

Verfestigung von Schlämmen aus Nassentstaubungsanlagen der Eisen- und Stahlindustrie

Dr.-Ing. P. Drissen, D. Algermissen, M.Sc.

Einleitung

In integrierten Hüttenwerken wird im Hochofenprozess aus Eisenerz Roheisen erzeugt, das dann im Konverter zu Rohstahl weiterverarbeitet wird. Grundsätzlich sind diese Prozessschritte mit Entstaubungsanlagen ausgerüstet, wobei Trocken- oder Nassentstaubungsanlagen oder eine Kombination aus beidem zum Einsatz kommen.

Bei der Trockenentstaubung entstehen Stäube, die zu fast 100 % recyclingfähig sind. Die Stäube werden entweder ohne weitere Vorbehandlung über das Sinterband recycelt oder unter Zusatz von Bindemitteln zu Steinen oder Briketts verarbeitet. Das interne Recycling dieser Stäube ist gängige Praxis und stellt einen wesentlichen Beitrag zur Kreislaufwirtschaft und Umweltentlastung dar.

Im Gegensatz dazu ist der Wiedereinsatz von den in Nassentstaubungsanlagen entstehenden Schlämmen in die entsprechenden Prozessstufen stark eingeschränkt. Dies ist insbesondere in dem hohen Wassergehalt, der ihr Handling und Recycling erschwert, aber auch in bestimmten Inhaltsstoffen begründet. Aus diesem Grund werden lediglich Teilmengen in speziell dafür ausgelegten Aggregaten verarbeitet [1, 2].

Schlämme aus Nassentstaubungsanlagen in Deutschland werden im großen Umfang von über 300.000 t pro Jahr auf Deponien untergebracht (Bild 1), obwohl sie hohe Anteile an Wertstoffen wie Eisenoxide bzw. Kohlenstoff enthalten [3-5]. Hier sind insbesondere die feinkörnigen Konverter-Schlämme (LD-Schlämme) aus der Entstaubung der Konverter und die Gichtgas-Schlämme (GiGa-Schlämme) aus der Entstaubung der Hochöfen zu nennen, die zusammen 87 % der deponierten Stäube und Schlämme ausmachen. Auch international stellen sich diese Verhältnisse ähnlich dar, wobei entsprechende Daten aus dem nicht europäischen Raum aufgrund weniger restriktiver Auflagen bei der Nutzung nicht direkt vergleichbar sind [6].

Unterstellt man überschlägig Gehalte von 30 % Fe_{ges.} und 25 % Kohlenstoff für Gichtgas-Schlämme bzw. von 60 % Fe_{ges.} für Konverter-Schlämme, ergibt sich rein rechnerisch ein Wertstoffpotential von rund 135.000 t Eisen und 40.000 t Kohlenstoff, das derzeit nicht genutzt wird.

Ziel eines kürzlich abgeschlossenen Vorhabens war es, gemeinsam mit der Fa. Volmer Betonwerk GmbH & Co. KG, Duisburg, ein alternatives, umweltschonendes Verfahren zur Verfestigung und Formung von Schlämmen aus Nassentstaubungsanlagen zu entwickeln. In dem von der Deutschen Bundes-

Inhalt	Seite
Verfestigung von Schlämmen aus Nassentstaubungsanlagen der Eisen- und Stahlindustrie P. Drissen, D. Algermissen	1
REStrateGIS – Wertstoffrückgewinnung aus Hüttenhalden D. Algermissen, P. Drissen	9
Brückenkappen aus Beton mit CEM III/A 42,5 N – Ein Beitrag zur sachgerechten Bewertung – A. Ehrenberg, V. Feldrappe	16
Produktion und Nutzung von Eisenschlacken im Jahr 2015 Th. Merkel	22

stiftung Umwelt geförderten Vorhaben wurden hierzu im Jahr 2015 umfangreiche Laboruntersuchungen durchgeführt, mit denen wesentliche Hemmnisse erkannt wurden, die einer Agglomeration der Schlämme entgegenstehen und Strategien zu deren Überwindung entwickelt [7].

Mit dem neu zu entwickelnden Verfahren soll es möglich werden, Schlämme zu Agglomeratsteinen zu formen, die dann in metallurgischen Prozessen rezirkuliert werden können, wie es mit Stäuben aus Trockenentstaubungsanlagen bereits betriebliche Praxis ist.

Mit dem Wiedereinsatz von Schlämmen in fester Steinform könnte eine Deponierung vermieden, das interne Recycling von Wertstoffen ermöglicht und damit der Forderung des Kreislaufwirtschaftsgesetzes Rechnung getragen werden.

Kennzeichnung der Schlämme

Potentielle Ursachen, die einer erfolgreichen Verfestigung von Schlämmen entgegenstehen, sind eine zu hohe Restfeuchte, Lösungsbestandteile in der Restfeuchte (Porenwasser), ungünstige physikalische Strukturen wie Korngröße und Kornform sowie eine ungünstige mineralische Zusammensetzung. Eine systematische Betrachtung dieser Einflussgrößen war bislang nicht erfolgt. Die grundsätzliche Aufgabenstellung des Projekts bestand folglich darin, Wissen zu diesen Eigenschaften zu erarbeiten und zu nutzen, um geeignete Maßnahmen für ihre Verfestigung abzuleiten, so dass formstabile Agglomeratsteine hergestellt und in die metallurgischen Prozesse zurückgeführt werden können.

Für die Untersuchungen wurden verschiedene Gichtgas- und Konverter-Schlämme sowie einzelne Stäube aus drei verschiedenen Hüttenwerken näher untersucht.

Wesentliches Merkmal der Stäube und Schlämme aus Entstaubungsanlagen der metallurgischen Prozessstufen der Hüttenwerke ist ihre Feinheit. Korngrößenverteilungen sind mit Ausnahmen von Elektroofenstaub in der Literatur nicht verfügbar [8, 9]. Bild 2 zeigt Orientierungswerte für die mittels Laserbeugung bestimmten Korngrößenverteilungen von Schlämmen und Stäuben.

Während Gichtgas-Stäube mit einem d_{50} -Wert von etwa 120 μm relativ grob sind, weisen Gichtgas-Schlämme eine deutlich geringere Korngröße auf, die allerdings mit d_{50} -Werten von etwa 3 bis 40 μm in weiten Grenzen variieren können. Konverter-Stäube sind mit einem d_{50} -Wert von etwa 10 μm deutlich feiner und liegen im Bereich der d_{50} -Werte von Konverter-Schlämmen mit etwa 3 bis 30 μm . Wiederholungsmessungen an Schlamm- bzw. Staub-Lieferungen einzelner Werke bestätigten eine große Schwankungsbreite der Kornverteilung.

Neben der Korngrößenverteilung wurde auch die Kornform der Schlämme untersucht. Gichtgas-Schlamm und Konverter-Schlamm weisen tendenziell unterschiedliche Kornformen auf, wie exemplarisch in Bild 3 dargestellt. Beim Gichtgas-Schlamm

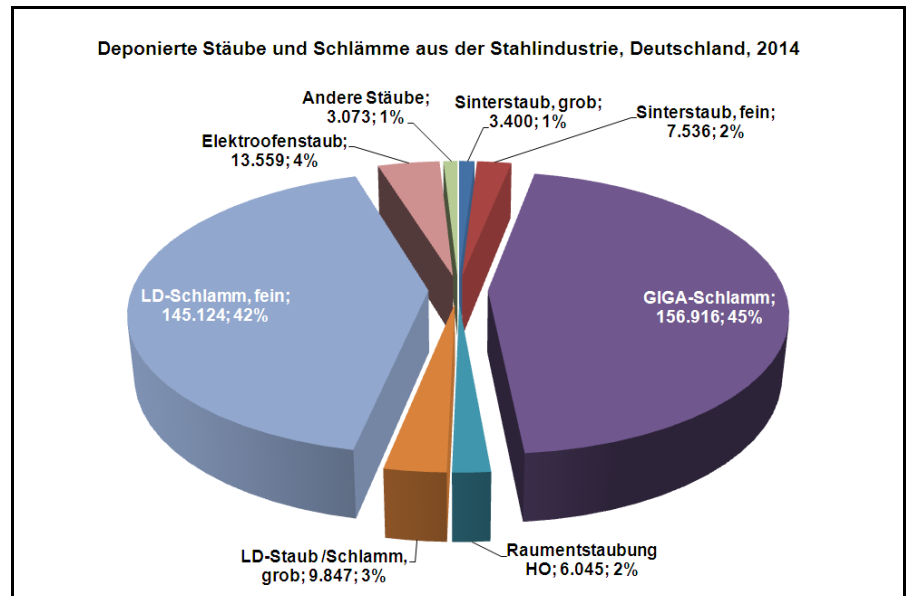


Bild 1: Deponierte Staub- und Schlammengen aus den Hüttenwerken (BRD 2014)

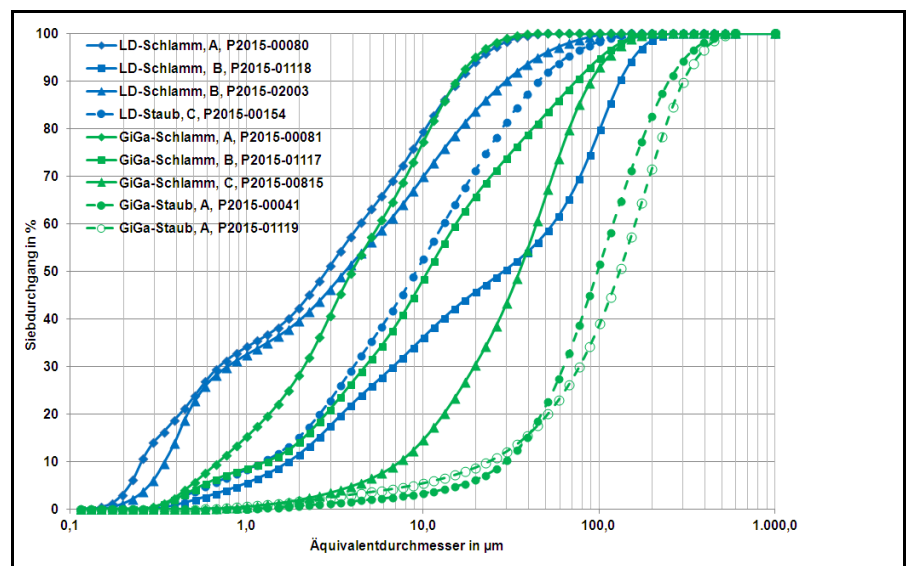


Bild 2: Kumulative Korngrößenverteilung von Stäuben und Schlämmen

sind in der Grundmatrix eher rundliche, gedrungene Partikel (ca. 10 μm) und längliche Partikel (< 5 μm) sowie Zwischenformen vorhanden. Graphitartige Lamellen sind nicht zu erkennen. Beim Konverter-Schlamm treten eher kleinste, teils kantige Partikel (< 1 μm) auf. Die Partikel im Gichtgas-Schlamm und Konverter-Schlamm neigen zur Bildung von Agglomeraten, wobei dieser Effekt beim Konverter-Schlamm stärker ausgeprägt ist. Auch im mikroskopischen Streupräparat waren diese Agglomerate der Konverter-Schlämme nur schwer zu vereinzeln.

Ein weiteres Merkmal der Schlämme, aber auch der Stäube, ist ihr hoher und schwankender Wassergehalt (Tabelle 1). Auch nach Ablagerung augenscheinlich erdfeuchte bis trockene Schlämme weisen relativ hohe

Restfeuchten bis über 30 % auf. Dies führt häufig zu Verklumpungen, die wesentliche Anteile an physikalisch gebundenem Wasser enthalten. Wie aus Tabelle 1 abzulesen ist, nimmt die Feuchte in den Schlämmen mit abnehmender Agglomeratgröße tendenziell ab. Allerdings wird in derben Agglomeraten, im Beispiel die Faktion > 5 mm, der größte Anteil des Gesamtwassers gebunden.

Die chemischen Zusammensetzungen verschiedener Schlämme und Stäube sind exemplarisch in Tabelle 2 aufgeführt.

Konverter-Schlämme aus der Nassentstaubung der Konverter enthalten zwischen 35 und 56 % Eisen. Kohlenstoff ist aufgrund der oxidierenden Fahrweise des Konverterprozesses nur sehr untergeordnet

vorhanden. Neben Eisen enthalten sie 15 - 25 % CaO und ca. 1 % MgO. Alkalien und Halogenide sind nur als Nebenbestandteile vorhanden. Der Zinkgehalt liegt zwischen 0,4 % und 2,3 %. Zink wird im Konverterprozess hauptsächlich durch den Prozessschrott eingetragen. Je höher der Anteil verzinkter Bleche im Prozessschrott ist, umso höher ist der Zinkgehalt im Schlamm. Da Zink bzw. Zinkverbindungen einen niedrigen Dampfdruck besitzen, wird Zink im Abgasstrom angereichert. Konverter-Stäube enthalten im Vergleich zu Konverter-Schlämmen einen geringfügig höheren Eisengehalt von ca. 60 %. Der Zinkgehalt der Stäube ist in der Regel geringer als in den Konverter-Schlämmen, da das dampfförmige Zink im Abgasstrom zu feinen Partikeln kondensiert und Feinanteile sich vorzugsweise bei der Nassabscheidung im Schlamm anreichern.

Gichtgas-Schlämme aus der Nassentstaubung der Hochöfen weisen Eisengehalte von ca. 25 % auf; die Streuung der Werte ist gering. Im Gegensatz zu den Konverter-Schlämmen besitzen die Gichtgas-Schlämme Kohlenstoffgehalte zwischen 25 und 40 %. Alkalien und Halogenide sind ebenfalls nur im geringen Umfang vorhanden. Die analysierten Zinkgehalte variierten zwischen 0,9 % und 3,7 %. Zink wird in den Hochofen hauptsächlich über den Sinter eingebracht. Zink ist in allen metallurgischen Prozessen ein unerwünschtes Element. Dies gilt vor allem für den Hochofenprozess, da Zink im Prozess nicht vollständig ausgetragen wird und zu Ansätzen im Schachtbereich des Hochofens führt und damit den Ofengang negativ beeinflusst. Die Zinkfracht im Hochofen wird daher in der Regel begrenzt.

Neben der chemischen hat auch die mineralische Zusammensetzung Einfluss auf die Eigenschaften dieser Stoffe. Mineralische Zusammensetzungen sind exemplarisch in nachfolgender [Tabelle 3](#) aufgeführt.

