dem hier entwickelten Verfahren deutlich höhere P_2O_5 -Gehalte auf. Vergleicht man jedoch den pflanzenverfügbaren P_2O_5 -Anteil, bestimmt als zitronensäurelösliches Phosphat, ergibt sich ein deutlich anderes Bild. In Bild 2 ist anhand von Literaturangaben [11] die relative Verfügbarkeit des Phosphors für 4 verschiedene primäre und sekundäre Phosphatträger (Bild 2, links), für 4 verschiedene nasschemische Behandlungsverfahren von Klärschlämmen (Bild 2, Mitte) und für 3 thermische bzw. metallurgische Verfahren (Bild 2, rechts) dargestellt.

Dabei zeigt sich, dass die metallurgischen Verfahren, insbesondere die mit Klär-

schlammasche konditionierte LD-Schlacke, sich durch die effizienteste und damit ressourcenschonendste Ausnutzung des Phosphats auszeichnen.

Ausblick und Danksagung

Mit den technischen Untersuchungen wurden Erfahrungen für eine betriebliche Handhabung gesammelt und grundlegende Fragen zur Gestaltung und Auslegung einer Anlage für die zukünftige Erzeugung eines Thomasphosphats durch Konditionierung von LD-Schlacke mit Klärschlammaschen geklärt. Die Untersuchungen zur pflanzenphysiologischen Wirksamkeit und Düngewirksamkeit lassen ein hohes Marktpotenzial für ein derartiges Düngemittel erwarten, insbesondere auch deshalb, weil damit wieder ein mineralischer Phosphatdünger zur Verfügung stünde, der für den ökologischen Landbau zugelassen werden könnte.

Die Untersuchungen werden im Rahmen des BMBF-Förderschwerpunktes "Innovative Technologien für Ressourceneffizienz – Rohstoffintensive Produktionsprozesse" unter dem Förderkennzeichen Nr. 033R004 gefördert, wofür an dieser Stelle gedankt sei.

Literatur

- [1] Röhling, S.: Wie lange reichen die Rohstoffe für die Mineraldüngerproduktion noch aus? Bundesarbeitskreis Düngung (Hrsg.): Rohstoffverfügbarkeit für Mineraldünger – Perspektiven unter hohen Energiekosten und begrenzten Ressourcen. Frankfurt (2007) S. 19-29
- [2] Faulstich, M.: Ressourceneffizienz – Basis für eine nachhaltige Industriegesellschaft. Vortrag auf der Kick-off Konferenz "Innovative Technologien für Ressourceneffizienz – rohstoffintensive Produktionsprozesse", Collegium Leonium in Bonn, 23.06.2009
- [3] Niederschrift der 64. Sitzung des Arbeitskreises "Düngemittel" am 07.05.2012 im FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.
- [4] Optimierte Ressourceneffizienz in der Konverterstahlerzeugung; Phosphor-Anreicherung und Aufschluss phosphorhaltiger mineralischer Reststoffe in flüssigen LD-Schlacken; BMBF-gefördertes Forschungsvorhaben Förderkennzeichen Nr. 033R004A bis E
- [5] Staatliches Bundesamt Wirtschaftsjahr 2011/12
- [6] Protokoll der 75. Umweltministerkonferenz am 12.11.2010 in Dresden
- [7] Fehrenbach, H.: Ökobilanzielle Betrachtung der Klärschlammverwertung. MUNLV-NRW (Hrsg.): Berichte zur Umwelt, Bereich Abfall, Band 6: Abfälle aus Kläranlagen in Nordrhein-Westfalen. Teil B Klärschlamm Entsorgung in Europa, Düsseldorf (2001) S. 101-122
- [8] Kley, G., Köcher, P., Brenneis, R.: Möglichkeiten zur Gewinnung von Phosphor-Düngemitteln aus Klärschlamm-, Tiermehl- und ähnlichen Aschen durch thermochemische Behandlung. Umweltbundesamt und Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen (Hrsg.): Tagungsband zum Symposium "Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall", Berlin (2003) S. 7/1-16
- [9] Werner, W.: Nährstoffe, Nährstoffverfügbarkeit und Düngewirkung von Sekundärrohstoffdüngern unter besonderer Berücksichtigung von Phosphat. KTBL-Schrift 404, S. 95-104
- [10] Pinnekamp, J., Montag, D., Gethke, K., Goebel, S., Herbst, H.: Rückgewinnung eines schadstofffreien, mineralischen Kombinationsdüngers "Magnesiumammoniumphosphat – MAP" aus Abwasser und Klärschlamm. Umweltbundesamt (Hrsg.) Forschungsbericht 202 33 308, UBA-FB 001009. 2. erweiterte Auflage, Dessau-Roßlau, September 2007
- [11] Claasen, N., Steingrobe, B.: Charakterisierung der Düngewirksamkeit recycelter Phosphatdünger in Feld- und Gefäßversuchen, Schlussbericht Förderinitiative Phosphorrecycling, Förderkennzeichen Nr. 02WA0786, Univ. Göttingen, Fak. für Agrarwissenschaften, Dep. F. Nutzpflanzenwissenschaften - Pflanzenernährung

CEM X Zemente – Optimierte Zemente mit Hüttensand, Steinkohlenflugasche und Klinker

Dr.-Ing. V. Feldrappe, Dr.-Ing. A. Ehrenberg

Einleitung

Die Herstellung von Zement ist, obwohl in den letzten Jahrzehnten erhebliche Fortschritte in der Anlagentechnik gemacht wurden, immer noch energieintensiv und bedarf eines hohen Ressourceneinsatzes. Heute können primär produktseitig durch eine signifikante Reduzierung des Portlandzementklinkeranteils in den Zementen wesentlich stärker natürliche Rohstoffressourcen geschont und spezifische CO₂-Emissionen bei der Herstellung nachhaltig gesenkt werden [1]. Bereits jetzt sind CEM III-, CEM IV- und CEM V-Zemente in der harmonisierten europäischen Zementnorm EN 197 enthalten. Jedoch berücksichtigen diese Zemente nur eine gewisse Auswahl möglicher Stoffkombinationen. Aus den genannten Gründen ist es daher sinnvoll, auch jene Kombinationen von zum Beispiel Hüttensand, Steinkohlenflugasche und Klinker hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit zu überprüfen, die bisher nicht normgemäß sind.

Für die zukünftige Überarbeitung der EN 197 wurde 2012 ein Mandat erteilt, neue und bisher in keinem Land produzierte Zemente in die Norm aufzunehmen [2]. Jedoch sollen nur Kombinationen aus Klinker, Hüttensand oder Flugasche oder Puzzolan und Kalksteinmehl berücksichtigt werden. Kombinationen mit den reaktiven Bestandteilen Hüttensand und Flugasche sollen hingegen vorerst nicht berücksichtigt werden. Das FEhS – Institut für Baustoff-Forschung und der Verein Deutscher Zementwerke (VDZ) haben hierzu gemeinsam ein vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) gefördertes Forschungsvorhaben durchgeführt [3], um Basisdaten für eine zukünftige Fortschreibung der Norm zur Verfügung stellen zu können.

Forschungsziel und Umsetzung

Ziel des Forschungsvorhabens war es, die Möglichkeiten und Grenzen der Leistungs-

fähigkeit von Zementen aus Hüttensand, Flugasche und Klinker aufzuzeigen. Dabei sollte an den reichhaltigen Erfahrungsschatz sowohl mit Hochofenzementen als auch mit Portlandkompositzementen angeknüpft werden. Gleichzeitig war es Ziel, die optimierten Zemente ökologisch hinsichtlich ihres CO₂-Einsparpotentials zu betrachten.