Konverter-Schlämme enthalten Eisen in oxydischer Form als Magnetit (Fe_3O_4), als Hämatit (Fe_2O_3) und als Wüstit (FeO_x). Metallisches Eisen und Kohlenstoff als Graphit sind erwartungsgemäß nur untergeordnet erkennbar. Kalk, der als Schlackenbildner in den metallurgischen Prozessen verwendet wird, liegt als freier Kalk (CaO_{frei}) oder Portlandit ($Ca(OH)_2$), als Dicalciumferrit ($Ca_2Fe_2O_5$) und als Calcit ($CaCO_3$) vor. Zink ist in Konverter-Schlämmen nicht als Zinkit (ZnO) nachweisbar. Zink ist vermutlich in Spinellen als

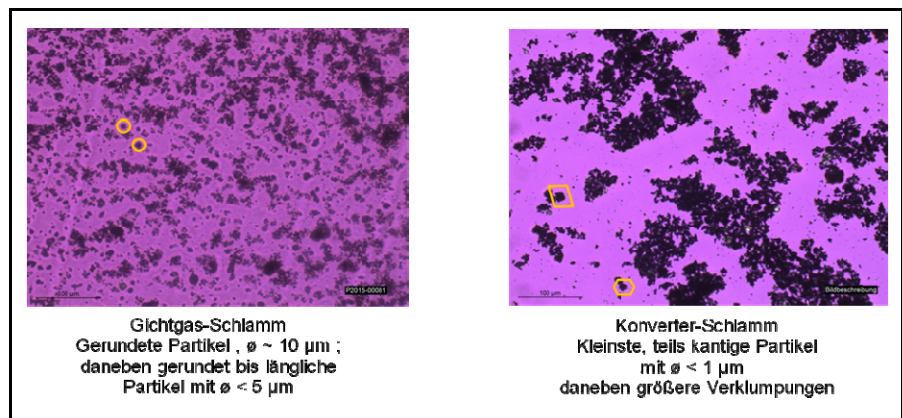


Bild 3: Kornformen von Gichtgas- und Konverter-Schlamm

Fraktion	mm	> 5	3,15 - 5	1 - 3,15	0,5 - 1	< 0,5
Anteil der Fraktion	M.-%	60,7	11,4	10,8	9,2	7,8
Feucht in Fraktion	M.-%	30,7	29,7	29,3	27,6	23,3
Anteil an Gesamtfeuchte	M.-%	63,1	11,5	10,7	8,6	6,2

Tabelle 1: Feuchtigkeitsgehalte in unterschiedlichen Kornfraktionen von Gichtgas-Schlamm

Franklinit ($ZnFe_2O_4$) gebunden. Die Konverter-Stäube weisen röntgenographisch eine vergleichbare mineralische Zusammensetzung wie die entsprechenden Schlämme auf.

Auch die Gichtgas-Schlämme aus der Nassentstaubung der Hochöfen bestehen mineralisch im Wesentlichen aus Magnetit (Fe_3O_4) und Hämatit (Fe_2O_3) und untergeordnet aus Wüstit (FeO_x) oder metallischem Eisen. Als zinkhaltige Phasen wurden Spinelle (Franklinit, $ZnFe_2O_4$) und Zinkit ($Fe_{0,8}Zn_{0,2}O$) erkannt. Kohlenstoff liegt als Graphit in Spuren vor. Da die chemische Analyse jedoch hohe Kohlenstoffgehalte um 25 % aufweist (Tabelle 2), liegt dieser mit hoher Wahrscheinlichkeit als amorphe Phase in Form diverser Kohlenstoffträger und nicht als kristalliner Bestandteil vor. Kalk tritt als Calcit ($CaCO_3$) in Spuren auf. Alkalimetalle, wie Natrium und Kalium, bilden verschiedene Salze, wie Sylvit ($Na_{0,4}K_{0,6}Cl$), Natriumchlorat ($NaClO_3$) und Büschitt ($K_2Ca(CO_3)_2$), die als Spurenbestandteile vorliegen. Auch die Gichtgas-Stäube weisen röntgenographisch erwartungsgemäß eine weitgehend identische mineralische Zusammensetzung wie die Gichtgas-Schlämme auf.

Aus der mineralogischen Untersuchung ist ableitbar, dass Konverter- und Gichtgas-Schlämme grundsätzlich eine ähnliche mineralische Zusammensetzung wie die entsprechenden Stäube aufweisen. Insbesondere die für die Rückgewinnung der Wert-

stoffe Eisen und Kohlenstoff wichtigen Bestandteile liegen in gleicher mineralischer Form vor und sind mit den in den metallurgischen Prozessen eingesetzten Materialien, wie Erzen, Kohlenstoffträgern und Schlackenbildnern vergleichbar.

Aus den Daten zur chemischen und mineralischen Zusammensetzung ist erkennbar, das Zink in den Schlämmen und Stäuben aus den Entstaubungsanlagen der metallurgischen Aggregate in unterschiedlichen Konzentrationen und Bindungsformen vorliegt. Aufgrund von Literaturangaben [10] ist eine Beeinträchtigung der angestrebten Frühfestigkeit zementgebundener Agglomeratsteine durch Zinkphasen zu erwarten. Da das im Porenwasser gelöste und damit verfügbare Zink schneller auf das Abbinden Einfluss nimmt als das im Feststoff gebundene Zink, wurde im Rahmen der Kennzeichnung der Stäube und Schlämme auch das im Porenwasser enthaltene Zink bestimmt. Literaturangaben zur Zinklöslichkeit metallurgischer Schlämme liegen nicht vor.

Um Aussagen zur Zusammensetzung der Porenlösungen zu erhalten, wurde von den untersuchten Proben die Gesamtfeuchte bestimmt und anschließend destilliertes Wasser bis zu einem Wasser-Feststoff-Verhältnis von 10 zu 1 zugesetzt. Das Wasser-Feststoff-Gemisch wurde anschließend 24 Stunden über Kopf geschüttelt, die überstehende Lösung filtriert und das Eluat chemisch analysiert ([Tabelle 4](#)).

Herkunft:		A	B	B	C	A	B	C	A	B
Probe:		Konv.-Schlamm	Konv.-Schlamm	Konv.-Schlamm	Konv.-Staub	GiGa-Schlamm	GiGa-Schlamm	GiGa-Schlamm	GiGa-Staub	GiGa-Staub
		P2015-00080	P2015-01118	P2015-02003	P2015-00154	P2015-00081	P2015-01117	P2015-00815	P2015-00041	P2015-01119
Restfeuchte	M.-%	> 99	11,5	19,3	11,6	> 99	28,9	31,3	4,9	22,8
Fe _{ges.}	M.-%	51,2	56,2	34,8	60,4	25,3	26,4	25,2	18,8	23,5
TIC als CO ₂	M.-%	23,7	2,0	7,0	2,4	7,5	22,8	11,5	9,4	11,8
C elementar	M.-%	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	25,0	24,8	39,6	35,6	35,4
SiO ₂	M.-%	1,2	2,8	4,3	1,3	7,5	6,0	4,5	7,4	7,7
Al ₂ O ₃	M.-%	0,2	0,7	n.b.	n.b.	2,8	2,6	2,4	n.b.	2,0
CaO	M.-%	15,1	25,1	16,6	6,4	4,2	5,2	4,4	5,8	5,5
MgO	M.-%	0,8	0,5	1,1	1,0	1,0	0,8	0,4	1,7	0,8
K ₂ O	M.-%	0,1	0,0	0,1	0,4	0,1	0,1	1,0	0,5	0,3
Na ₂ O	M.-%	0,1	0,0	0,1	0,4	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1
Zn	M.-%	2,3	0,4	1,4	1,1	2,4	3,7	0,9	0,1	0,1

Tabelle 2: Chemische Analyse von Konverter- und Gichtgas-Schlamm (Konverter- und Gichtgas-Staub zum Vergleich)

Herkunft:		A	B	B	C	A	B	C	A	B
Probe:		Konv.-Schlamm	Konv.-Schlamm	Konv.-Schlamm	Konv.-Staub	GiGa-Schlamm	GiGa-Schlamm	GiGa-Schlamm	GiGa-Staub	GiGa-Staub
Mineral	Formel	P2015-00080	P2015-01118	P2015-02003	P2015-00154	P2015-00081	P2015-01117	P2015-00815	P2015-00041	P2015-01119
Quarz	SiO ₂			*		*	*	*	(X)	*
Graphit	C		*	*	*	*	*	*	*	*
Spinnelle	(Fe,Zn) ₃ O ₄	X		(X)	X	(X)	(X)	(X)	(X)	X
Hämatit	Fe ₂ O ₃	X	(X)		(X)	(X)	(X)	(X)	X	
Wüstit	FeO _x	X	(X)	X	(X)	*	*	*		
met. Eisen	Fe		(X)	*	(X)	*	*	*		
Dicalciumferrit	Ca ₂ Fe ₂ O ₅		(X)							
Merwinit	Ca ₃ MgSi ₂ O ₈				X				X	
Zinkit/Wüstit	Fe _{0,8} Zn _{0,2} O					*	*	*	*	*
Freikalk	CaO		(X)							
Portlandit	Ca(OH) ₂	*	X							
Calcit	CaCO ₃	(X)	*	(X)		?	*	*	?	*
Sylvit	Na _{0,4} K _{0,6} Cl					*	*		*	*
Natriumchlorat	NaClO ₃					*				

X:= Hauptbestandteil, (X):= Nebenbestandteil, *:= Spurenbestandteil, ?:= mögliche Phase

Tabelle 3: Mineralogische Analyse von Konverter- und Gichtgas-Schlamm (Konverter- und Gichtgas-Staub zum Vergleich)

Konverter-Schlämme weisen pH-Werte um 12, Gichtgas-Schlämme um 9 auf. Die pH-Werte korrelieren ebenso wie die elektrische Leitfähigkeit mit der Ca²⁺-Konzentration im Eluat bzw. mit dem CaO-Gehalt im Feststoff, der prozessbedingt beim Konverterverfahren höher liegt. Die Zinkgehalte im Eluat der Konverter-Schlämme sind höher als die der Gichtgasschlämme, obwohl tendenziell die Gichtgasschlämme höhere Zinkgehalte im Feststoff aufweisen. Dies ist bedingt durch den höheren pH-Wert der Konverter-Schlämme im Vergleich zu den Gichtgas-Schlämmen und dem amphoteren Charakter des ZnO, der eine hohe Löslichkeit bei niedrigen und sehr hohen pH-Werten bewirkt. Das röntgenographisch festgestellte Auftreten von Salzen in den

Schlämmen zeigt sich in Form höherer Alkali-, Chlorid- und Sulfatgehalte im Eluat. Die im Eluat bestimmten Schwermetallkonzentrationen an Eisen und sechswertigem Chrom sind sehr gering und ebenso wie die Alkali-, Chlorid- und Sulfatgehalte im Hinblick auf die Herstellung von Agglomeratsteinen nicht relevant.

Potenzielle Einflussgrößen auf die Festigkeitsentwicklung

Im Hinblick auf die Fragestellung des Projekts ergeben sich aus den vorstehenden Ausführungen mehrere Hinweise für die Herstellung fester Agglomeratsteine aus Schlämmen. Dies betrifft insbesondere die Entwicklung einer ausreichenden Früh-

festigkeit (Druckfestigkeit nach 3 Tagen Lagerung), um das Handling derartiger Agglomeratsteine zu gewährleisten.

Frühfestigkeiten aus ersten Versuchsserien zur Herstellung zementgebundener Agglomeratsteine wurden in Korrelation zu ausgewählten Parametern aus den Bereichen Korngrößenverteilung, Kornformparameter, Mineralogie und Chemie gesetzt. Für die Korrelation wurden ausschließlich Versuchsserien mit einem Portlandzement mit 5.800 cm²/g (Zement-Typ 1) herangezogen. Die Korrelationsanalyse zielte lediglich darauf ab, wesentliche Einflussgrößen auf die Frühfestigkeit von Agglomeratsteinen zu identifizieren, nicht aber auf eine mathematische Modellierung von Materialeigen-

Herkunft:		A	B	B	C	A	B	C	A	B
Probe:		Konv.-Schlamm	Konv.-Schlamm	Konv.-Schlamm	Konv.-Staub	GiGa-Schlamm	GiGa-Schlamm	GiGa-Schlamm	GiGa-Staub	GiGa-Staub
		P2015-00080	P2015-01118	P2015-02003	P2015-00154	P2015-00081	P2015-01117	P2015-00815	P2015-00041	P2015-01119
pH		12,3	12,7	11,9	12,4	8,0	10,0	9,3	8,4	11,1
el. Leitf.	μS/cm	n.b.	8920	1166	8530	n.b.	393	330	3210	1257
Ca	mg/l	787,0	815,0	87,2	298,0	105,0	30,7	9,6	245,0	124,0
Cr ⁶⁺	mg/l	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Fe	mg/l	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,1	0,2	< 0,01
Na	mg/l	99,0	9,5	3,0	327,0	153,0	18,8	5,7	62,0	15,7
K	mg/l	311,0	6,2	6,0	472,0	185,0	35,8	97,1	286,0	50,9
Zn	mg/l	1,3	1,2	0,5	0,9	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
Cl	mg/l	424,0	2,9	25,0	346,0	583,0	49,0	17,0	970,0	309,0
SO ₄	mg/l	38,0	< 1,000	38,0	302,0	451,0	40,0	44,0	41,0	37,0

Tabelle 4: Analytik der Porenlösung (standardisiert, Feuchte W/F=10 eingestellt)

schaften und Frühfestigkeiten der Agglomeratsteine. Der schematische Zusammenhang ist in [Bild 4](#) dargestellt.

Eine gerundete Kornform wurde in der Korrelation bezüglich der Frühfestigkeit positiv bewertet. Da die Kornform jedoch lediglich pauschal (Gichtgas-Schlamm = 1, Konverter-Schlamm = 0) eingesetzt wurde, ist dieser Hinweis nur bedingt aussagekräftig. Tendenziell positiv im Hinblick auf eine angestrebte hohe Frühfestigkeit der Agglomeratsteine sind demnach jedoch:

- ◆ Ein größeres Kornband, entsprechend einem höheren d_{50} -Wert der Schlämme,
- ◆ die Zugabe von Stütz- bzw. Haftkorn aus Walzzunder (WZ),
- ◆ eine höhere Dichte der Steine, die durch die Zugabe von Walzzunder erzielt wird, der gleichzeitig als Stütz- bzw. Haftkorn fungiert,
- ◆ erwartungsgemäß ein höherer Zementgehalt.

Tendenziell negativ in Hinblick auf eine angestrebte hohe Frühfestigkeit der Agglomeratsteine sind demnach:

- ◆ Höhere Zink-Gehalte in der Porenlösung der Schlämme,
- ◆ höhere Kohlstoffgehalte, wie sie insbesondere bei den Gichtgas-Schlämmen auftreten.

Die Bewertung der verschiedenen Materialparameter der Schlämme lieferte trotz der begrenzten Datenlage Hinweise, wie eine Verbesserung der Verfestigungseigenschaften erzielt werden kann.

Ein Aspekt bei der Herstellung von Agglomeratsteinen betrifft das Auftreten von Zinkverbindungen und damit den Zinkgehalt in der Porenlösung der Schlämme. Es ist hinreichend bekannt, dass Zink einen negativen Einfluss auf das Abbindeverhalten von Portland-Zementen und damit auf die Frühfestigkeit zementgebundener Agglomeratsteine hat [10]. Zink tritt als Spinell (Franklinit) sowohl in Gichtgas-Schlämmen und -Stäuben als auch in Konverter-Schlämmen und -Stäuben auf (Tabelle 3). In Spinellen gebundenes Zink ist fest eingebunden, da Spinelle gegen lösende Angriffe weitestgehend inert sind. Gichtgas-Schlämme bzw. -Stäube enthalten jedoch zusätzlich Zinkit (Tabelle 3). Bei hohen pH-Werten, wie dies bei einer Zementbindung üblich ist, kann das im Zinkit gebundene Zink vermehrt in Lösung gehen. Insofern ist zu erwarten, dass sich die Verfestigung von Agglomeratsteinen aus Gichtgas-Schlamm bzw. -Staub schwierig

gestaltet als für Konverter-Schlamm bzw. -Staub. Eine Möglichkeit zur Herabsetzung des kritischen Einflusses von Zink in der Porenlösung der Schlämme ist, das in der Porenlösung befindliche Zink durch Zugabe anderer Stoffe als stabile Verbindung vor der Zementzugabe zu fällen. Allerdings würde dies in praktischer Hinsicht einen weiteren Arbeitsschritt bei der Verfestigung implizieren, der zu Lasten der Wirtschaftlichkeit gehen würde. Darüber hinaus würde jede Zugabe eine Absenkung der Wertbestandteile Eisen und Kohlenstoff bedeuten. Insofern wäre eine Abreicherung des Zinkgehalts im Feststoff wünschenswert. Dies wäre jedoch nur mit sehr aufwendigen zusätzlichen Verfahren möglich, wie beispielsweise dem CIROVAL-Prozess [11].