Hierzu wurden in einem ersten Schritt Parameter eingehend analysiert und bewertet, die die Zementleistungsfähigkeit primär beeinflussen. Als Ergebnis wurden die Ausgangsstoffe – zwei Hüttensande in jeweils zwei verschiedenen Feinheiten, zwei Steinkohlenflugaschen und zwei Portlandzemente – ausgewählt und mit Hilfe einer statistischen Versuchsplanung der in [Bild 1](#) dargestellte Untersuchungsraum im 3-Stoff-System Hüttensand, Flugasche und Klinker mit insgesamt 108 Kombinationen definiert [3].

Nach der statistischen Auswertung der 108 Ergebnisse zur Mörteldruckfestigkeit

nach 28 Tagen gemäß DIN EN 196-1 sowie zur Hydratationswärmeentwicklung über 7 Tage wurde jeweils ein mathematisches Modell erarbeitet, das nur noch die signifikanten Einflussparameter enthielt.

Bei den nachfolgenden beiden Schritten wurden insgesamt 29 Zemente definiert, die nach dem vorab überprüften mathematischen Modell eine Mörteldruckfestigkeit nach 28 Tagen von $\geq 32,5$ MPa aufwiesen. Die Zemente wurden eingehend mörtel- und orientierend auch betontechnisch untersucht und im Vergleich zu CEM III/A-Zementen bewertet, da neu zu entwickelnde Zemente Qualitätsanforderungen und Kundenerwartungen von solchen zurzeit im Markt etablierten und technisch bewährten Zementen erfüllen müssen.

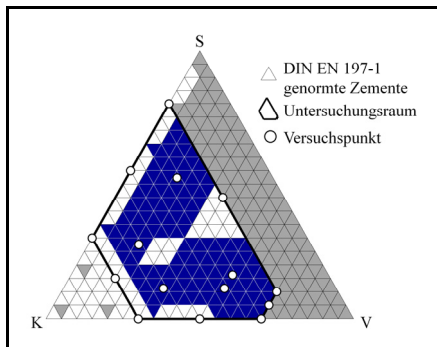


Bild 1: Untersuchungsraum im 3-Stoff-System Hüttensand (S), Flugasche (V) und Klinker (K)

Ergebnisse

– Ausgangsstoffe

Die verschiedenen Ausgangsstoffe wurden eingehend chemisch, mineralogisch und bindemitteltechnisch analysiert. Tabelle 1 enthält die zur Charakterisierung der Ausgangsstoffe wichtigsten Stoffeigenschaften. Die beiden Hüttensände wurden so ausgewählt, dass sie die Spannweite der in Deutschland vertretenen Hüttensände abdecken. Beide wurden jeweils auf eine für CEM III/A typische Feinheit von $4200 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach Blaine und auf eine deutlich höhere Feinheit von $5200 \text{ cm}^2/\text{g}$ aufgemahlen. Die Flugaschen unterschieden sich hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung ebenfalls deutlich voneinander. Wesentlicher als der stoffliche Unterschied im reaktiven SiO_2 -Gehalt war aber die deutlich höhere Feinheit der FA3. Die Portlandzemente erfüllten die erweiterten Anforderungen an Prüfzemente nach DIN EN 450-1 bzw. DIN EN 15167-1.

		Hüttensand (S)				CEM I 42,5 R (Z)		SFA (V)		
		HS1		HS2		Z1	Z2	FA1	FA3	
(C+M)/S	-	1,53		1,15		-	-	-	-	
Al_2O_3	M.-%	14,0		11,8		-	-	23,2	26,2	
TiO_2		0,81		0,47		-	-	0,94	0,31	
C_3S		-		-		55	64	-	-	
C_2S		-		-		20	9	-	-	
C_3A		-		-		7	8	-	-	
C_4AF		-		-		6	5	-	-	
Glasgehalt		100		99		-	-	74	64	
Reaktives SiO_2		-		-		-	-	36,4	41,3	
Aktivitätsindex		7 d	81		60		-	-	-	-
		28 d	104		88		-	-	-	-
Reindichte	g/cm^3	2,917		2,923		3,142	3,116	2,675	2,543	
spez. Oberfläche	BET	-		-		-	-	6650	19140	
	Blaine	cm^2/g	4230	5210	4260	5430	3540	4620	3010	
KGV (RRSB)	d'	μm	15	12	16	13	21	12	33	
	n	-	0,79	0,99	0,73	0,88	0,85	0,87	1,00	0,84

Tabelle 1: Kenndaten der Ausgangsstoffe

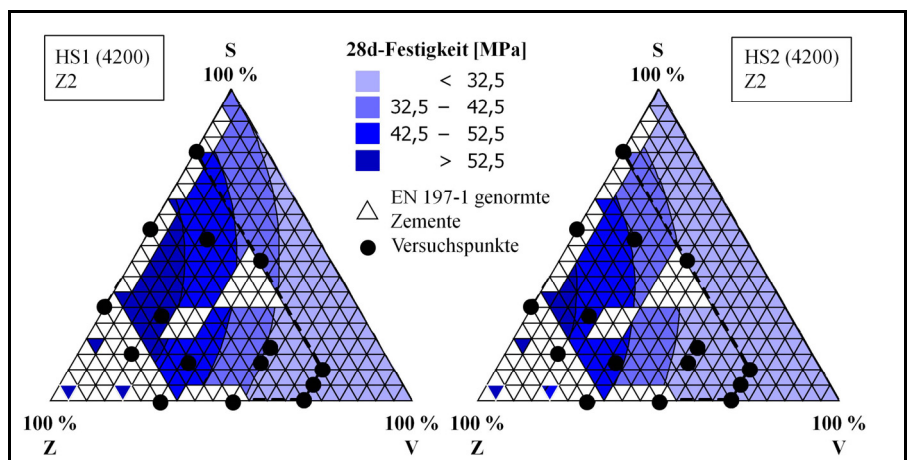


Bild 2: Prognostizierte 28-Tage-Mörteldruckfestigkeit der Zemente mit Hüttensand HS1 (links) bzw. HS2 (rechts) und Zement Z2

– Parameterstudie

Die 108 Versuche wurden nach statistischen Gesichtspunkten ausgewertet. Es wurden mathematische Modelle aufgestellt, mit denen sich mit guter Näherung die Mörteldruckfestigkeit nach 28 Tagen und die Hydratationswärme nach 2 bzw. 7 Tagen prognostizieren lassen. Die Modelle wurden mit sieben unabhängigen Versuchen erfolgreich auf ihre Aussagekraft hin überprüft.

Erwartungsgemäß haben die Anteile der verschiedenen Komponenten in den Zementen sowie die Reaktivität des Klinkers und des Hüttensands einen hohen Einfluss auf diese beiden Eigenschaften. Hingegen haben in den überprüften Spannweiten die Feinheit des Hüttensands und die Art der Flugasche lediglich auf die Hydratationswärmeentwicklung einen Einfluss, wobei der Einfluss der Flugasche eher auf die unterschiedliche Feinheit als auf den Gehalt an reaktivem SiO_2 zurückzuführen ist. Beispielhaft ist das mathematische Modell für

die Festigkeit nach 28 Tagen für den Zement 2 in Bild 2 dargestellt. Zur besseren Einordnung der Ergebnisse wurden die bereits in DIN EN 197-1 genormten Bereiche weiß hinterlegt.