Im Hinblick auf eine hohe Frühfestigkeit stellt der Einsatz anderer Zementqualitäten auf Calcium-Sulfo-Aluminat-Basis, die

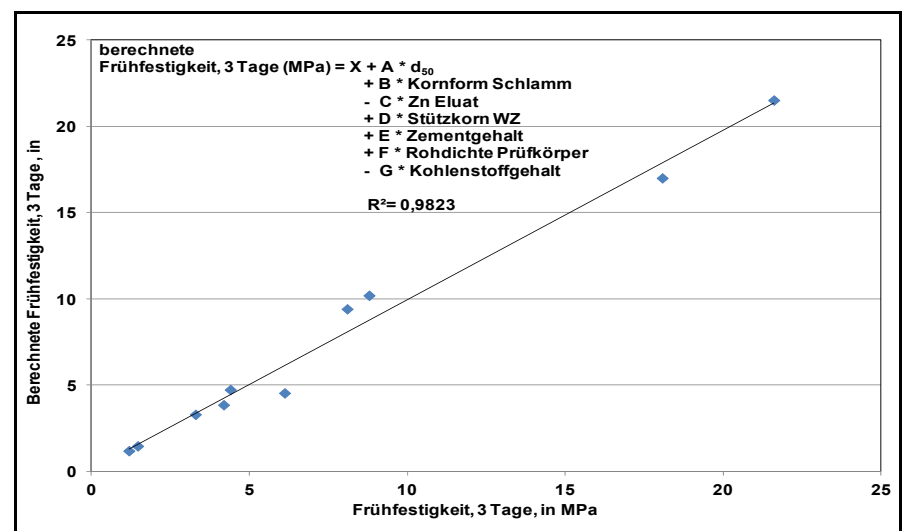


Bild 4: Auswirkung von Materialparametern auf die Frühfestigkeit von Agglomeratsteinen aus Gichtgas- und Konverter-Schlämmen

Lfd. Nr.	Material	Stahlwerk	Proben-Nummer	Zusatz		Zement		Rohdichte t/m ³	Festigkeit (3 Tage) MPa	Festigkeit (28 Tage) MPa
				Material	%	Typ	%			
1	Konverter-Schlamm	B	P2015-01118	WZ	20	1	10	3,6	21,6	
2	Konverter-Schlamm	B	P2015-01118	WZ	20	1	6,4	3,6	8,1	
3	Konverter-Schlamm	B	P2015-01118	-	-	1	10	3,5	8,8	11,6
4	Konverter-Schlamm	B	P2015-01118	-	-	1	7	3,6	6,1	8,7
5	Konverter-Schlamm	B	P2015-01118	WZ	20	4	10	3,5	18,1	
6	Konverter-Schlamm Bestimmung Schwankungsbreite	B	P2015-02003	WZ	0	1	10	3,5	4,8	
								3,5	4,7	
								3,5	4,5	
								3,5	4,1	
								3,5	4,7	

Tabelle 5: Festigkeitsuntersuchung von Probekörpern mit Konverter-Schlamm

nicht so sensibel auf Zink reagieren, eine Alternative dar. Dies ist für eine industrielle Umsetzung der Projektidee betriebswirtschaftlich zu prüfen, da derartige Zemente deutlich kostenintensiver als Portlandzemente sind.

Als weitere negative Einflussgröße wurde der Kohlenstoffgehalt identifiziert. Aufgrund der röntgenographisch nachgewiesenen amorphen Bestandteile der Gichtgas-Schlämme und -Stäube, bei denen es sich nach obiger Diskussion um amorphe Kohlenstoffträger handelt, kann nicht ausgeschlossen werden, dass diese ein grundsätzlich anderes Wasserbindevermögen aufweisen als die kohlenstoffarmen Konverter-Schlämme und -Stäube und der höhere Wassergehalt zu einer schlechteren Festigkeitsentwicklung führt. Dies hat sich später in verschiedenen Versuchsserien bestätigt.

Im Rahmen der Untersuchungen konnte nicht geklärt werden, wie dieser negative Einfluss minimiert werden kann. Eine Absenkung des Kohlenstoffgehalts speziell der Gichtgas-Schlämme wäre negativ zu bewerten, da damit ein wesentlicher Wertstoffträger der Gichtgas-Schlämme entfernt wird und damit der Anreiz für das Recycling als auch das Ziel der Einsparung des Rohstoffs Kohle entfallen.

Positiv im Sinne einer raschen Festigkeitsentwicklung sollte sich nach den gewonnenen Erkenntnissen eine Vergrößerung des Kornbands auswirken. Eine Vergrößerung des Kornbands durch Zugabe der vergleichsweise groben Gichtgas-Stäube zu Gichtgas-Schlämmen würde zu einer wenn auch geringen Abhebung des d_{50} -Wertes führen. Diese Maßnahme wäre aber aufgrund der teils stark schwankenden Sieblinien der Schlämme und Staube jeweils im Einzelfall vorab zu prüfen.

Eine Vergrößerung des Kornbands ist auch durch die Zugabe grobkörnigen Materials, wie Walzzunder, möglich. Walzzunder entsteht beim Walzen von Stahl und ist in den Hüttenwerken in größeren Mengen verfügbar. Walzzunder besteht nahezu zu 100 % aus Eisenoxiden und wird daher in den Hüttenwerken bereits als internes Recyclingmaterial genutzt. Damit steht ein geeignetes Material für die Kornvergrößerung zur Verfügung, dessen Zugabe sich nicht negativ auf den Wertinhalt der Agglomeratsteine auswirkt. Durch die Zugabe von Walzzunder wird aufgrund des hohen Eisengehalts gleichzeitig die Dichte der Agglomeratsteine erhöht, was sich gemäß der Korrelationsanalyse ebenfalls positiv auf die zu erzielende Frühfestigkeit auswirkt.

Verfestigungsversuche

Basierend auf den vorstehenden Untersuchungsergebnissen und Überlegungen wurden Maßnahmen abgeleitet, die eine Herstellung von Agglomeratsteinen aus Gichtgas- und Konverter-Schlämmen mit einer hohen Frühfestigkeit erlauben. Dies betrifft insbesondere

- ◆ die Kombination verschiedener Schlämme und Stäube in Abhängigkeit von der Sieblinie,
- ◆ die Zugabe von Walzzunder als Stützbzw. Haftkorn,
- ◆ der Einsatz spezieller Zementqualitäten, die weniger sensibel auf den Zinkgehalt reagieren.

Gichtgas- und Konverter-Schlämme wurden im Labor auf einen Wassergehalt nahe Null getrocknet und mit unterschiedlichen Zementqualitäten und -gehalten vermischt, wobei teilweise Walzzunder als Stützkorn zugegeben wurde. Die optimale Wasser-

menge zum Abbinden der Mischungen wurde empirisch durch Einstellen einer erdfeuchten Konsistenz ermittelt. Die Mischungen wurden mit einer Druckkraft von 24 N/mm² zu Agglomeratsteinen verpresst. Nach Öffnen der Pressform wurden die Agglomeratsteine von der Unterlage abgenommen und auf ein Trocknungsbrett überführt. Die erzeugten Probekörper waren formstabil, die Oberflächen glatt und die Kanten scharf konturiert. Nach einer Auslagerungszeit von 3 Tagen wurde jeweils die Druckfestigkeit der Probekörper bestimmt. Zielgröße war eine Frühfestigkeit von ca. 6 MPa, die erfahrungsgemäß einen weitestgehend unbeschädigten Transport und Materialumschlag erlaubt.

Kennwerte aus Kleinserien zur Herstellung von Agglomeratsteinen aus getrocknetem Konverter-Schlamm sind in Tabelle 5 aufgeführt. Probekörper ohne Zusatz von Walzzunder (Tab. 5, lfd. Nr. 3 und 4) mit Portlandzement erzielten Frühfestigkeiten von 8,8 MPa bei einem Zementanteil von 10 % und von 6,1 MPa bei einem geringeren Zementzusatz von 7 % erreicht. Die Werte der Frühfestigkeit liegen oberhalb des für eine großtechnische Erzeugung geforderten Wertes von 6 MPa. Mit zunehmender Lagerzeit wurden nach 28 Tagen Festigkeiten von 11,6 bzw. 8,7 MPa gemessen.

Kontrollmessungen an 5 Probekörpern einer weiteren Probe aus dem gleichen Hüttenwerk mit etwas höherem Zinkgehalt im Feststoff (Tabelle 2) lieferten unter gleichen Herstellungsbedingungen mit 10 % Portlandzement etwas geringere Frühfestigkeiten (Tab. 5, lfd. Nr. 6). Die bei diesem Versuch ermittelte Streubreite ist mit einer Standardabweichung von 0,2 MPa gering. Grundsätzlich bestätigt dies aber, dass die angestrebte Frühfestigkeit von 6 MPa für

Lfd. Nr.	Material	Stahlwerk	Proben-Nummer	Zusatz		Zement		Rohdichte t/m ³	Festigkeit (3 Tage) MPa	Festigkeit (28 Tage) MPa
				Material	%	Typ	%			
1	Gichtgas-Schlamm	B	P2015-01117	WZ	20	1	10	2,3	4,4	
2	Gichtgas-Schlamm	C	P2015-00815	WZ	20	1	10	1,9	0,8	
3	Gichtgas-Schlamm	B	P2015-01117	WZ	30	1	10	2,2	4,2	3,9
4	60 % Gichtgas-Schlamm 40 % Gichtgas-Staub	B	P2015-01117 P2015-01119	-	-	1	10	1,9	3,3	3,0
5	32 % Gichtgas-Schlamm 40 % Konverter-Schlamm	B	P2015-01117 P2015-01118	WZ	20	1	10	2,8	1,5	
6	20 % Gichtgas-Schlamm 60 % Konverter-Schlamm	B	P2015-01117 P2015-01118	WZ	20	1	10	3,1	1,2	
7	Gichtgas-Schlamm Bestimmung Schwankungsbreite	B	P2015-01117	WZ	0	4	10	2,0	4,8	
								2,0	4,0	
								2,0	3,0	
								2,0	3,9	
								2,0	3,4	
8	Gichtgas-Schlamm	B	P2015-01117	WZ	20	4	10	2,1	10,7	
9	Gichtgas-Schlamm	B	P2015-01117	WZ	20	4	10	2,2	8,8	
10	Gichtgas-Schlamm	B	P2015-01117	WZ	30	4	10	2,4	9,9	
11	Gichtgas-Schlamm	B	P2015-01117	WZ	20	4	5	2,3	5,4	
12	Gichtgas-Schlamm	B	P2015-01117	WZ	20	4	5	2,3	5,7	
13	Gichtgas-Schlamm	B	P2015-01117	WZ	30	4	5	2,4	6,8	
14	Gichtgas-Schlamm	B	P2015-01117	WZ	20	1	5	2,2	8,2	
						4	5			
15	Gichtgas-Schlamm	B	P2015-01117	WZ	30	1	5	2,4	9,8	
						4	5			
16	Gichtgas-Schlamm	B	P2015-01117	WZ	20	3	7	2,2	6,6	
						4	3			
17	Gichtgas-Schlamm	B	P2015-01117	WZ	30	3	7	2,4	7,8	
						4	3			

Tabelle 6: Festigkeitsuntersuchung von Probekörpern mit Gichtgas-Schlamm

Konverter-Schlämme eingestellt werden kann. Diese Versuche bestätigen den weiter oben diskutierten negativen Einfluss des Zinkgehalts bzw. den positiven Einfluss von Stützkorn auf die Festigkeit von Agglomeratsteinen aus Konverter-Schlämmen.

Mischungen (Tab. 5, lfd. Nr. 1 und 2) mit einem Zusatz von 20 % Walzzunder und Portlandzement zeigen Frühfestigkeiten, die bei 21,6 MPa mit 10 % Zement und 8,1 MPa mit 6,4 % Zement deutlich über dem geforderten Zielwert von 6 MPa liegen (Bild 5).

Bei der Verwendung von hochwertigen Calcium-Sulfo-Aluminat-Zement (Zement-Typ 4) in einer Mischung aus Konverter-Schlamm und 20 % Walzzunder (Tab. lfd. Nr. 5) wurde eine Frühfestigkeit von 18,1 MPa erzielt. Diese ist vergleichbar mit dem Wert von 21,6 MPa beim Einsatz des Portlandzements. Für die Verfestigung von Konverter-Schlämmen erscheint folglich der Einsatz kostenintensiver Spezialzemente nicht erforderlich.

Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse der Festigkeitsuntersuchungen an Probekörpern aus

Gichtgas-Schlämmen. Untersucht wurden Mischungen ohne und mit unterschiedlichen Mengen an Walzzunder als Stützkorn, unterschiedlichen Zementqualitäten sowie Mischungen aus Gichtgas- und Konverter-Schlamm.

Aufgrund der Erfahrungen mit höher Zinkhaltigem Konverter-Schlamm wurden für die Versuche mit Gichtgas-Schlamm bei der

Verwendung eines Portlandzements Walzzunder als Stützkorn mit verarbeitet. Dabei wurden jedoch keine ausreichenden Frühfestigkeiten im Sinne der Zielsetzung Frühfestigkeit > 6 MPa erzielt (Tab. 6, lfd. Nr. 1, 2, 3). Auch eine Kornvergrößerung durch Zugabe von Gichtgas-Staub oder Konverter-Schlamm führte zu keiner ausreichenden Frühfestigkeit (Tab. 6, lfd. Nr. 4, 5, 6).



Bild 5: Agglomeratsteine aus Konverter-Schlamm

Bei der Verwendung von 10 % hochwertigem Calcium-Sulfo-Aluminat-Zement für Agglomeratsteine aus Gichtgas-Schlamm ohne Walzzunder werden zwar tendenziell höhere Frühfestigkeiten ermittelt, jedoch schwanken die Frühfestigkeiten und liegen immer noch unter dem Zielwert von 6 MPa (Tab. 6, lfd. Nr. 7). Erst bei zusätzlichem Einsatz von Walzzunder als Stützkorn wird hier eine deutliche Verbesserung erzielt (Tab. 6, lfd. Nr. 8, 9, 10). Die Absenkung des Anteils an Calcium-Sulfo-Aluminat-Zement auf 5 % führt zu einer erwarteten Absenkung der Frühfestigkeit, die eine sichere Einstellung des Zielwerts 6 MPa nicht erlaubt (Tab. 6, lfd. Nr. 11, 12, 13).

Eine in Hinblick auf die Kostenoptimierung erprobte Kombination aus 5 % Portlandzement und 5 % Calcium-Sulfo-Aluminat-Zement mit Walzzunder erlaubte ebenfalls die Einstellung der angestrebten Frühfestigkeit > 6 MPa (Tab. 6, lfd. Nr. 14, 15).

Eine weitere Option in Hinblick auf eine Kostenminimierung stellt die Kombination aus 7 % sehr fein gemahlenem Portlandzement mit 7.400 cm²/g (Zement-Typ 3) und 3 % Calcium-Sulfo-Aluminat-Zement dar, mit der immerhin Frühfestigkeiten um 7 MPa erzielt wurden (Tabelle 6, lfd. Nr. 16, 17). Der positive Einfluss von Walzzunder wird auch hier bestätigt.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Herstellung von Agglomeratsteinen aus Gichtgas-Schlamm mit einer Frühfestigkeit > 6 MPa mit einem Portlandzementanteil von 10 % auch unter Einsatz eines Stützkorns nicht möglich ist. Dies gelingt erst bei der Verwendung von Calcium-Sulfo-Aluminat-Zement bzw. unter Berücksichtigung der Wirtschaftlichkeit, durch Kombinationen aus Portlandzement und Calcium-Sulfo-Aluminat-Zement, wobei steigende Anteile an Stützkorn sich positiv auswirken.

Der Vergleich der zusammenfassenden Ergebnisse (Tabelle 5 und 6) bestätigt die in der Analyse potentieller Einflussfaktoren auf die Festigkeitsentwicklung gewonnene Erkenntnis, dass sich höhere Gehalte an Kohlenstoff, wie sie in Gichtgas-Schlamm im Vergleich zu Konverter-Schlamm auftreten, nachteilig auf die Festigkeitsentwicklung auswirken. Dies kann offensichtlich auch nicht in ausreichendem Umfang durch Maßnahmen zur Verbesserung der Sieblinie der Schlämme/Schlamm-Staub-Gemische bzw. der Dichte der Prüfkörpern oder durch Zugabe von Konverter-Schlamm

oder Walzzunder als Stützkorn kompensiert werden.

Zusammenfassung und Ausblick

Zielsetzung des Forschungsvorhabens war die Entwicklung von Grundlagen für ein umweltschonendes Verfahren zur industriellen Verfestigung und Formung von Schlamm aus Nassentstaubungsanlagen der Eisen- und Stahlindustrie.

Im Rahmen der Projektarbeiten konnten im Labor aus Konverter-Schlamm und Gichtgas-Schlamm formstabile und damit für ein Recycling handhabbare Agglomeratsteine hergestellt werden. Die umfassenden Untersuchungsergebnisse der chemischen und mineralischen Zusammensetzung, der Korngrößenverteilung und Kornform sowie zum Einfluss von Stützkorn wurden analysiert und waren richtungsweisend für die Entwicklung von Rezepturen zur Verfestigung der Schlämme. Durch den Einsatz unterschiedlicher Zementarten wurden die angestrebten Kennwerte der Agglomeratsteine weiter optimiert.

Die Ergebnisse bilden die Grundlage dafür, auch Schlämme zu Steinen zu formen und diese dann in die metallurgischen Prozesse zu rezyklieren. Dies ist mit Stäuben aus Trockenentstaubungsanlagen bereits betriebliche Praxis. Durch den Wiedereinsatz von Schlamm in fester Steinform wird die zu deponierende Menge dieser Schlämme reduziert und damit der Kreislaufwirtschaft und der Ressourceneffizienz Rechnung getragen.

Für die Weiterentwicklung der erarbeiteten Ergebnisse zu einer großtechnischen Verarbeitung von Schlamm zu Agglomeratsteinen und deren Wiedereinsatz in die metallurgischen Prozesse wurde bei der Bundesstiftung Umwelt ein inzwischen bewilligtes Nachfolgeprojekt beantragt.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt.



Literatur

[1] Stubbe, G., Harp, G., Hillmann, C., Scholl, W.: Schließung von Stoffkreisläufen beim Einsatz von verzinktem Schrott im Oxygenstahlwerk, stahl und eisen 128 (2008) Nr. 2, S. 55-60

[2] Peters, M. et al.: OxiCup Furnace Technology, 2nd International Cupola Conference, Trier

[3] Drissen, P.: Aufkommen und Nutzung von Stäuben, Schlamm und Walzzunder; Report des FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e. V. 18 (2011) Nr. 1, S. 1-3

[4] Drissen, P., Mudersbach, D.: By-products in iron- and steelmaking – troublesome materials or secondary raw materials?, Proceedings of the 6th European Oxygen Steelmaking Conference, 07.09. - 09.09.2011 (nur elektronisch verfügbar)

[5] Bender, W., Endemann, G., Lungen, H. B., Wuppermann, C.-D.: Resource efficiency in the steel industry in Germany – status 2008, stahl und eisen 128 (2008) Nr. 11, S. 133-140

[6] World Steel Association: Steel Industry By-Products; 2010, Rue Colonel Bourg 120, B-1140 Brussels, Belgium

[7] Dislich, H., Abel, R., Drissen, P., Algermissen, D.: Umweltentlastung durch Entwicklung eines Verfahrens zur Verfestigung und Rückführung von Schlamm aus Nassentstaubungsanlagen der Eisen- und Stahlindustrie; Abschlussbericht über ein unter dem Aktenzeichen 32417/01 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördertes Entwicklungsprojekt, März 2016

[8] KMU-innovativ/Verbundprojekt "Innovatives Aufbereitungs- und Agglomerationsverfahren für Hüttenreststoffe" FKZ 033R050A-D

[9] Jung, H. P., Kühn, M., Jensen, J. T., Drissen, P.: Recycling of Zinc and Lead Containing Dusts from the Electric Arc Furnace; Abschlussbericht des EG-BRITE/EURAM Forschungsvorhabens Nr. BRE2.CT92.0116, 1995

[10] Lieber, W.: Einfluss von Zinkoxid auf das Erstarrungsverhalten von Portlandzement, Zement-Kalk-Gips 20 (1967) Nr. 3, S. 91-95

[11] Paul Wurth recycling process: CIROVAL™ BF sludge treatment by hydrometallurgical process, October 2014, persönliche Mitteilung

REStrateGIS – Wertstoffrückgewinnung aus Hüttenhalden

D. Algermissen, M.Sc., Dr.-Ing. P. Drissen

Einleitung

In den letzten Jahren ist der globale Bedarf an Rohstoffen deutlich stärker gestiegen als prognostiziert, sodass sich die dynamische Reichweite der Rohstoffe stetig verringerte. Dadurch kommt dem Thema Recycling in allen Anwendungsbereichen eine stetig wachsende Bedeutung zu. Weiterhin werden auch atypische Lagerstätten bereits heute schon erschlossen, um Alternativen zum Rohstoffimport zu finden. Hierzu zählen unter anderem die anthropogenen Lagerstätten der Industrie, welche in vielen Regionen Deutschlands existieren, meist jedoch ohne das vorhandene Wissen über die dort lagernden Sekundärrohstoffe. Daher war es eine zentrale Aufgabe im Projekt REStrateGIS, Halden auf unterschiedlichen Detektionsebenen mittels Geo-Fernerkundung zu lokalisieren und zu katalogisieren sowie die jeweiligen dort vorhandenen potenziellen recyclefähigen Metalle abschätzen zu können. Das Projektkonsortium bestand aus dem Fraunhofer UMSICHT als Koordinator sowie den Projektpartnern EFTAS Fernerkundung, dem Fachgebiet Geofernerkundung der Universität Halle-Wittenberg und dem FEHS-Institut.

Die Rohstoffeffizienz in der Stahlindustrie konnte in den letzten Jahrzehnten stark gesteigert werden, sodass die heute in Deutschland stahlerzeugenden Firmen mit ihrer Produktion nah am thermodynamischen Optimum arbeiten. So konnte beispielsweise das Eisenausbringen in den letzten 50 Jahren von 65 % auf über 90 % gesteigert werden oder der Einsatz an Reduktionsmitteln um etwa die Hälfte gesenkt werden [1]. Dies bedeutet jedoch auch, dass in den Nebenerzeugnissen wie Schlacken, Stäuben und Schlämmen der Stahlherstellung aus früheren Dekaden noch hohe Wertstoffpotentiale vorhanden sind, welche damals technisch nicht genutzt wurden. Die Potentialabschätzung und das Aufzeigen heutiger technischer Recyclingmöglichkeiten der damals nicht nutzbaren Metalle ergänzten den Projektteil der Fernerkundung.

Parallel zu den Arbeiten der Projektpartner zur Fernerkundung, wurde eine Modellhalde ausgewählt, um auch die Morphologie

von Halden anhand von Satellitendaten Haldentypen kategorisieren zu können. Diese Modellhalde in Unterwellenborn durfte im Rahmen des Projektes uneingeschränkt untersucht werden, um diverse Analysemethoden darzustellen und diese mit historischen Daten abzugleichen.

Historie

Die Halde in Unterwellenborn besitzt eine sehr vielseitige Historie, sodass dort die meisten Nebenerzeugnisse aus der Eisen- und Stahlindustrie angetroffen werden konnten. Gegründet wurde die damalige Maxhütte bereits Mitte des 19. Jahrhunderts. In den kommenden Jahrzehnten wurden mehrere Hochöfen und Bessemer-Konverter in Betrieb genommen, welche das angeschlossene Walzwerk belieferten. Bereits zu dieser Zeit wurde die erzeugte Hochofenschlacke zu Hüttensand granuliert und per Seilbahn zur Halde transportiert. Durch Gründung eines Zementwerks 1906 in unmittelbarer Standortnähe konnte der erzeugte Hüttensand direkt verarbeitet werden. Eine bereits seit mehreren Jahren errichtete Ziegelei produzierte Mauersteine aus der Schlacke [2].

Nachdem die phosphorarmen Erze, die für das Bessemer-Verfahren notwendig waren, zur Neige gingen und das Thomas-Verfahren sich verbreitete, wurde das Bessemer-Stahlwerk geschlossen und ein Thomas-Stahlwerk in Betrieb genommen, das von nun an Thomas-Stahl lieferte. Die erzeugte Thomasschlacke wurde gebrochen, gemahlen und anschließend als Düngemittel eingesetzt, die aufgrund des hohen P_2O_5 -Anteils von bis zu 14 % sehr begehrt war. In den 30er Jahren wurden im Werk für die Erzeugung von Edelstahl zwei Elektrolichtbogenöfen gebaut, welche von nun an parallel mit den vier Hochöfen betrieben wurden [3].

Nach kriegsbedingten Stillständen des Stahlwerks wurde die Produktion wieder aufgenommen und Schlackenziegelei und Zementwerk begannen aufgrund der großen Nachfragen mit dem Rückbau der alten Halde. Seither gab es auch eine Produktionsstätte für Hüttenwolle. Zudem wurde ein Niederschachtofen in Betrieb genommen [4].

Zu dieser Zeit, Anfang der 50er-Jahre, ging aufgrund der Schrottknappheit eine Sinteranlage in Betrieb, gefolgt von einer Rennanlage. Die eisenarme Schlacke wurde in der Baustoffindustrie eingesetzt, der Feinanteil < 1 mm wurde auf der Halde abgelagert.

In derselben Dekade wurde im Thomas- und im Elektro-Stahlwerk eine Eigenentwicklung einer Sauerstoffblasanlage gebaut, welche Prozesszeiten und Qualitäten deutlich verbesserte. Die Etablierung eines LD-Verfahrens konnte aus Kostengründen nicht realisiert werden [5].

Nach der Stilllegung der Rennanlage und des Niederschachtofens, insbesondere aufgrund der fehlenden heimischen Erze, wurde immer mehr in Filteranlagen zur Feingasreinigung von allen Prozessen investiert. Die dort angefallenen Stäube und Schlämme wurden auf der Halde abgelagert.

Durch das kontinuierliche Wachsen der Halde hätte diese ihre Kapazitätsgrenze bald erreicht, sodass in Verbindung mit steigenden Rohstoffpreisen eine Rückgewinnung der Materialien immer lukrativer wurde. So konnten beispielsweise mittels Magnetscheidung mehrere tausend Tonnen Schrott im Jahr zurückgewonnen werden [6].

Nach der Wiedervereinigung wurde die Maxhütte aus dem "volkseigenen Betrieb" in eine Kapitalgesellschaft umgewandelt, wodurch nur durch viele Änderungen das Stahlwerk schwarze Zahlen schreiben konnte. Dazu zählte auch die Schließung der gesamten Flüssigphase.

Nach einem Besitzerwechsel und mehreren Modernisierungsmaßnahmen wurden jedoch viele Probleme durch das Fehlen einer eigenen Stahlerzeugung erkannt, sodass 1995 ein Elektrolichtbogenofen in Betrieb ging, welcher seither aus Schrott den Rohstahl für das Stahlwerk liefert [7].

Die aus dieser bewegten Historie heraus gewachsene Halde beinhaltet somit Nebenerzeugnisse aus den meisten metallurgischen Aggregaten, welche völlig unterschiedliche Arten und Gehalte an Wertstoffen enthalten, Tabelle 1.

Prozess	Verwendungszweck der erzeugten Schlacken
Hochofen	vollständige Verwertung als Zement und Schlackensteine
Niederschachtofen	fast ausschließlich abgelagert auf der Halde Rest zur Erzeugung von Schlackenwolle
Rennofen	fast ausschließlich abgelagert auf der Halde
Thomas-Stahlwerk	vollständige Verwertung als Düngemittel
Elektro-Stahlwerk	fast ausschließlich abgelagert auf der Halde

Tabelle 1: Verwendung der erzeugten Schlacken nach Verfahren [5]

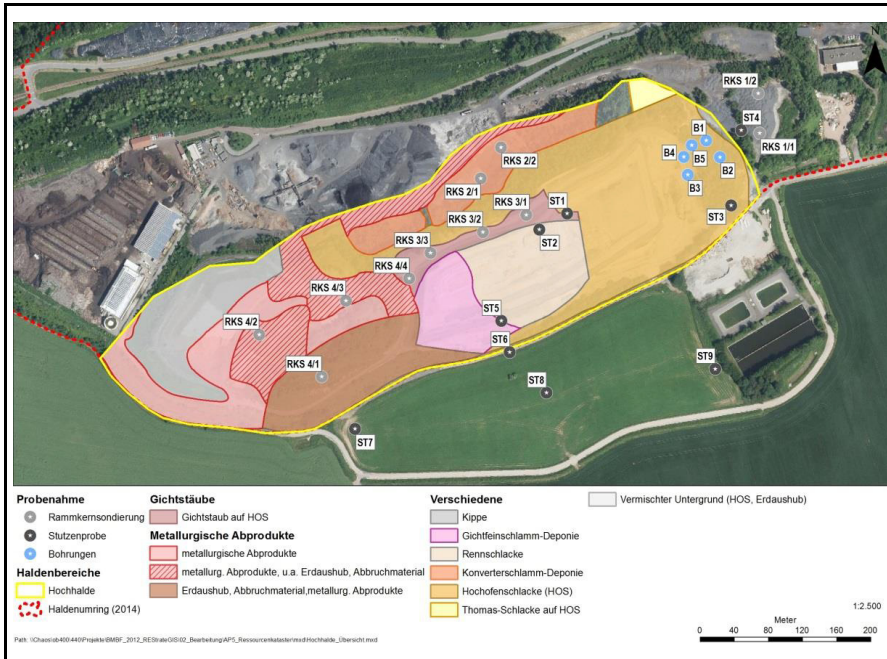


Bild 1: Unterschiedliche Bereiche der Halde Unterwellenborn [8]



Bild 2: Baggerschürfe und manuelle Probenahme

Neben dieser Auflistung der erzeugten Schlacken muss weiterhin beachtet werden, dass auch große Mengen an Stäuben und Schlämmen sowie Hüttenschutt aus unterschiedlichsten Anfallstellen abgelagert wurde.