Beim Vergleich der beiden 3-Stoff-Diagramme ist deutlich der positive Einfluss der Hüttensandreaktivität ($\text{HS1} > \text{HS2}$) auf die erzielbare Festigkeit zu erkennen. Gleiches gilt, wenn auch nicht dargestellt, für den Portlandzement ($\text{Z2} > \text{Z1}$). Für Zemente mit Klinkergehalten zwischen 40 und 65 M.-% muss unabhängig von den verwendeten Hauptbestandteilen im gewählten Untersuchungsraum der Gehalt an Flugasche auf maximal 30 M.-% begrenzt werden, um in Deutschland übliche Zementfestigkeiten zu erzielen. Hier wären nur dann höhere Gehalte bis zu 40 M.-% realisierbar, wenn, wie in Bild 2 für Hüttensand dargestellt, Ausgangsstoffe noch höherer Reaktivität verwendet würden.

Generell stieg der Einfluss der Reaktivität der beiden Hauptbestandteile Hüttsand und Portlandzement mit sinkendem Zementgehalt. Nicht in jedem Fall konnte eine Festigkeit nach 28 Tagen von > 42,5 MPa erreicht werden, wenn der Portlandzementgehalt auf weniger als 40 M.-% sank. Ganz allgemein zeigen die Ergebnisse deutlich, dass der Anteil weiterer Zementbestandteile mit vergleichsweise geringerer Leistungsfähigkeit, wie zum Beispiel Flugasche oder Kalksteinmehl, bei gleichbleibend hoher Klinkerreaktivität durch eine höhere Hüttsandreaktivität erhöht werden kann. Vermutlich kommt daher in Zukunft dem Hüttsand in Portlandkompositzementen eine höhere Bedeutung zu als dem in hüttsandreichen Zementen, sofern nicht Sondereigenschaften des Zements gefordert sind (SR, NA).

– Vertiefte Bindemitteluntersuchungen

Wenngleich in Deutschland das Festigkeitsniveau der marktüblichen Zemente an der oberen Grenze der verschiedenen Festigkeitsklassen liegt, wurden basierend auf dem mathematischen Festigkeitsmodell 23 Zementzusammensetzungen ausgewählt, deren prognostizierte 28-Tage-Druckfestigkeit > 32,5 MPa betrug, um den gesamten in DIN EN 197-1 definierten Festigkeitsbereich abzudecken.

Alle untersuchten Zemente erfüllten die Anforderungen von DIN EN 197-1. Tendenziell wurden längere Erstarrungszeiten und eine bessere Verarbeitbarkeit, bestimmt als Mörtelausbreitmaß, mit sinkendem Klinkergehalt gemessen. Wie nach der Parameterstudie zu erwarten war, entsprach die Normfestigkeit im Alter von 28 Tagen der, die mittels mathematischen Modells prognostiziert wurde.

Die Festigkeitsentwicklung einiger ausgewählter Zusammensetzungen ist in [Bild 3](#) dargestellt. Das Bild veranschaulicht, dass bei geringem Klinkeranteil Zemente herstellbar sind, die die derzeit üblichen Marktanforderungen erfüllen können, sofern die zuvor beschriebenen Einschränkungen bezüglich des Flugaschegehalts beachtet werden. Selbst CEM X/B- oder CEM III/C-Zemente mit nur 31 M.-% bzw. 20 M.-% Portlandzementklinker erreichten Festigkeiten von rund 50 MPa.

– Orientierende Betonversuche

Wenn auch die Entwicklung neuer Zemente zunächst an Leimen und Mörteln erfolgt, so muss sich deren Leistungsfähigkeit auch im

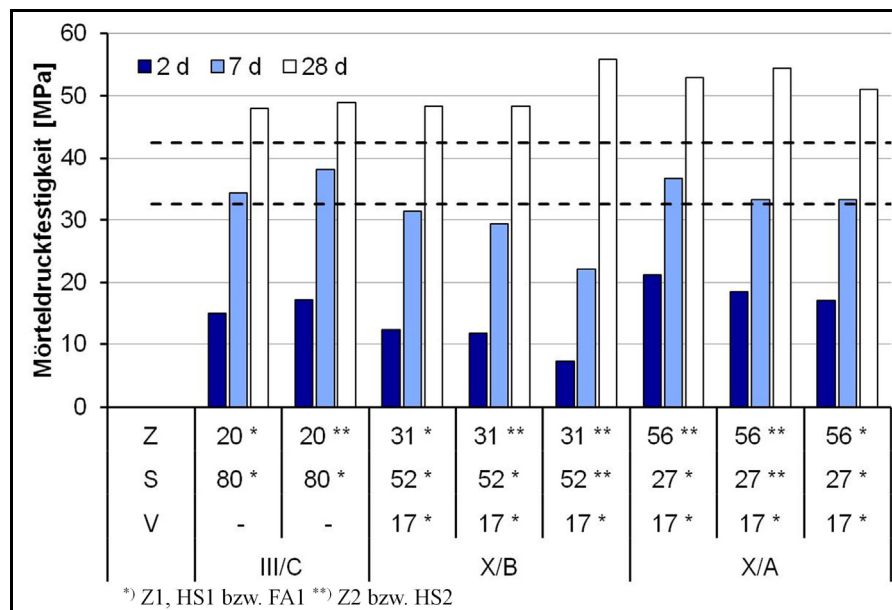


Bild 3: Festigkeitsentwicklung von ausgewählten Zementzusammensetzungen

Beton erweisen. Daher sollten im Rahmen des Forschungsvorhabens erste Erfahrungen zur Festigkeitsentwicklung und zur Dauerhaftigkeit von Betonen gesammelt werden. Es wurden aus dem Untersuchungsraum acht weitere Zementzusammensetzungen ausgewählt. Davon wiesen je 2 CEM X/A- und CEM X/B-Zemente sowie der CEM III/C-Zement eine 28-Tage-Mörteldruckfestigkeit von rund 50 MPa auf. Dagegen war mit den beiden CEM V/B-Zementen und dem CEM IV/B-Zement lediglich eine Mörteldruckfestigkeit von < 40 MPa realisierbar. Mit den Zementen wurden Betone hergestellt, die 300 kg/m³ Zement, frostsichere Gesteinskörnungen der Sieblinie A/B 16 und Duisburger Leitungswasser enthielten. Der Wasser-Zement-Wert (w/z-Wert) betrug 0,60. Die Zusammensetzung entspricht der vom Deutschen Institut für Bautechnik (DIBt) definierten Mindestzusammensetzung für Zulassungsversuche für die in DIN EN 206-1 und DIN 1045-2 definierte Expositionsklasse XF3. Sämtliche Betone wurden gemäß dem nationalen Anhang von DIN EN 12390-2 jeweils 1 Tag in der Form, 6 Tage unter Wasser und 21 Tage im Klimaraum bei 20 °C und 65 % relativer Feuchte gelagert.

Die Frischbetoneigenschaften – Ausbreitmaß, Luftgehalt und Rohdichte, geprüft nach den Normen der Reihe DIN EN 12350 – entsprachen denen von dichten Normalbetonen. Die erzielte Betondruckfestigkeit im Alter von 28 Tagen folgte der von Walz mit handelsüblichen Zementen aufgestellten Beziehung zwischen Zementmörteldruck-

festigkeit, w/z-Wert und Betondruckfestigkeit. Die Festigkeitsentwicklung war vergleichbar mit der von Beton, die mit Handelszementen ähnlicher Festigkeitsentwicklung hergestellt sind. Neben den Frischbetoneigenschaften und der Festigkeitsentwicklung wurde das Carbonatisierungsverhalten an im Laborklima gelagerten Betonbalken ([Bild 4](#)) und der Frostwiderstand mittels Würfelverfahren nach CEN TS 12390-9 ([Bild 5](#)) ermittelt. Nach 180 Tagen Lagerung wiesen die Betone eine carbonatisierte Randschicht von nur 4,0 bis 5,5 mm auf. Generell entsprach das Carbonatisierungsverhalten dieser Betone dem von handelsüblichem Beton, wie der Vergleich der Ergebnisse mit dem in [Bild 4](#) dargestellten Wertebereich von in der Literatur veröffentlichten Ergebnissen belegt. Ein hoher Carbonatisierungswiderstand sollte somit gegeben sein.

Für die Bewertung des Frostwiderstands sind bis dato keine Abnahmekriterien im deutschen Regelwerk definiert. Für das Würfelverfahren wurde in [4] eine Abwitterung nach 56 Frost-Tau-Wechseln von 3 M.-% für die Expositionsklasse XF3 und von 5 M.-% für die Expositionsklasse XF1 vorgeschlagen. Die Betone wiesen nach 56 Frost-Tau-Wechseln Abwitterungen zwischen 0,2 und 7,5 M.-% auf. Ein hoher Frostwiderstand kann mit optimierten Zementen jedoch durchaus erzielt werden, wenngleich zum jetzigen Zeitpunkt noch keine allgemeingültigen Aussagen zum Frostwiderstand von Beton mit den neu entwickelten Zementen getroffen werden können.

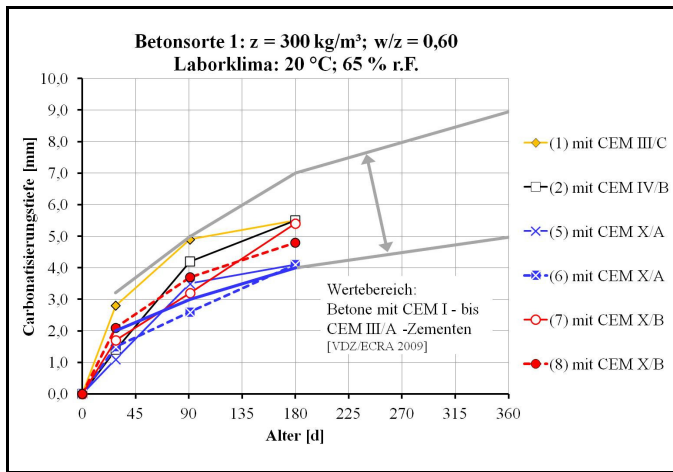


Bild 4: Carbonatisierungsverhalten der Betone im Laborklima bei 20 °C/65 % rel. F.

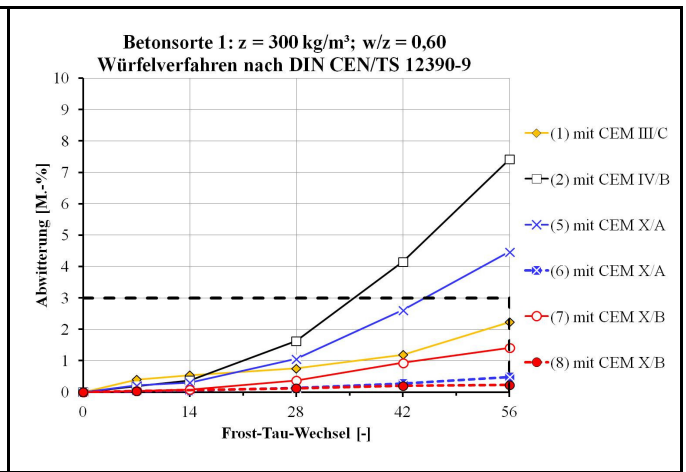


Bild 5: Abwitterungsverlauf der Betone bei der Prüfung mit dem Würfelverfahren

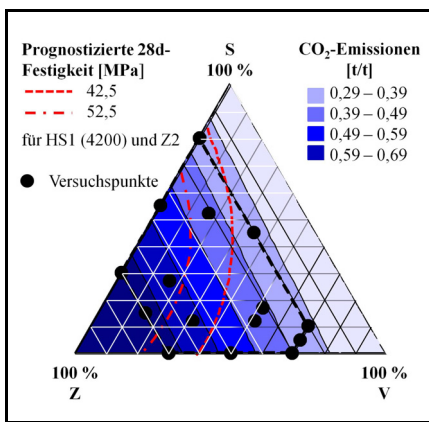


Bild 6: Berechnete CO₂-Emissionen in Abhängigkeit der Zementzusammensetzung

– Ökologische Betrachtungen

Eine überschlägige Abschätzung der CO₂-Emissionen in Abhängigkeit von der Zementzusammensetzung wurde mit den spezifischen CO₂-Beiträgen für Hüttensand (0,10 t/t), Portlandzement (0,89 t/t) und Flugasche 0,05 t/t durchgeführt (Bild 6). Die CO₂-Emissionen nehmen mit sinkendem Portlandzementanteil aufgrund der wesentlich kleineren spezifischen Beiträge des Hüttensands und der Flugasche annähernd linear ab. Für die Abschätzung des tatsächlichen CO₂-Einsparpotentials ist die zu erwartende Zementleistungsfähigkeit ausschlaggebend. Beispielhaft wurden bei dem in Bild 6 für den Hüttensand HS1 und den Zement Z2 dargestellten Ergebnis Einsparpotentiale gegenüber CEM III/A mit 50 M.-% Hüttensand von bis zu 55 % bei 28-Tage-Druckfestigkeiten von > 42,5 MPa berechnet. Selbst bei einer Festigkeit von > 52,5 MPa ist noch eine Einsparung von bis zu 20 % realisierbar. Das Beispiel veran-

schaulicht, dass insbesondere der nicht genormte Bereich zwischen den CEM III- und CEM V-Zementen sehr vielversprechend hinsichtlich erzielbarer Zementfestigkeit und möglicher CO₂-Einsparung ist.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse belegen statistisch abgesichert, dass die Herstellung von Zementen der Festigkeitsklasse 42,5 über einen weiten Bereich auch mit von der Norm abweichenden Zusammensetzungen möglich ist. Sofern der Gehalt an Flugasche entsprechend begrenzt wird, sind mit handelsüblichen Zementen vergleichbare Eigenschaften erzielbar. Ebenso konnte in ersten orientierenden Betonversuchen gezeigt werden, dass die Frischbetoneigenschaften und die Festigkeitsentwicklung denen von vergleichbaren Betonen mit Zementen nach DIN EN 197-1 entsprechen. Auch das Carbonatisierungsverhalten der Betone ist als nicht signifikant anders einzuschätzen als das von Beton mit handelsüblichem Zement. Weiteren dauerhaftigkeitsrelevanten Fragestellungen, wie zum Beispiel der zum Frost- bzw. Frost-Tausalz-Widerstand, soll im Rahmen eines weiterführenden Forschungsvorhabens nachgegangen werden.