Auf Basis dieser historischen Daten und zahlreicher Gespräche mit langjährigen Mitarbeitern wurde im Rahmen des Projektes die Halde in unterschiedliche Regionen eingeteilt, in welchen bestimmte Stoffgruppen vermutet wurden, **Bild 1**.

Probenahme und Analysemethoden

Zur Verifizierung der Unterteilung der Halde und Erweiterung des Wissensstandes der nicht sicher zuzuordnenden Regionen wurde eine große Anzahl an Proben genommen. Mittels Baggerschürfen konnten somit auch Proben aus unterschiedlichen Schichttiefen gesammelt werden, welche den historischen Verlauf der Halde darstellen, **Bild 2**. Die Proben wurden verortet und anschließend detailliert analysiert. Ergänzend dazu wurden Rammkernsondierungen von unterschiedlichen Haldenbereichen ausgewertet, um ein komplexes Abbild des zeitlichen Aufbaus des Haldenkörpers darzustellen.

Im Rahmen des Projektes konnte auf Basis dieser und der historischen Daten ein 3D-Modell entwickelt werden, das die Halde zu unterschiedlichen Zeitpunkten zeigt und die verschiedenen abgelagerten Materialien verortet darstellt. Dabei ist in **Bild 3** besonders gut das abgelagerte Material zu erkennen, welches mittels Seilbahn auf die Halde transportiert wurde (weiß). Nach Stilllegung der Seilbahn entwickelte sich die Halde in diesem Bereich topographisch deutlich anders, **Bild 4**.

Die von der Halde entnommenen Proben wurden zur Analytik in 3 Kampagnen unterteilt. Diese Vor-Separation geschah durch optische Begutachtung der diversen Materialien auf der Halde und Bewertung anhand der Erfahrung mit diversen Schlacken, Stäuben und Schlämmen.

Dabei wurden potentiell besonders wertvolle Materialien der ersten Kampagne zugeordnet, sodass folgende Probenanzahl den Kampagnen zugewiesen wurde:

- ◆ 1. Kampagne: 17 Proben
- ◆ 2. Kampagne: 20 Proben
- ◆ 3. Kampagne: 60 Proben

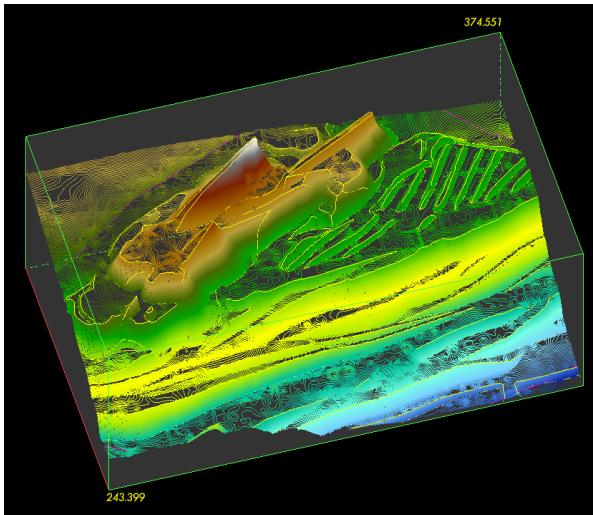


Bild 3: 3D-Modell der Halde im Jahr 1973

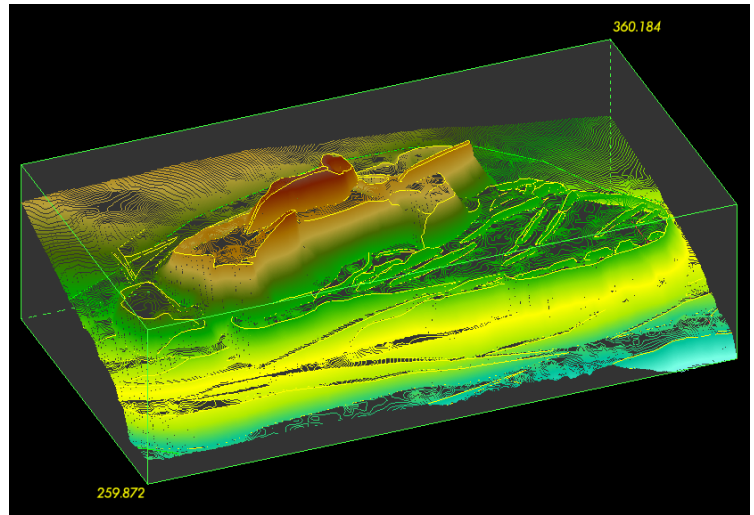


Bild 4: 3D-Modell der Halde im Jahr 1978

Für eine repräsentative Analytik und Darstellung der Proben waren größere Mengen notwendig, welche aufwendig homogenisiert werden mussten.

Die folgenden Arbeitsschritte dienen zur Qualifizierung der physikalisch trennbaren Metalle, da diese Separationsmöglichkeit vergleichsweise einfach und günstig ist.

Die physikalische Trennung von Schlacke und Metall im Labor geschah mittels Scheibenschwingmühle und Metallmaschensieben (0,5 mm und 0,09 mm). Das Prinzip funktioniert durch die unterschiedliche Duktilität von Metall und Schlacke. Über das Mahlen bis zur Gewichtskonstanz und fortwährendes Absieben entstehen die Fraktionen > 0,5 mm (metallreich), < 0,5 mm und > 0,09 mm (metallarm) und < 0,09 mm (metalllos), über dessen Massenbilanz der leicht trennbare Metallanteil berechnet werden kann.

Aufgrund der langen Lagerzeit und fortgeschrittenen Oxidation des Metalls wurden in nur 3 Proben metallarme Fraktionen (0,09 mm - 0,5 mm) zwischen 1,0 und 2,0 M.-% gefunden. Die restlichen Proben wiesen keinen mit dieser Methode bestimmbaren metallischen Anteil auf. Durch diese Tatsache wurde auf die zunächst geplante Reinigung des Metallanteils von Schlackenbestandteilen in einer Waschtrommel verzichtet, da das Abwaschen des Separationsmetalls aus dem zuvor genannten Schritt mit maximal 2,0 M.-% metallarmer Fraktion durch den erhöhten Aufwand nicht wirtschaftlich ist.

Die Analyse der chemischen Zusammensetzung stellte neben der Mineralogie die

Basischarakterisierung des Materials dar und wurde mittels Mikrowellenaufschluss und Nasschemie auf Haupt- und Nebenbestandteile sowie auf Spurenelemente durchgeführt. Anhand dieser Ergebnisse konnte das wirtschaftliche Potential durch eine pyrometallurgische Behandlung abgeschätzt werden.

Besonders die Bestimmung der metallisch vorliegenden Bestandteile in der Fraktion < 0,09 mm mittels Brom-Methanol-Extraktion, die durch die physikalische Aufbereitung nicht eruiert werden kann, bietet die Möglichkeit das Potential noch besser abzuschätzen. Diese Anteile sinken bei schmelzflüssiger Behandlung aufgrund ihrer höheren Dichte nach unten hin ab, sammeln sich zu einem Metallsumpf und lassen sich nach dem Abkühlen leicht trennen.

So konnte gezeigt werden, dass eine vergleichsweise einfache Metallrückgewinnung mittels typischer Aufbereitungsanlagen – bestehend aus Brecher und Magneten – nur zu einer geringen Wertstoffrückgewinnung führt. Die Summe der metallisch vorliegenden Stoffe lag bei den untersuchten Proben im Durchschnitt bei lediglich etwa 2,6 M.-%, sodass eine rein mechanische Aufbereitung als nicht sinnvoll erachtet werden kann. Die metalloxidischen Anteile liegen dagegen deutlich höher. Die untersuchten Proben besitzen zwar nur durchschnittlich 14 M.-% an oxidischem Eisen, jedoch zeichnen sich einzelne Bereiche der Halde mit bis zu über 56 M.-% FeO und Fe₂O₃ aus, Bild 5. Hochwertige Legierungselemente, wie beispielsweise Molybdän oder Titan, sind nur in sehr geringen Mengen enthalten.

Gemeinsam mit den Erkenntnissen zu den geringen metallischen Anteilen und den teils hohen metalloxidischen Anteilen, konnte die *konventionelle* Kohlenstoffreduktion als adäquat bestimmt werden, wodurch sich die unterschiedlichen Verfahren anbieten, welche Kohlenstoff als Reduktionsmittel nutzen, wie beispielsweise der Schachtofen. Durch Modellierung mit Hilfe der Reaktionsenthalpien der Metalloxide mit Kohlenstoff wurde rechnerisch ermittelt, welche Proben (bzw. Haldenbereiche) sich für eine Wertstoffrückgewinnung besonders anbieten. Diese Berechnungen wurden in schmelzmetallurgischen Versuchen validiert und brachten weitere Erkenntnisse über die entstehende Metallzusammensetzung und das diesbezügliche Verwertungspotential.

Die Gehalte an Zink, das über andere Verfahren zurückgewonnen werden kann, lagen mit etwa 4 M.-% vergleichsweise niedrig.

Durch weitere Untersuchungen der Materialien auf ihre Mineralogie hin konnten die Bindungsformen von reaktionsfähigen Bestandteilen dargestellt werden. Aufgrund des damals am Standort praktizierten Thomasverfahrens wurde erwartet einen Bereich mit sogenannter Thomasschlacke zu finden. Thomasschlacke wurde damals als hochwertiges Düngemittel aufgrund des hohen pflanzenverfügbaren Phosphatanteils von > 10 M.-% eingesetzt und lässt sich über die Mineralphasen bestimmen. Im Rahmen der Untersuchungen konnte solch ein Bereich identifiziert werden, sodass dieses Material ohne weitere Aufbereitung in der vorliegenden Form abgebaut und verwendet werden könnte. Trotz langer Ab-

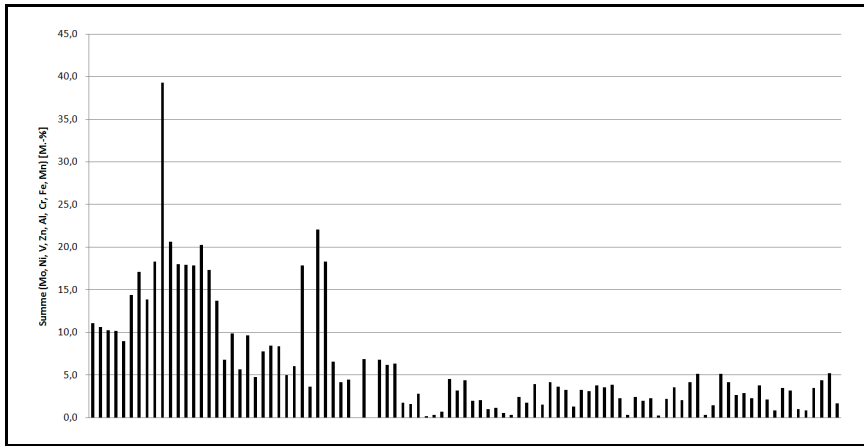


Bild 5: Summe der Feststoffgehalte von Mo, Ni, V, Zn, Al, Cr, Fe, Mn der untersuchten Proben

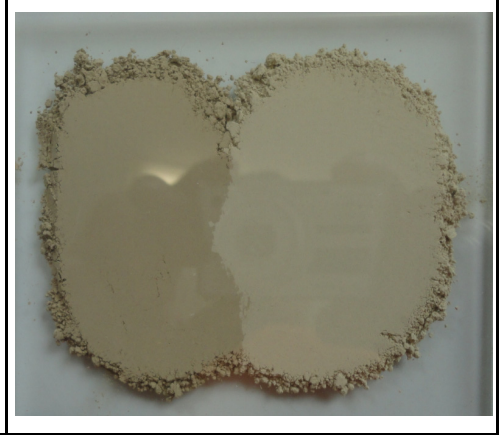


Bild 6: Historische Hüttensande von der Halde Unterwellenborn, aufgemahlen

gerungszeit zeigten Analysen des Materials eine sehr hohe Zitronensäurelöslichkeit des Phosphats und damit eine hohe Phosphorverfügbarkeit für die Pflanze von über 75 %.

In anderen Bereichen konnte historischer Hüttensand identifiziert werden, der bereits damals durch seine latent hydraulischen Eigenschaften als Bindemittel in der Baustoffindustrie eingesetzt wurde.

Die zwei genommenen Hüttensandproben (**Bild 6**: HS1, HS2) wurden im Zementlabor des FEhS-Instituts analysiert und auf Korngröße, Glasgehalt und ihre Hydratationswärme hin untersucht, die ein Maß für die Reaktionsfähigkeit darstellen.

Wie in **Bild 7** dargestellt, lag der Korn-Äquivalentdurchmesser etwas höher als bei heute üblichen Hüttensanden (HS S, HS D). Die Analyseergebnisse des Glasgehalts von 52,3 Vol.-% (HS1) und 46,7 Vol.-% (HS2), wären heute nicht mehr Normkonform, da sie unter den geforderten 66 Vol.-% liegen. Heute übliche Hüttensande besitzen Glasgehalte > 90-95 Vol.-%. Die spezifischen Hydratationswärmen in **Bild 8** lassen trotz der langen Ablagerungszeit auf eine noch gute Leistungsfähigkeit der historischen Hüttensande schließen.