Neben ihrem technischen Potential können Zemente mit Hüttensand und Flugasche auch einen wesentlichen ökologischen Beitrag bieten. Die spezifischen CO₂-Emissionen lassen sich abhängig von der Leistungsfähigkeit der Ausgangsstoffe um bis zu 55 % gegenüber einem CEM III/A mit 50 M.-% Hüttensand senken, der gegenüber einem Portlandzement bereits erhebliche Vorteile hinsichtlich des Ressourcenbedarfs und der spezifischen CO₂-Emissionen

aufweist. So können natürliche Ressourcen weiter geschont und der Einsatz industrieller Nebenprodukte in hochwertigen Anwendungen forciert werden.

Dank

Das IGF-Vorhaben Nr. 16148 N der VDEh-Gesellschaft zur Förderung der Eisenforschung wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Dafür sei an dieser Stelle ausdrücklich gedankt.

Literatur

- [1] Verein Deutscher Zementwerke (Hrsg.): CEM II- und CEM III/A-Zemente im Betonbau - Nachhaltige Lösungen für das Bauen mit Beton, Düsseldorf, 2008
- [2] CEN TC 51, Athen, 22./23.03.2012, Resolution 8/2012
- [3] Gemeinsame Nutzung von Hüttensand, Steinkohlenflugasche und Portlandzementklinker zur Herstellung optimierter Zemente und Betone, Abschlussbericht des AiF-Forschungsvorhabens Nr. 16148 N, 2012
- [4] Siebel, E. et al: Sachstandsbericht – Übertragbarkeit von Frost-Laborprüfungen auf Praxisverhältnisse, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (Hrsg.), Heft 560, Beuth Verlag, Berlin, 2005

Hochfenzementbeton und Frostwiderstand – Positive Erfahrungen erneut bestätigt

Dr.-Ing. A. Ehrenberg

Einleitung

Der Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand von Hochfenzementbetonen wurde in den vergangenen Jahrzehnten immer wieder und zum Teil sehr kontrovers diskutiert. Unzweifelhaft jedoch gibt es in ganz Deutschland eine Vielzahl von Praxisbeispielen für unterschiedlichste Bauwerksarten, die den hohen Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand belegen. Eine informative Übersicht hierzu bietet z. B. [1]. In jüngerer Zeit wurden in Rheinland-Pfalz Brückenkappen begutachtet mit dem Ergebnis, dass einige Bauwerke Frost- bzw. Frost-Tausalz-Schäden aufweisen sollen [2]. Obwohl es bisher weder eine Publikation einer systematischen Untersuchung der konkreten Schadensursachen noch eine statistisch belastbare Gesamterhebung gibt, wurde im März 2012 in den "Zusätzlichen Technischen Vertragsbedingungen und Richtlinien für Ingenieurbauten" (ZTV-ING) der Bundesanstalt für Straßenwesen (BASt) der Hochfenzement für die Errichtung von Brückenkappen ausdrücklich ausgeschlossen [3, 4]. Zuvor (Ausgabe April 2010) war die Verwendung zumindest von Hochfenzement CEM III/A mit max. 50 M.-% Hüttensand explizit gestattet. Darüber hinaus wurde die Regelung auch auf Betonschutzwände übertragen.

Bauwerksbesichtigungen

Die aktuelle Entwicklung hat das FEhS-Institut zum Anlass genommen, fünf Brückenkappen aus den Jahren 1968 und 1972 erneut in Augenschein zu nehmen, die 1978 erstmals vom FEhS-Institut besichtigt worden waren und von denen vier bereits 1999 in [1] beschrieben wurden. Es handelt sich dabei um vier Brücken, die im Raum Duisburg über die BAB 40 führen, sowie um die Autobahnbrücke der BAB 40 über eine Landstraße an der Anschlussstelle Wachtendonk. Die fünf Brückenkappen wurden unter Verwendung von Hochfenzementen – nach heutiger Lesart CEM III/A mit einem Hüttensandgehalt von 60 bis 65 M.-% – errichtet, die aus unterschiedlichen Zementwerken stammten und die von verschiedenen Betonherstellern verarbeitet wurden. Die Betonrezepturen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Luftporen bildende Zusatzmittel wurden nicht verwendet. Vermutlich wurden in der Region noch weit mehr Brückenbauwerke mit Hochfenzementbeton errichtet, zu denen aber im FEhS-Institut keine Unterlagen vorliegen.

Aus Platzgründen können hier nur einige Aufnahmen für zwei der fünf Brücken-

kappen wiedergegeben werden (Bild 1, Bild 2). Eine weitere Publikation zum Thema ist jedoch geplant.

Der Zustand aller fünf Kappen ist nach wie vor als gut zu bezeichnen. Ein Instandsetzungsbedarf ist auch nach 44- bzw. 40-jähriger intensiver Nutzung nicht erkennbar. Bei den Beispielen 2-5 ist aufgrund des mit Sicherheit hohen Tausalzeinsatzes in den letzten 40 Jahren eine oberflächliche Verwitterung der Zementsteinschicht zu beobachten. Es gibt jedoch weder flächige Abwitterungen noch Risse, noch Ausplatzungen der Gesteinskörnung. Auch die Kantigkeit der Betonkonstruktion an den Grenzen zur Straße oder zur Geländeerhöhung ist nach wie vor gegeben. Aufgemalte Farbmarkierungen sind auch nach Jahrzehnten noch erkennbar. Die Oberflächengriffigkeit ist gut, so dass die Verkehrssicherheit für Fußgänger und Radfahrer gegeben ist. In den Aufnahmen ist die "Waschbetonstruktur", die sich mittlerweile mehr oder weniger deutlich ausgebildet hat und die für heutige Fahrbahnflächen aus Beton sogar gefordert ist, gut zu erkennen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass vor rund 40 Jahren mit hüttensandreichen Hochfenzementen dauerhafte

	Bauwerk	Typ	Jahr	Zement		w/z	Zusatzmittel		Beanspruchung
				Art	Gehalt [kg/m³]		Art	Gehalt [M.-%Z]	
1	Essenberger Bruch	Wirtschaftsweg	1968	HOZ 275 *	300	0,50	DM	1	Frost
2	L 327 Moers	Autobahnzubringer	1968	HOZ 275 *	300	0,50	DM	1	Frost-Tausalz
3	Römerstraße Moers	Stadtstraße	1968	HOZ 375 *	300	0,49	BV	0,2	Frost-Tausalz
4	Düsseldorfer Straße Moers	Landstraße	1968	HOZ 375 *	350	0,46	VZ	0,4	Frost-Tausalz
5	BAB 40 Wachtendonk	Autobahn	1972	HOZ 350 L **	300	0,57	DM	1	Frost-Tausalz

* DIN 1164, Ausgabe 1958-12: Hüttensandgehalt 31-85 M.-%
Mindestdruckfestigkeit nach 28 Tagen 275 bzw. 375 kg/cm² (27,5 bzw. 37,5 N/mm²)

** DIN 1164, Ausgabe 1970-12: Hüttensandgehalt 36-85 M.-%
Mindestdruckfestigkeit nach 28 Tagen 350 kp/cm² (35 N/mm²)

Hinweise:

- die realen mittleren 28-Tage-Festigkeiten lagen im Jahr 1968 für HOZ 275 bei 436 kg/cm² und für HOZ 375 bei 544 kg/cm²
- die realen mittleren 28-Tage-Festigkeiten lagen im Jahr 1972 für HOZ 350 L bei 455 kp/cm²
- nach heutiger Definition handelte es sich um Hochfenzemente CEM III/A mit einem Hüttensandgehalt von 60-65 M.-%

Tabelle 1: Rezepturen der Brückenkappenbetone



1978 [5]



1998 [1]



2012 [6]



1998 [1]



2012 [6]



2012 [6]

Bild 1: Schnellstraße L 327 Rheinhausen - Moers über die BAB 40, erbaut 1968 mit HOZ 275



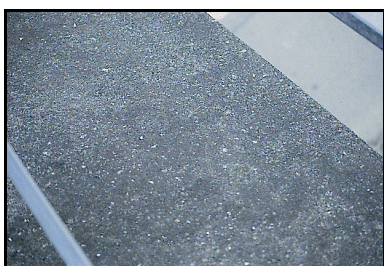
1978 [5]



1998 [1]



2012 [6]



1998 [1]



2012 [6]



2012 [6]

Bild 2: BAB 40 über die L 361 an der Anschlussstelle Wachtendonk, erbaut 1972 mit HOZ 350 L

Brückenkappenbetone hergestellt worden sind, die auch heute noch ihre Aufgaben vollständig erfüllen.

Schlussfolgerungen

Hüttensandhaltige Zemente sind seit rund 100 Jahren genormt; und seit 100 Jahren ist nachgewiesen, dass mit ihnen dauerhafte Bauwerke hergestellt werden können, wenn der verwendete Beton adäquat zusammengesetzt ist und die Bauwerkserrichtung sachgerecht und sorgfältig erfolgt. Hierbei kommen der ausreichenden Nachbehandlung, aber auch der Einhaltung des w/z-Werts und der Oberflächengestaltung eine hohe Bedeutung zu. Gerade oberflächen-nahe, flächige Abplatzungen können ein Hinweis darauf sein, dass nicht ausreichend oder falsch nachbehandelt wurde oder die Oberflächentexturierung zu einem falschen Zeitpunkt erfolgte. Ohne ausreichende Sachkenntnis und Sorgfalt seitens der Bauausführung wird die Dauerhaftigkeit eines Betonbauwerks aber stets gefährdet sein können, und zwar völlig unabhängig von der Art des verwendeten Zements. Die Überprüfung der sorgfältigen Ausführung durch den Bauherrn hat sich in vielen Fällen als hilfreich und positiv im Hinblick auf die Betondauerhaftigkeit erwiesen, auch wenn der zu betreibende Aufwand zunächst einmal Kosten verursacht.

Bereits 1980 wurde nach der Auswertung einer umfangreichen Studie zum Verhalten von insgesamt 266 Brückenbauwerken, von denen 140 mit Hochofenzementbeton und 126 mit Portlandzementbeton errichtet worden waren, das Fazit gezogen: "... Weder die Zugabe eines bestimmten Zusatzmittels noch eine bestimmte Zementart oder -festigkeitsklasse geben Gewähr für einen hohen Frost-Tausalz-Widerstand. Vielmehr scheint von entscheidender Bedeutung für das Frost-Tausalz-Verhalten die Vorgeschichte des Betons zu sein, das heißt die Herstellungsbedingungen, der Zeitabstand zwischen Herstellung und erster Tausalzbeanspruchung und die während

dieser Zeit vorliegenden Nachbehandlungs- und Hydratationsbedingungen ..." [7]. Diese und andere Studien müssen als Maßstab für heutige Untersuchungen gelten, bevor übereilte Veränderungen des technischen Regelwerks vorgenommen und bewährte Bauweisen ausgeschlossen werden. Dies gilt im Übrigen für alle Betonbauwerke und nicht nur, wie hier diskutiert, für Brückenkappen.

Seit rund 10 Jahren hat die deutsche Zementindustrie ihre Bemühungen stark intensiviert, Portlandzement durch Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen zu substituieren [8]. Mit der Einführung neuer Zemente sind stets betontechnologische Untersuchungen verbunden, zum Beispiel im Rahmen von Zulassungsuntersuchungen des DIBt. Nachweislich sind die genannten Zemente ein effektiver Weg, den Ressourcenbedarf und die spezifischen CO₂-Emissionen bei der Zement- und damit der Beton- bzw. Bauwerksherstellung signifikant zu reduzieren, zumal das diesbezügliche verfahrenstechnische Potential (Brennprozess etc.) seit vielen Jahren nahezu ausgereizt ist. Damit wird den politischen Forderungen, wie sie beispielsweise von der Bundesregierung in der nationalen Nachhaltigkeitsstrategie "Perspektiven für Deutschland" [9] formuliert sind, nachgekommen. Für alle Baumaßnahmen, aber insbesondere jene, die durch öffentliche Institutionen beauftragt werden, erscheint es daher widersinnig, wenn auf Basis unvollständiger Sachstandserhebung bzw. der Ignorierung jahrzehntelanger positiver Erfahrungen nun dennoch (wieder) die Verwendung des wesentlich ressourcenintensiveren Portlandzementbetons forciert werden soll.

Betonbauwerke, egal aus welchen Ausgangsstoffen zusammengesetzt, müssen dauerhaft sein. Gerade dies ist ein Beitrag der Betonbauweise zur Nachhaltigkeit. Daher ist es auch zwingend erforderlich, den Ursachen mangelhafter Dauerhaftigkeit sorgfältig nachzugehen und voreilige Schlussfolgerungen zu vermeiden.

Literatur

- [1] Rendchen, K.: Frost- und Frost-Tausalz-widerstand von Beton mit Hochofenzement, Beton-Informationen 39 (1999) Nr. 4, S. 3-23
- [2] Brückenkappen immer wieder mit Problemen, VDZ-Mitteilungen (2012) Nr. 148, S. 8
- [3] Bundesanstalt für Straßenwesen (Hrsg.): Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen und Richtlinien für Ingenieurbauten (ZTV-ING), Ausgabe März 2012
- [4] Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung: Allgemeines Rundschreiben Straßenbau Nr. 13/2012 vom 21.09.2012
- [5] Brodersen, H. A.: Besichtigungsfahrt am 31.05.1978, FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.
- [6] Ehrenberg, A., Feldrappe, V.: Besichtigungsfahrt am 23.10.2012, FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.
- [7] Härig, S.: Widerstandsfähigkeit von Brückenkappen aus Beton gegen Frost- und Tausalzbeanspruchung, Straße und Autobahn 31 (1980) Nr. 6, S. 271-276, Nr. 7/8, S. 355-359
- [8] Verein Deutscher Zementwerke (Hrsg.): CEM II- und CEM III/A-Zemente im Betonbau – Nachhaltige Lösungen für das Bauen mit Beton, Düsseldorf, 2008
- [9] Beschluss der Bundesregierung vom 17.04.2002 zur nationalen Nachhaltigkeitsstrategie "Perspektiven für Deutschland"

Entphosphorung von Abwässern mit Stahlwerksschlacken

Dr.-Ing. P. Drissen

Einleitung

Die Behandlung von Abwässern ist europaweit vorgeschrieben [1, 2]. Unter anderem wird eine deutliche Absenkung des Eintrags von Phosphor in die Vorfluter vorge-

schrieben, um eine Eutrophierung und damit ein übermäßiges Algenwachstum, insbesondere in langsam fließenden Gewässern zu vermeiden. Für die Einleitung aus kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen ab 10.000 Einwohner gilt ein Grenzwert für

Gesamtphosphor von 2 mg/l [2]. Dieser Grenzwert wird häufig auch für kleinere Kläranlagen gefordert, wenn diese im Bereich als besonders empfindlich eingestuftes Gewässer liegen. In größeren Abwasserbehandlungsanlagen wird die Einhal-

tung gesetzlicher Vorgaben zur Entphosphorung zumeist durch eine aufwändige kombinierte Behandlung gewährleistet, bestehend aus einer biologischen Elimination und einer zusätzlichen chemischen Fällung. Für kleinere Anlagen stellt dies aufgrund des erhöhten Personalbedarfs, der erforderlichen Installation und Wartung der technischen Einrichtungen, des zusätzlichen Bedarfs an Energie und Chemikalien sowie der resultierenden größeren Volumenströme eine wirtschaftliche Herausforderung dar.