Pyrometallurgische Wertstoffrückgewinnung

Die Hintergründe für die pyrometallurgischen Reduktionsversuche zur Wertstoffrückgewinnung im Schmelzlabor des FEhS-Instituts waren zum einen das Wertstoffpotenzial der unterschiedlichen Stoffgruppen aus einem Hüttenhaldenkörper zu identifizieren und zum anderen eine geeignete betriebliche Methode zu charakterisieren, die es später ermöglicht die Wertstoffe öko-

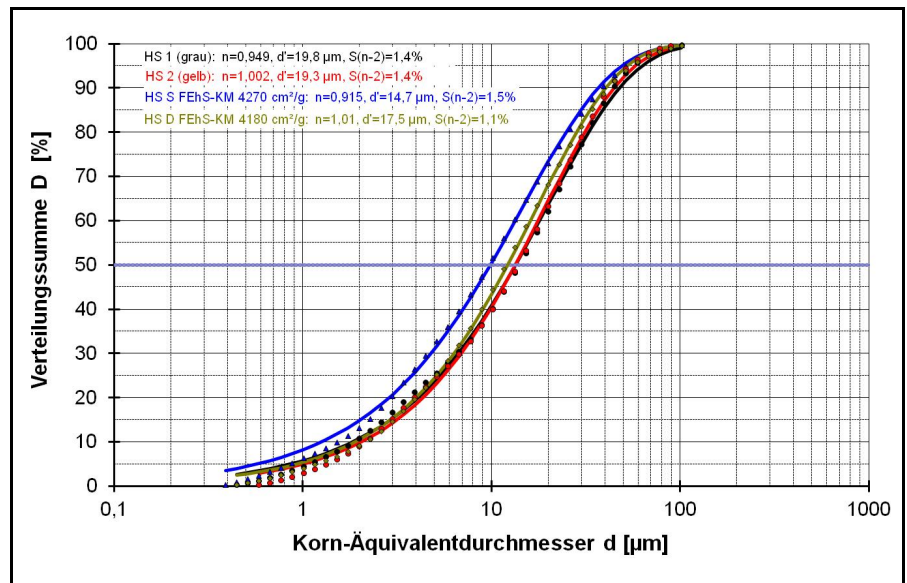


Bild 7: Korn-Äquivalentdurchmesser der historischen Hüttensande HS1, HS2 im Vergleich mit heutigen Referenz-Hüttensanden HS S und HS D

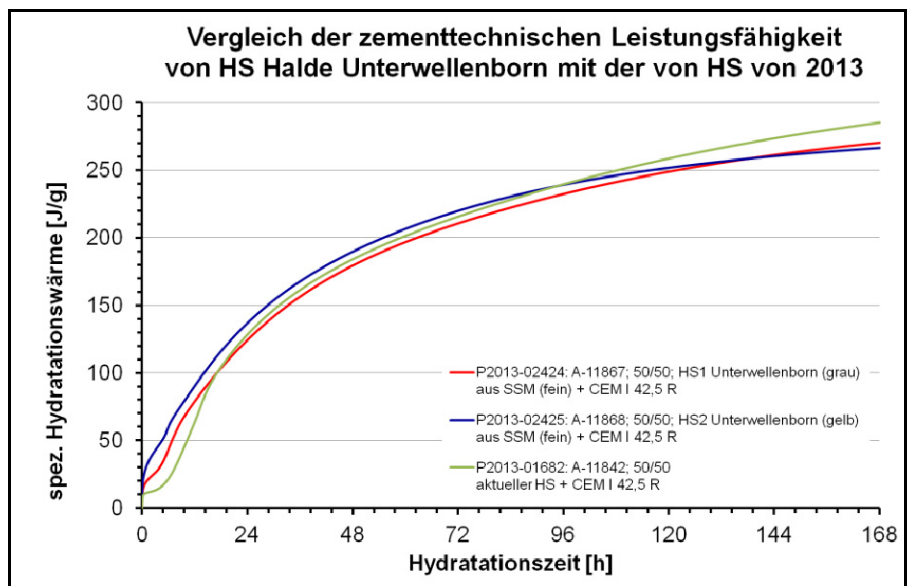


Bild 8: Hydratationswärme der historischen Hüttensande im Vergleich mit einem aktuellen Hüttensand

logisch und ökonomisch aus dem Haldenmaterial zu extrahieren und gleichzeitig ein umweltfreundliches mineralisches Material zu erzeugen.

Im Rahmen der Laborversuche zur pyrometallurgischen Reduktion entstanden aus dem Ausgangsmaterial drei neue "Stoffe": Metall, Schlacke und Abgas. Das Abgas sollte dabei so wenig wie möglich CO₂ enthalten, weswegen auch Laborversuche mit alternativen Reduktionsmitteln zu Kohlenstoff durchgeführt wurden. Der Anteil des zurückgewonnenen Metalls sollte so hoch wie möglich sein und die Schlacke sollte so ausreduziert und so umweltverträglich sein, dass sie entweder normkonform eine Anwendung findet oder einer niedrigeren Deponieklasse entspricht. Diese Kriterien mussten für eine lohnende Wertstoffrückgewinnung erfüllt sein.

Das Auswahlkriterium für die Proben, an denen Schmelzversuche durchgeführt werden sollten, war ein möglichst hoher Wertstoffinhalt.

Dazu diente die Auswertung der chemischen Zusammensetzung in Bild 5. Daraufhin wurden Versuche mit sechs ausgewählten Materialien aus der Halde in Unterwellenborn im Schmelzlabor des FEhS-Instituts durchgeführt. Diesbezüglich wurden mehrere Kilogramm des Materials in einem Tammannofen in einer reduzierenden Atmosphäre auf bis zu 1750 °C erhitzt. Besondere Beachtung musste dabei dem entstehenden CO- / CO₂-Gas geschenkt werden, welches durch die Redoxreaktionen von Metalloxiden mit Kohlenstoff entstand.

Dieses aus der Schmelze entweichende Gas führte zu einem Aufschäumen der Schlacke, wodurch eine besondere Geometrie des Tiegels notwendig war bzw. die Zugabemenge begrenzt werden musste, sodass ein jeweils nur kleiner Anteil reduziert wird.

Für die Versuche im Rahmen dieses Projektes wurde die diskontinuierliche Zugabe in kleinen Mengen gewählt, wodurch die Schlacke im Tiegel während einer Haltezeit ausreduzieren konnte, ehe erneut nicht reduziertes Material hinzugegeben wurde. Die gesamte Schmelzversuchszeit im Labor betrug je Versuch dadurch etwa 17 Stunden, was jedoch keine Aussagekraft zur notwendigen Behandlungszeit eines großtechnischen Prozesses hat.

Das im Tiegel verbliebene Material nach Reduktion enthielt zwischen 15 und

		HH1	HH2	HH3	HH4	HH5	HH6
Schlacke	[M.-%]	70,4	60,8	29,7	50,1	68,3	85,7
Metall	[M.-%]	29,6	39,2	70,3	49,9	31,7	14,3
Gewichtsverlust	[M.-%]	68	40	43	51	32	10

Tabelle 2: Verbliebene Feststoffanteile im Tiegel nach Reduktion



Bild 9: Schnitt des Kohlenstofftiegels nach Reduktion – Ausreduzierte Schlacke oben, gesammeltes Metall in Form eines Regulus unten

70 M.-% Metall, durchschnittlich 40 M.-%. Der Gewichtsverlust lag im Bereich zwischen 10 und 68 M.-% (Tabelle 2). Dieser war durch den Glühverlust (CO₂ und Kristallwasser) bedingt sowie durch das sich bildende CO / CO₂ aufgrund der Redoxreaktionen mit Kohlenstoff und den Metalloxiden.

Das Metall sammelte sich aufgrund der höheren Dichte in Form eines Regulus am Tiegelboden, Bild 9 und konnte leicht getrennt werden.

Die Zusammensetzungen der herausreduzierten Metalle (Tabelle 3) unterschieden sich in Abhängigkeit vom Ausgangsmaterials teilweise deutlich. Dies war ein wichtiger Aspekt für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.

Hauptkomponente der zurückgewonnenen Wertstoffe war Eisen, aber es konnten auch bis zu 4 M.-% Cr, bis zu 1 M.-% V, bis zu 14 M.-% P und bis zu 30 M.-% Si zurückgewonnen werden. Der Kohlenstoffgehalt der Eisenlegierungen lag zwischen 0,2 und 4 M.-%. Komponenten wie Phosphor oder Kupfer gelten jedoch als Stahlschädiger, da sie nur metallurgisch schwer bzw. gar nicht entfernt werden können. Dies beschränkt den Wiedereinsatz des zurückgewonnenen Metalls sowie insbesondere dessen Wert in

Bezug auf eine Schrottsubstitution in heutigen Prozessen.

Die Schlacken waren im Allgemeinen fast vollständig ausreduziert und enthielten keine Metalloxide mehr, die bei dieser Temperatur mit Kohlenstoff hätten reduziert werden können. Bis auf die bereits beschriebene Thomasschlacke, die generell keine pyrometallurgische Behandlung benötigt und durch Reduktion ein sehr phosphorreiches Metall hervorbrachte (13,6 M.-%), wurde die neben dem Metall verbliebene Schlacke im Anschluss auf ihre Umweltverträglichkeit hin untersucht.

Diese wird über das Auslageverhalten beschrieben, um mögliche Einflüsse auf das Grundwasser zu erfassen. Gemäß der Verordnung über Deponien und Langzeitlager (2009) [9] müssen die Materialien in einem Wasser-/Feststoffverhältnis von 10:1 über 24 h geschüttelt werden [10]. Das Material, sofern die Korngröße < 40 mm beträgt, kann ohne Brechen des Kornes mit demineralisiertem Wasser eluiert werden. Im Anschluss wird die Aufnahme des Wassers von verschiedenen Stoffen analysiert, welche aus dem Material ausgewaschen wurden. Die Grenzwerte gemäß Deponieverordnung stufen das Material dann in eine Klasse ein.

Es konnte validiert werden, dass die pyrometallurgische Wertstoffrückgewinnung keinen negativen Einfluss auf die Umweltverträglichkeit des Materials hatte und so zu keiner Verschlechterung der Deponieklasse führte Tabelle 4. Da bei einer Verschlechterung das Material auf eine andere Deponie gebracht werden müsste, galt es dies aufgrund des ökologischen Aspekts in jedem Fall zu vermeiden. Durch die pyrometallurgische Behandlung wurde eher eine Verbesserung des Eluatverhaltens und damit auch der Umweltverträglichkeit erreicht.

Ein weiterer ökologischer Aspekt war die Reduktion selbst. Da Kohlenstoff das günstigste Reduktionsmittel ist, jedoch die Reaktion zwangsläufig mit CO₂-Emissionen und hohen Energiekosten verbunden ist, wurden auch alternative Reduktionsmittel getestet, wie beispielsweise Sekundäraluminium aus Hausmüllverbrennungaschen. Das bietet den Vorteil, dass kein CO₂ sondern Al₂O₃ entsteht. Die ablaufende Reaktion ist dabei exotherm und benötigt keine zusätzliche Energie. Jedoch ist auch sekundäres Aluminium deutlich teurer als Kohlenstoff und in den Schmelzversuchen zeigte sich, dass für einige Metalloxide, wie beispielsweise Chrom(III)-oxid, nur ein sehr geringer Reduktionsgrad erreicht werden kann, wodurch zu hohe Chromanteile in der Schlacke verbleiben würden.

Deutlich teurere Reduktionsmittel wie Ferrosilizium wurden in Schmelzversuchen nicht getestet, da diese aus ökonomischen Gründen herausfielen.

Technische Verwertungsstrategie

Die Auswahl eines geeigneten Verfahrens kann nicht pauschal für alle Materialien getroffen werden. Eisenreiche Materialien können besonders gut in Sinterprozessen eingebracht werden, wenn sie in der Zusammensetzung Eisenerzen ähneln und wenig Alkalien oder Zink mitbringen, welche im Hochofenprozess unerwünscht sind. Eine Alternative wäre der DK-Prozess [11], der einen höheren Alkalieintrag verträgt und auf den Austrag von Zink ausgelegt ist und das dort gesondert zurückgewonnen werden kann. Zudem sind bei der Herstellung von Gießereirohisen höhere Gehalte diverser Begleitstoffe, wie beispielsweise Kupfer, möglich, die in der Eisen-/Stahlindustrie unerwünscht sind.

Für besonders zinkreiche Materialien mit niedrigen Eisengehalten eignet sich der sogenannte Wälzprozess mittels Drehrohr-

		HH1	HH2	HH3	HH4	HH5	HH6
C	[M.-%]	0,35	0,19	3,9	1,6	1,55	0,97
Si	[M.-%]	15	29	1,1	14	0,47	19,3
Mn	[M.-%]	2,3	2,7	1,2	2,2	7,2	7,9
P	[M.-%]	5,7	1,8	> 0,2*	2,7	13,6	2,1
S	[M.-%]	0,002	0,002	0,006	< 0,001	0,011	0,053
Cu	[M.-%]	0,08	0,1	0,06	0,12	0,02	0,04
Sn	[M.-%]	0,04	0,01	0,04	0,04	0,002	0,004
Cr	[M.-%]	0,25	0,35	0,25	0,35	3,6	0,18
Mo	[M.-%]	0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	0,03	< 0,01
Ni	[M.-%]	0,06	0,09	0,06	0,06	< 0,01	0,04
V	[M.-%]	0,06	0,09	0,02	0,06	0,91	0,22
Ti	[M.-%]	0,5	1,1	0,03	0,38	0,15	1,1
Nb	[M.-%]	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,027	0,009
W	[M.-%]	0,01	0,02	0,01	< 0,01	0,21	0,03
Zr	[M.-%]	0,03	0,12	< 0,01	< 0,01	0,03	0,1

* außerhalb der Kalibrationskurve

Tabelle 3: Analyse des erzeugten Metalls durch Reduktion, bestimmt mittels Verbrennungsanalytik und XRF

		HH1	HH2	HH3	HH4	HH6
pH-Wert		11,6	9,0	10,5	10,8	10,6
Arsen	mg/l	0,0069	< 0,0050	< 0,0050	< 0,0050	< 0,0050
Blei	mg/l	< 0,0020	< 0,0020	< 0,0020	< 0,0020	< 0,0010
Cadmium	mg/l	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
Kupfer	mg/l	< 0,0020	< 0,0020	< 0,0020	< 0,0020	< 0,0020
Nickel	mg/l	< 0,0020	< 0,0020	0,0024	< 0,0020	< 0,0020
Quecksilber	mg/l	< 0,0002	< 0,0002	0,0007	< 0,0002	< 0,0002
Zink	mg/l	< 0,0050	< 0,0050	< 0,0050	< 0,0050	< 0,0050
Chlorid	mg/l	< 1,0	1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Sulfat	mg/l	19	< 1,0	1,0	5,0	1,0
Cyanid	mg/l	0,021	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Fluorid	mg/l	31	< 0,4	0,7	0,7	< 0,4
Barium	mg/l	6,85	0,0143	0,1798	0,1024	0,1738
Chrom	mg/l	< 0,0010	< 0,0010	0,005	< 0,0010	< 0,0010
Molybdän	mg/l	< 0,0020	< 0,0020	< 0,0020	< 0,0020	< 0,0020
Antimon	mg/l	< 0,0050	< 0,0050	< 0,0050	< 0,0050	< 0,0050
Selen	mg/l	< 0,0050	< 0,0050	< 0,0050	0,0139	0,0076
Abdampfrückstand	[M.-%]	0,06	0,003	0,007	0,011	0,009

Tabelle 4: Eluatkonzentrationen der Schlacken nach Reduktion

ofen, da mit vergleichsweise geringen Energieaufwand das Zink in die Gasphase überführt und zurückgewonnen werden kann [12].

Ein Aggregat, das für alle Materialien gleichermaßen geeignet ist, existiert derzeit nicht, sodass die Herausforderung darin besteht, die Materialien möglichst genau zu charakterisieren, um auf dieser Basis den geeigneten Prozess auszuwählen, ohne dass es zu Qualitätsminderungen in der Produktion der jeweiligen Werke führt. Bei einer zuverlässigen Erkennung und Trennung der unterschiedlichen Haldenmaterialien könnten diese in bereits bestehenden Aggregaten mit verarbeitet werden.

Zusammenfassung und Fazit

Die ausführliche Analytik der Halde in Unterwellenborn zeigte eine besonders heterogene Zusammensetzung mit vielen unterschiedlichen Schlacken, Stäuben und Schlämmen, welche aus den letzten Jahrzehnten dort abgelagert wurden und die Historie des Stahlwerks widerspiegeln.

Die Analysen der in Summe über 100 Proben aus verschiedenen Bereichen und Tiefen stellen eine gute Basis einer repräsentativen Charakterisierung der Halde dar. Anhand der Analyse der chemischen und mineralogischen Zusammensetzungen dieser Materialie, konnte eine Kategorisierung vorgenommen werden, die mit den unterschiedlichen Wertstoffpotentialen ein Gesamtbild der Halde darstellen.