Als einfache alternative Lösung zur weiteren Absenkung des Phosphatgehalts bietet sich hier die Behandlung des Abwassers in einer nachgeschalteten Stufe an, beispielsweise einem bepflanzten Bodenfilter oder einem Festbettreaktor. Üblicherweise werden als Medien für Festbettreaktoren Sand, Kies oder Gesteinskörnungen aus Naturstein eingesetzt. Industrielle Nebenprodukte wurden bisher nur in Laborversuchen und zumeist mit synthetischen Abwässern erprobt. Dabei wurde eine hohe Phosphatabsorption durch CaO- und FeO-haltige Schlacken festgestellt [3]. Eine praktische Umsetzung dieser Erkenntnisse wurde zumindest in Europa bislang nicht realisiert.

Im Rahmen des vom Research Fund for Coal and Steel – RFCS – geförderten Projekts SLASORB wird gegenwärtig von den Projektpartnern ARMINES - Ecole des Mines, Nantes, SARL Epur Nature, Caumont-sur-Durante, ArcelorMittal Atlantique et Lorraine SAS, Saint-Denis, AKUT Umweltschutz Ingenieure Burkard und Partner, Berlin, sowie der Arbeitsgemeinschaft Hüttenkalk e.V. und dem FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V. an der Entwicklung von Filtersystemen mit Stahlwerksschlacken zur Entphosphorung von Abwässern gearbeitet [4]. Gegenstand der Untersuchungen ist auch die weitere Nutzung der mit Phosphat angereicherten Stahlwerksschlacken als Düngemittel.

Projektarbeiten

Da nach dem bisherigen Stand des Wissens insbesondere CaO- und FeO-haltige Schlacken für eine Phosphoreliminierung in Abwässern als geeignet erscheinen, wurden in einem ersten Schritt anhand verfügbarer Daten geeignete Qualitäten an LD- und Elektroofenschlacken aus der Qualitätsstahlerzeugung ausgewählt und für Labor- und Pilotversuche zur Verfügung gestellt. Dabei handelt es sich um Materialien, die üblicherweise im Verkehrswegebau eingesetzt werden und deren Umweltverträglich-

keit in den hierfür üblichen Prüfungen belegt ist.

Im Rahmen des Projekts wurden dann die grundlegenden Reaktionsmechanismen der Phosphoreliminierung aus Abwässern mittels Stahlwerksschlacken ermittelt. Nachfolgend wurden in Laborfiltersystemen unter definierten Rahmenbedingungen verschiedene Schlackenqualitäten und -körnungen hinsichtlich ihres Vermögens zur Phosphatbindung und ihres Einflusses auf die technische Auslegung von Filtersystemen überprüft. Neben der Höhe der erzielbaren Entphosphorung und der potenziellen Nutzungsdauer standen Fragen zum hydraulischen Verhalten, respektive dem Durchströmungsverhalten, der Neigung zu Verstopfungen durch Adsorptionsvorgänge beziehungsweise Fällungsprodukte und des pH-Werts im Vordergrund.

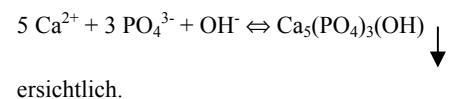
Basierend auf den Laboruntersuchungen erfolgte die praktische Erprobung in Pilotfiltersystemen durch eine Teilstrombehandlung vorbehandelter Abwässer aus den Abwasserbehandlungsanlagen zweier kleiner Kommunen. Eine der Anlagen befindet sich in Südfrankreich in der Nähe von Avignon, die andere nördlich von Berlin. Die von französischer Seite betreute Anlage zeichnet sich durch eine einfache Konstruktion aus. Ein Teilstrom wird aus dem Ablauf einer existierenden Pflanzenkläranlage entnommen und durch Container geleitet, die jeweils mit etwa 6 m³ LD- beziehungsweise Elektroofenschlacke der Körnung 20/40 mm gefüllt sind. Das Abwasser durchströmt diese Festbettreaktoren horizontal. Als Verfahrensparameter wird in dieser Anlage die mittlere Kontaktzeit geregelt. Die nördlich von Berlin errichtete Pilotanlage ist konstruktiv aufwändiger gestaltet. Hier kann eine Teilstrombehandlung des Abwassers aus einer unregelmäßig Belebtschlamm-anlage in sechs Festbettreaktoren mit jeweils etwa 0,3 m³ Volumen erfolgen, wobei die Einstellung unterschiedlicher Kontaktzeiten, Beschickungsvolumina und vertikaler Befüllvorgänge über Pumpensysteme möglich ist. Eingesetzt wurden hier eine LD-Schlacke der Körnung 8/32 mm sowie eine Elektroofenschlacke der Körnung 5/15 mm. Bei den Untersuchungen in der deutschen Pilotfilteranlage lag das Hauptaugenmerk – neben einer effektiven Entphosphorung – auf einer möglichst hohen Ausnutzung der Kapazität der Festbettreaktoren (geringes Totraumvolumen) und der Vermeidung von Verstopfungen durch Filtrations- und Fällungsprodukte, wie zum Beispiel Calciumcarbonat.

In beiden Pilotanlagen wurden die Phosphatkonzentrationen, die Wassermengen, deren pH-Wert und die Temperatur im Zu- und Ablauf kontrolliert. Zur Vermeidung eines unerwünschten Anstiegs des pH-Wertes in den Vorflutern wurde das behandelte Abwasser in der französischen Anlage wieder in die erste Reinigungsstufe der Abwasserbehandlungsanlage zurückgeführt. In der deutschen Anlage wurden zwei nachgeschaltete Blasenreaktoren zur Neutralisation mit CO₂ installiert.

Die Versuchsmaterialien aus den Laborversuchen und aus den beiden Pilotfiltersystemen wurden nach mindestens einjähriger Nutzung hinsichtlich der Änderung ihres Phosphatgehalts sowie auf ihre Düngewirksamkeit in Vegetationsversuchen in Pflanzgefäßen überprüft.

Ergebnisse

Die Entphosphorung von Abwässern mit Stahlwerksschlacken basiert grundsätzlich auf der Freisetzung von Calciumionen durch die Schlacken. Generell erfolgt mit steigender Konzentration an Ca²⁺-Ionen, die sich bei Stahlwerksschlacken in einem Anstieg des pH-Werts zeigt, eine Abnahme des Phosphatgehalts im Abwasser. Nach einer Fällung von Calcium-Phosphat-Hydrat-Komplexen erfolgt die Adsorption bzw. Bildung entsprechender Kristalle, wahrscheinlich Hydroxylapatit, auf der Oberfläche der Schlackenkörner. Die hohe Wirksamkeit von Stahlwerksschlacken durch die Bildung von Ca²⁺- und OH⁻-Ionen in wässrigen Medien wird durch die entsprechende Reaktionsgleichung



In den Laborfiltersystemen konnte über einen Zeitraum von rund zwei Jahren für alle untersuchten Schlackenqualitäten eine hohe Entphosphorungsleistung festgestellt werden. Die Konzentration an Gesamtphosphor des zugeführten synthetischen Abwassers wurde von durchschnittlich 11 mg/l auf zumeist < 0,5 mg/l gesenkt. Die Effizienz der Phosphorentfernung lag im Allgemeinen über 95 %, wobei kleinere Körnungen effektiver wirkten als größere Körnungen. Ein mechanisches Versagen in Form einer Durchflussminderung wurde bei keiner der eingesetzten Stahlwerksschlacken bzw. Körnungen beobachtet. Tracerversuche zur Ermittlung des Strömungsverhaltens belegen, dass sich spätestens nach

einigen Monaten räumlich und zeitlich konstante Strömungsverhältnisse einstellen.