Dazu wurden die vier Kategorien von Ablagerungen gebildet:

- ◆ Hochofenschlacke
- ◆ Stahlwerksschlacke
- ◆ Stäube/Schlämme
- ◆ Hüttenschutt

Weiterhin wurden 3 Gruppen von werthaltigen Elementen gebildet, welche in diesen Ablagerungen enthalten sind:

- ◆ Eisen (Fe)
- ◆ Blei, Zink (Pb, Zn)
- ◆ Aluminium, Chrom, Mangan, Molybdän, Nickel, Vanadium (Al, Cr, Mn, Mo, Ni, V)

Auf Basis dieser Kategorisierungen und der chemischen Analysen konnte die in Tabelle 5 dargestellte Matrix erstellt werden, welche die minimalen und maximalen Gehalte sowie das arithmetische Mittel der untersuchten Proben zeigt.

		Hochofenschlacke	Stahlwerksschlacke	Stäube/Schlämme	Hüttenschutt
Fe [M.-%]	Min	0,35	1,89	1,21	0,45
	Max	18,10	36,93	37,63	62,59
	Arith. Mittel	4,6	15,1	17,6	9,3
Pb, Zn [mg/kg]	Min	13	11	7.541	60
	Max	35.038	1.271	41.280	31.880
	Arith. Mittel	4.738	134	21.813	3.998
Mo, Ni, V, Al, Cr, Mn [M.-%]	Min	0,18	0,21	0,50	0,11
	Max	4,23	6,76	2,02	8,70
	Arith. Mittel	1,73	3,71	1,06	2,07

Tabelle 5: Kategorisierung der Haldenmaterialien nach Wertstoffen

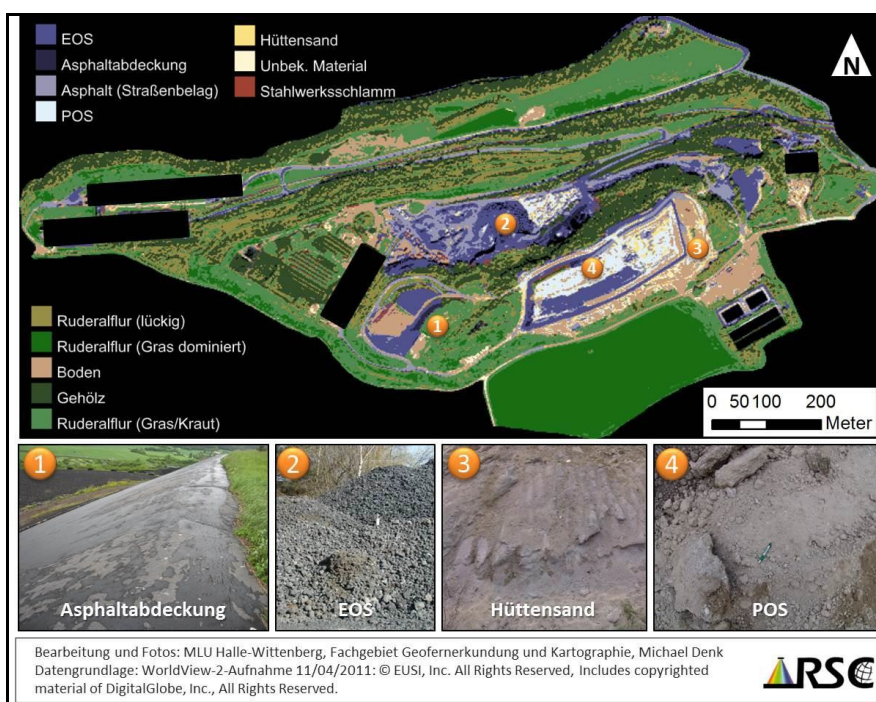


Bild 10: Ergebnis der Klassifikation der WorldView-2-Daten mittels Support Vector Machine. Nummeriert sind Materialien, die sich in situ nur bedingt visuell unterscheiden lassen, fernerkundlich aber differenziert und detektiert werden konnten

Es muss beachtet werden, dass diese Elemente überwiegend nicht in ihrer metallischen, sondern in gebundener Form vorliegen (z. B. oxidisch oder karbonatisch), sodass eine Rückgewinnung in fast allen Fällen einen pyrometallurgischen Prozess voraussetzt. Dort können neben einer umweltverträglichen Schlacke bis 68 % Metall zurückgewonnen werden.

Aufgrund der hohen Kosten lässt die pyrometallurgische Wertstoffrückgewinnung heute keinen ökonomisch vertretbaren Ver-Aufwand zu. Allein die Energiekosten für eine Kohlenstoffreduktion oder die Reduktionsmittelkosten für alternative Reduk-

tionsmittel lassen, eine Rückgewinnung in absehbarer Zeit nicht wirtschaftlich erscheinen. Dabei könnte, hochgerechnet auf Deutschland, der Eigenbedarf an Eisen für nicht einmal 1 Jahr gedeckt werden.

Weitere Ergebnisse und Danksagung

Die große Anzahl an Ergebnissen im Rahmen des Projektes aus dem Bereich der Geofernerkundung, Reflexionsspektrometrie, etc., welche von den Projektpartnern erarbeitet wurden, können in einer ausführlichen Veröffentlichung in der Technischen Informationsbibliothek (TIB) Hannover eingesehen werden.

Einen Teil davon stellt die fernerkundliche Detektion verschiedener Haldenbereiche dar, welche auf Basis hochauflösender Satelliten mit multispektralen Sensoren die Möglichkeit geben, einzelne Bereiche gewissen Stoffgruppen zuzuordnen. Ein Beispiel ist in [Bild 10](#) auf Basis der World-View-2-Daten gezeigt, um bereits die heutigen Möglichkeiten von kostenpflichtigen, aber frei verfügbaren Daten darzustellen.

Für die gute Zusammenarbeit im Rahmen des Projektes gilt dem Projektkoordinator und den Projektpartnern ein besonderer Dank. Weiterhin sei an dieser Stelle auch dem Förderträger, dem Bundesministerium für Bildung und Forschung, gedankt, welcher das Projekt unter dem Kennzeichen 033R103 im Rahmen der r³-Fördermaßnahme unterstützt hat.

Weitere Informationen können ebenfalls unter <http://www.ressourcenkataster.de> eingeholt werden.

Literatur

- [1] Stahlinstitut VDEh, Wirtschaftsvereinigung Stahl: Stahl und Nachhaltigkeit, 13. Auflage, Düsseldorf (2015)
- [2] Geschichtsverein Maximilianhütte/Maxhütte e.V.: Die Maxhütte Unter-

wellenborn vor 1873 bis 1920: Aus alten Traditionen wächst ein neues Werk, Teil I (1997)

- [3] Geschichtsverein Maximilianhütte/Maxhütte e.V.: Die Maxhütte Unterwellenborn 1921 bis 1945: Aus Der metallurgische Großbetrieb im Thüringer Land, Teil II (1998)
- [4] Geschichtsverein Maximilianhütte/Maxhütte e.V.: Die Maxhütte Unterwellenborn 1945 bis 1950: Vom schweren Anfang zum VEB Maxhütte, Teil III (2004)
- [5] Geschichtsverein Maximilianhütte/Maxhütte e.V.: Die Maxhütte Unterwellenborn 1951 bis 1965: Nach den schweren Nachkriegsjahren neue Zuversicht für den weiteren Ausbau des Werkes, Teil IV (2005)
- [6] Geschichtsverein Maximilianhütte/Maxhütte e.V.: Die Maxhütte Unterwellenborn 1966 bis 1989: Nach Jahren der Stagnation die Modernisierung der metallurgischen Stufen einschließl. des Großvorhabens Kombinierte Formstahlstraße, Teil V (2011)
- [7] Geschichtsverein Maximilianhütte/Maxhütte e.V.: Die Maxhütte Unter-

wellenborn GmbH von 1990 bis 30. Juni 1992 und die Entwicklung der Stahlwerk Thüringen GmbH von der Gründung am 1. Juli 1992 bis 31. Dezember 2006: Stahlwerk Thüringen GmbH - eine erfolgreiche Privatisierung in der Stahlindustrie der ehemaligen DDR, Teil VI (2012)

- [8] Basierend auf dem Luftbild © Geobasis DE/BKG
- [9] Verordnung über Deponien und Langzeitlager (DepV), 27.04.2009
- [10] DIN EN 12457-4: Auslaugung – Übereinstimmungsuntersuchung für die Auslaugung von körnigen Abfällen und Schlämmen, Teil 4: Einstufiges Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 10 l/kg für Materialien mit einer Korngröße unter 10 mm (ohne oder mit Korngrößenreduzierung), Ausgabe Januar 2003
- [11] Der DK-Prozess: <http://www.dk-duisburg.de/de/prozess/prozess.html>
- [12] Antrekowitsch, J.: Stahlwerksstaubrecycling im 21. Jahrhundert, Berliner Recycling- und Rohstoffkonferenz, Berlin (2015)

Brückenkappen aus Beton mit CEM III/A 42,5 N – Ein Beitrag zur sachgerechten Bewertung –

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

Einleitung

Vor 4 Jahren führte das Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung (BMVBS) in seinem Allgemeinen Rundschreiben Nr. 13/2012 [1] die von der Bundesanstalt für Straßenwesen (BASt) herausgegebene ZTV-ING, Ausgabe März 2012 [2], ein. In dieser wurde der Hochofenzement CEM III/A von der Verwendung für Brückenkappenbeton ausgeschlossen. Der Hintergrund dieses Ausschlusses wurde bereits 2012 eingehend in der Zeitschrift "Beton-Informationen" [3] und auch im "Report" dargestellt [4]. Die Entscheidung war im "Koordinierungsausschuss Bau-durchführung" der "Bund/Länder-Dienstbesprechung Brücken- und Ingenieurbau", einem Gremium des BMVBS, getroffen. Hintergrund sind Schäden an Brückenkappen insbesondere in Rheinland-Pfalz [5, 6]. Wenige Jahre nach ihrer Erneuerung

wurden im Bereich des Landesbetriebs Mobilität (LBM) Gerolstein an sanierten Brücken Schädigungen der Brückenkappen festgestellt, die in z. T. massiven Abplatzungen und Abwitterungen bestanden. Einer vom LBM in 2012 erstellten Übersicht ist zu entnehmen, dass zwischen 2005 und 2011 von 59 Brücken 44 mit Portlandzement CEM I, 14 mit Hochofenzement CEM III/A und eine mit Portlandhüttenzement CEM II/B-S hergestellt worden waren. Der Übersicht sind folgende Schadenshinweise zu entnehmen:

- ◆ 44 Brückenkappen mit CEM I:
1x 32,5 N, 4x 32,5 R, 14x 42,5 R, Rest o. A.
16x Risse < 0,4 mm, 1x Abplatzungen, 27x keine Schäden
- ◆ 14 Brückenkappen mit CEM III/A:
1x 32,5 N, 5x 42,5 N, Rest o. A.

1x Risse < 0,4 mm, 1x Abplatzung, 8x Schäden, 4x keine Schäden

- ◆ 1 Brückenkappe mit CEM II/B-S:
1x 42,5 N keine Schäden

Unberücksichtigt blieben bei der Entscheidung hingegen die Beispiele für Brückenkappen mit Hochofenzementbeton, die sich seit Jahrzehnten als dauerhaft erwiesen haben [3].

Das FEhS-Institut hatte bereits Ende 2012 sowohl mit der BASt als auch mit dem LBM Gerolstein (Rheinland-Pfalz) Kontakt aufgenommen und den Ausschluss des Hochofenzements kritisch hinterfragt. Da die Bauverwaltung es in ihrer Funktion als Bauherr nicht als ihre Aufgabe ansieht, Schadensursachenforschung zu betreiben, hatte das FEhS-Institut diesbezüglich seine Unterstützung angeboten. Es wurde verein-

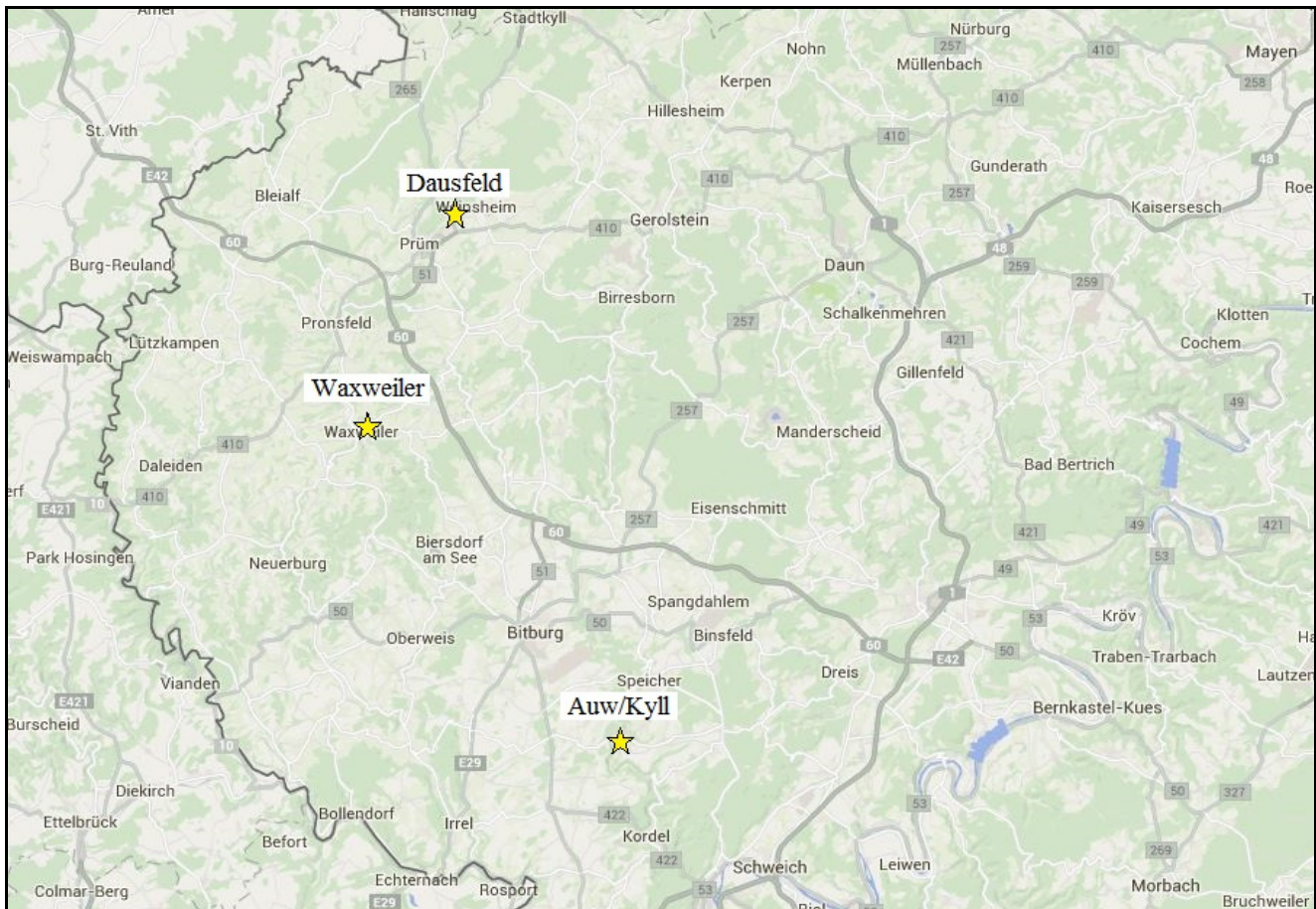


Bild 1: Lage der in das Untersuchungsprogramm einbezogenen Brücken (Karte: www.eifel.info-karte)

bart, einige der als schadhaft eingestuft Brückenkapfen in Augenschein zu nehmen, zu beproben und eine Betoncharakterisierung vorzunehmen [7].