Auch in den Pilotfiltersystemen in Frankreich und Deutschland konnte eine deutliche Absenkung der Konzentration an Gesamtphosphor der realen Abwässer nach dem Durchströmen der Schlackenfilter festgestellt werden.

So wurde in der Anlage in Frankreich im Beobachtungszeitraum von fünf Monaten eine Abnahme der Konzentration an Gesamtphosphor von durchschnittlich 7,8 mg/l im Zufluss auf durchschnittlich 3,0 mg/l für die LD-Schlacke entsprechend einer Entphosphorungseffizienz von 63 % ermittelt. Für die Elektroofenschlacke betragen die entsprechenden Werte 3,8 mg/l und 52 %. Auch bei Verlängerung des Beobachtungszeitraums wurde für diese Pilotfiltersysteme eine Entphosphorungseffizienz von durchschnittlich 50 % ermittelt. Die pH-Werte im Ablauf der Pilotfiltersysteme lagen durchschnittlich zwischen 8,0 und 8,5, wobei die LD-Schlacke geringfügig höhere pH-Werte verursachte als die Elektroofenschlacke.

Allerdings wurde deutlich, dass der pH-Wert und auch die Temperatur erkennbaren Einfluss auf die Entphosphorung des Abwassers haben. Die ermittelten Ergebnisse konnten nur erzielt werden, indem 10 Wochen nach Versuchsbeginn die mittlere Kontaktzeit des Abwassers von einem auf zwei Tage angehoben und damit zumindest tendenziell ein weiteres Absinken der pH-Werte kompensiert wurde. Fallende Außentemperaturen hatten ebenfalls ein Absinken der Entphosphorungswirkung zur Folge. Dies ist wahrscheinlich auf eine Temperaturabhängigkeit des pH-Werts und eine verlangsamte Reaktionskinetik zurückzuführen. Ein Versagen der Pilotfiltersysteme war auch nach 15 Monaten Beobachtungszeit nicht feststellbar.

Bei den Versuchen in der deutschen Pilotfilteranlage wurde ebenfalls eine gute Entphosphorung des Abwassers durch die Stahlwerksschlacken erzielt. Auch wenn die einzelnen Versuchskampagnen bei stark unterschiedlichen Konzentrationen an Gesamtphosphor im Zulauf erfolgten und höhere Konzentrationen im Zulauf mit höheren Konzentrationen im Ablauf kor-

relierten, was auf einen gewissen Zeitbedarf für die Abbindung des Phosphors hinweist, konnten für die Elektroofenschlacke Konzentrationen an Gesamtphosphor unter 2 mg/l im Ablauf erzielt werden. Hingegen wurden für die LD-Schlacke bestenfalls Konzentrationen von 4 mg/l ermittelt. Die Entphosphorungseffizienz lag bei etwa 75 % für die Elektroofenschlacke und etwa 60 % für die LD-Schlacke. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der französischen Pilotfilteranlage stellt sich hier also die Elektroofenschlacke besser dar. Als mögliche Ursachen sind die abweichenden Zusammensetzungen der Abwässer und die ungewollte organische Belastung durch Schlammübertrag aus der Belebtschlammanlage zu nennen. Darüber hinaus weist die hier eingesetzte Elektroofenschlacke eine doppelt so hohe spezifische Oberfläche auf wie die in der französischen Pilotfilteranlage.

Trotz der deutlich erkennbaren Entphosphorungswirkung wiesen die bei Abbruch der Versuche aus den Labor- und Pilotfilteranlagen entnommenen Proben nur Phosphatanreicherungen auf, die im Mittel geringfügig über denen der frisch eingesetzten Stahlwerksschlacken lagen. Eine Vermarktung dieser Stahlwerksschlacken als Phosphatdünger ist somit – zumindest nach deutschem Düngemittelrecht – nicht möglich. Dass sie dennoch eine pflanzenphysiologische Wirkung besitzen, deutet sich bereits durch ihren hohen Anteil an zitronensäurelöslichem Phosphat an. In Gefäßversuchen mit Sommerweizen konnten positive Effekte hinsichtlich der Phosphorverfügbarkeit im Boden und des Ertrags der Pflanzen durch die phosphatangereicherten LD- und Elektroofenschlacken nachgewiesen werden.

Ausblick

Zusammenfassend ist festzustellen, dass durch die vorliegenden Ergebnisse die Eignung der Stahlwerksschlacke zur Entphosphorung von Abwässern bestätigt wird. Auch wenn die in den Pilotfilteranlagen erzielten Ergebnisse von denen der Laborversuche abweichen, lässt sich nach den vorliegenden Ergebnissen die Entphosphorung der Abwässer durch die Behandlungsdauer, tendenziell höhere pH-Werte und höhere Behandlungstemperaturen positiv

beeinflussen. Durch die Auslegung der Festbettreaktoren, wie zum Beispiel die Durchflusslänge, das aktive Reaktionsvolumen und die Auswahl geeigneter Körnungen ist ein weiteres Optimierungspotential gegeben. Basierend auf den gemachten Erfahrungen erscheint somit auch in der Praxis die Einstellung eines Phosphorgehalts < 2 mg/l im gereinigten Abwasser realisierbar. Nach vorläufiger Einschätzung wird hierfür ein Reaktionsvolumen von 1,5 bis 2 m³ Stahlwerksschlacke je Einwohner benötigt, entsprechend etwa 2,5 bis 3,5 t. In der Praxis eröffnet sich damit zumindest für kleinere Abwasserbehandlungsanlagen im ländlichen Bereich eine mit einfachen Mitteln zu realisierende Möglichkeit, die in die Vorfluter eingetragene Phosphorfracht deutlich zu reduzieren. Der Einsatz der Stahlwerksschlacken am Ende ihrer Nutzungsdauer in Abwasserbehandlungsanlagen ist grundsätzlich möglich. In wirtschaftlicher Hinsicht sind jedoch Kosten für Transport und Aufbereitung zu einer geeigneten Düngemittelkörnung zu berücksichtigen.

Literatur

- [1] Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23.10.2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (Wasserrahmenrichtlinie)
- [2] Richtlinie 91/271/EWG des Rates vom 21.05.1991 über die Behandlung kommunaler Abwässer
- [3] Chazarenc, F., Kacem, M., Gerente, C., Andres, Y.: Active filters: a mini review on the use of industrial by-products for upgrading phosphorous removal from treated wetland; Proceedings of the 11th international conference on wetland systems for water pollution control, Indore, India, 01.-07.11.2008
- [4] Using Slag as Sorbent to Remove Phosphorus from Wastewater; Forschungsprojekt, durchgeführt mit finanzieller Unterstützung des Research Fund for Coal and Steel (RFCS), Vertragsnummer RFCS-CT-2009-00028