Durch den LBM Gerolstein wurden 3 ältere Brücken ausgewählt, bei denen zwischen 2006 und 2010 während umfangreicher Sanierungsmaßnahmen auch die Brückenkapfen mit Beton unter Verwendung von Hochofenzement CEM III/A 42,5 N erneuert worden waren (**Bild 1**). Bereits im Jahr 2012 wiesen diese Kapfen gemäß der Zusammenstellung des LBM deutliche Schädigungen unterschiedlichen Erscheinungsbilds auf. Ausgewählt wurden eine Brücke an der stark befahrenen, dreispurigen Bundesstraße B51 bei Dausfeld, sowie je eine Brücke innerhalb der Ortschaften Auw / Kyll (L2) und Waxweiler (L10). Aufgrund der klimatischen Bedingungen in der Eifel und dem entsprechenden Winterdienst waren die Brückenkapfen einem intensiven Frost-Tausalz-Angriff über mehrere Winterperioden ausgesetzt gewesen.

Das FEhS-Institut erhielt im Juni 2014 die Möglichkeit, die drei Brücken eingehend zu besichtigen und aus den verschiedenen Brückenkapfen Bohrkerne zu entnehmen. Auch wurden Baudokumentationen zur Ver-

fügung gestellt. Ziel der auf Institutskosten durchgeführten Arbeiten war es, ergebnisoffen die Ursachen der Schädigungen zu untersuchen. Über die Untersuchungsergebnisse an den Brückenkapfen in Dausfeld und Auw / Kyll wird nachstehend berichtet. Untersuchungen an den Kapfen in Waxweiler waren nicht zielführend, da diese mittlerweile mit einem Oberflächenschutzsystem versehen worden waren.

Untersuchungsprogramm

Die Brückenkapfen wurden besichtigt und die Schäden wurden dokumentiert. An verschiedenen Stellen wurden Bohrkerne entnommen. Es wurden die an der nahegelegenen Wetterstation Nürburg aufgezeichneten Klimadaten und die durch den LBM zur Verfügung gestellten Betoniertagebücher ausgewertet. An den Bohrkerne wurde das Betongefüge systematisch sowohl im oberflächennahen Bereich als auch im Kernbereich der Brückenkapfen charakterisiert.

Brückenkappe Dausfeld, Fahrtrichtung Köln

Die Brückenkappe Dausfeld in Fahrtrichtung Köln war am 04.09.2009 betoniert worden. Gemäß der Aufzeichnungen der

Wetterstation Nürburg hat es zu diesem Zeitpunkt bei Temperaturen zwischen 10 °C und 20 °C leicht geregnet. Während der ersten 7 Tage nach der Betonage war es bei Temperaturen zwischen ca. 5 °C und 25 °C trocken. Auch im Folgenden wurden vergleichbare Temperaturen und nur vereinzelte Schauer registriert.

Für die Brückenkappe wurde ein den Mindestanforderungen der ZTV-ING entsprechender langsam erhärtender Beton der Festigkeitsklasse C25/30 mit mindestens 340 kg/m³ CEM III/A 42,5 N bei einem w/z-Wert von 0,49 und einem Luftgehalt im Frischbeton von im Mittel 5,1 Vol.-% eingebaut. Aufgrund der klimatischen Gegebenheiten während und nach dem Einbau des Betons war gemäß ZTV-ING eine Mindestnachbehandlungsdauer von 14 Tagen vorgeschrieben. Zwar wurden im Betoniertagebuch weder Art und Länge der Nachbehandlung näher definiert, jedoch kann aus den Aufzeichnungen geschlossen werden, dass die Nachbehandlung bereits nach 4 Tagen abgeschlossen wurde.

Zum Zeitpunkt der Probenahme im Juni 2014 war die Oberfläche der Brückenkappe z. T. stark geschädigt. Neben hohen Abwitterungen am Schrammbord wies die mit

einem Besenstrich texturierte Oberfläche kraterartige Abplatzungen auf, so dass in etlichen Bereichen der gesamte mit der Textur versehene oberflächennahe Mörtel abgewittert war (Bild 5). Die wesentlichen Materialkennwerte, die an den Bohrkernen bestimmt wurden, sind in Bild 2 und Bild 3 dargestellt.

Die optische Begutachtung der Kerne zeigte, dass der Beton homogen über die gesamte Kappenhöhe verteilt und gut verdichtet war. Weder Entmischungen noch Lagenbildung durch das Einbringen verschiedener Chargen waren zu erkennen.

Die Luftporenkennwerte wurden in Anlehnung an DIN EN 480-11 ermittelt. Der Anteil an Luftporen $\leq 200 \mu\text{m}$, der Mikro-luftporengehalt des Betons, lag im Mittel bei 2,6 Vol.-%. Der idealisierte maximale Abstand zwischen den Luftporen, der Abstandsfaktor, betrug 0,12 mm. An den Bohrkernen wurde eine mittlere Betondruckfestigkeit von 64 N/mm^2 bestimmt (Bild 2). Im Kernbereich der Kappe wies der Beton eine Haftzugfestigkeit von rund $2,4 \text{ N/mm}^2$ auf. Er nahm innerhalb von 48 h ca. 47 mg/cm^2 Wasser kapillar auf. An der Oberfläche wurde, unabhängig vom Schädigungsgrad des Kappenbetons, eine um ca. $0,4 \text{ N/mm}^2$ geringere Haftzugfestigkeit ermittelt. Gleichzeitig nahm die kapillare Wasseraufnahme deutlich um 55 % auf 73 mg/cm^2 zu (Bild 3).

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die angelieferte Betonqualität ausreichend hoch war und den Anforderungen der ZTV-ING entsprach. Die geringere Leistungsfähigkeit des oberflächennahen Betons, insbesondere die der zementreichen Mörtelschicht, ist dennoch nicht auf die Betonqualität zurückzuführen. Vielmehr ist hierfür ein zu kurzer und unzureichender Schutz der frischen Betonoberfläche anzusehen, die augenscheinlich durch Regen geschädigt wurde.

Brückenkappe Dausfeld, Fahrtrichtung Trier

Die Brückenfreigabe nach der Sanierung sollte noch im Dezember 2009 erfolgen, um die mit der Sanierung zwangsläufig verbundenen Staus zu beenden [8]. Deshalb musste die Kappe in Fahrtrichtung Trier noch im Spätherbst betoniert werden. Der Beton wurde am 26.11.2009 angeliefert. Die Tagestemperatur lag zu diesem Zeitpunkt bei $5 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $10 \text{ }^\circ\text{C}$, während sie in den Nächten auf Werte um den Gefrierpunkt sank. Im Folgenden fielen die Tageshöchst- und Nachttemperaturen, so dass ab dem

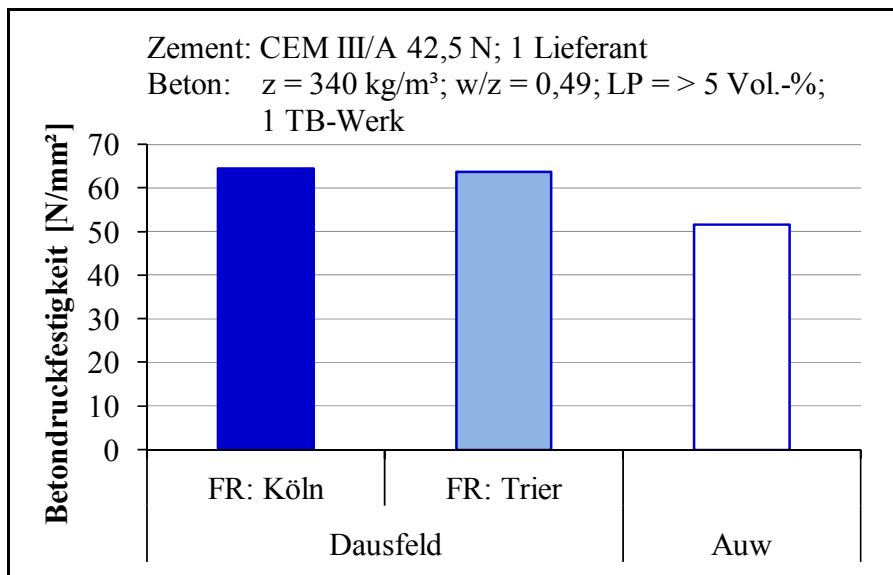


Bild 2: Mittlere Druckfestigkeiten der Brückenkappenbetone

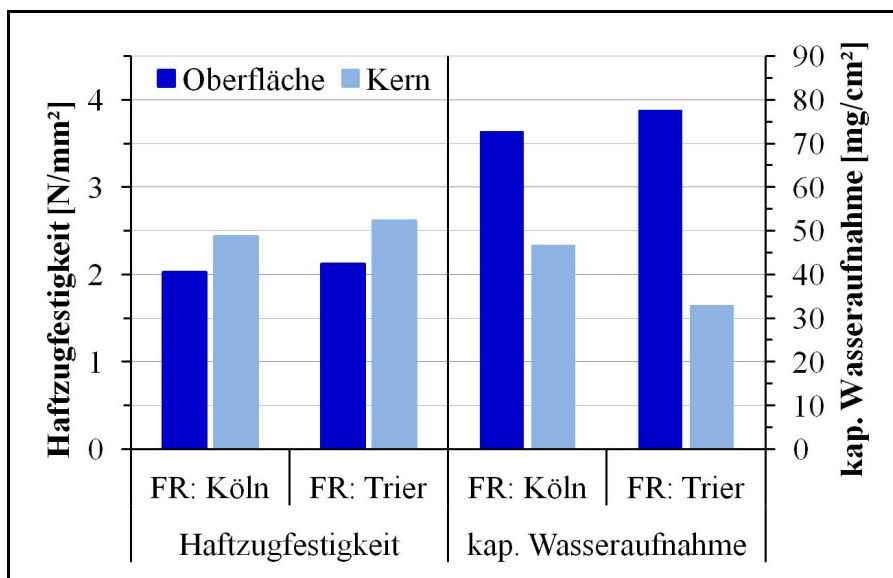


Bild 3: Haftzugfestigkeit und kapillare Wasseraufnahme der Brückenkappen Dausfeld

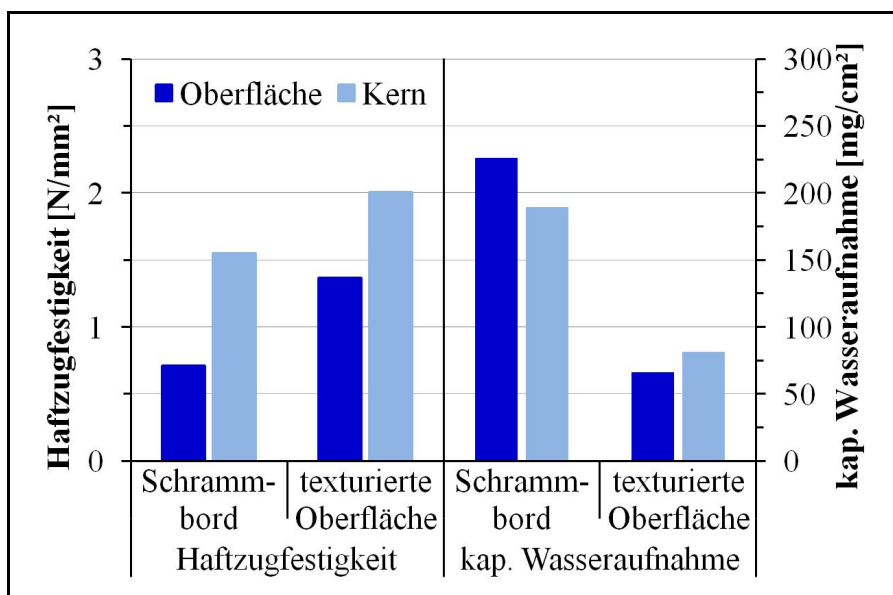


Bild 4: Haftzugfestigkeit und kapillare Wasseraufnahme der Brückenkappen Auw / Kyll

15. Tag nach der Betonage sogar für 6 Tage Dauerfrost herrschte.

Für die Brückenkappe wurde der gleiche Beton wie für die Kappe in Fahrtrichtung Köln angeliefert. Auch er erfüllte die Anforderungen der ZTV-ING. Infolge der klimatischen Gegebenheiten sowie der Verwendung eines langsam erhärtenden Betons war gemäß ZTV-ING eine Nachbehandlung von 20 Tagen erforderlich, die noch um die Anzahl der Tage mit Temperaturen $< 5\text{ °C}$ verlängert werden musste. Bei den angebotenen Temperaturen musste der Beton zudem durch geeignete Maßnahmen, wie z. B. Wärmeschutzmatten, zusätzlich vor Kälte geschützt werden. Tatsächlich wurde, wie im Betoniertagebuch dokumentiert, der Beton nur 1 (!) Tag mit Folie (!) abgedeckt, wobei ein komplettes Abdecken aus nicht näher beschriebenen Gründen nicht möglich war. Wärmedämmende Maßnahmen kamen demnach nicht zum Einsatz. Nach 4 Tagen wurde die Kappe bereits ausgeschalt. Sowohl Nachbehandlungsdauer als auch Nachbehandlungsart entsprachen somit nicht den Anforderungen.

Zum Zeitpunkt der Probenahme war die Brückenkappe über weite Bereiche oberflächlich stark geschädigt, wie [Bild 6](#) zeigt. Im Gegensatz zu der Kappe in Fahrtrichtung Köln war das Schrammbord in einem guten Zustand. Hier waren keinen nennenswerten Abwitterungen erkennbar ([Bild 6](#)). Grund hierfür ist die Verwendung einer wasserabführenden Schalungsbahn (Zemdrain®) am Schrammbord.

An den Bohrkernen war augenscheinlich erkennbar, dass der Beton sachkundig eingebaut und verdichtet wurde. Es waren keine Inhomogenitäten oder Verdichtungsfehler erkennbar ([Bild 7](#)). Mit einem Mikroluftporengehalt von 2,5 Vol.-% und einem Abstandsfaktor von 0,12 mm wies der Beton ein anforderungsgerechtes Luftporensystem auf. Die Druckfestigkeit betrug im Mittel 64 N/mm^2 ([Bild 2](#)). Auch lagen die Haftzugfestigkeit und die kapillare Wasseraufnahme des Kernbetons in der Größenordnung der Werte, die am Kernbeton der Kappe in Fahrtrichtung Köln bestimmt wurden ([Bild 3](#)). Das Diagramm zeigt aber auch, dass der oberflächennahe Bereich gegenüber dem Kern eine um 25 % geringere Haftzugfestigkeit und eine mehr als doppelt so hohe kapillare Wasseraufnahme aufwies.

Die Auswertung der Klimadaten, des Betoniertagebuchs und der Prüfergebnisse an

den Bohrkernen legt nahe, dass die unzureichende Art und Dauer der Nachbehandlung ursächlich für die geringere Leistungsfähigkeit des oberflächennahen Betonbereichs und damit für die massiven Schäden in Form von Abplatzungen verantwortlich waren. Hingegen konnten keine Indizien gefunden werden, dass hierfür der Beton selbst bzw. seine Ausgangsstoffe verantwortlich waren.

Brückenkappen Auw / Kyll

Im Gegensatz zur Brücke Dausfeld wurden die Brückenkappen in der Ortsdurchfahrt Auw / Kyll im Hochsommer 2010 betoniert. Gemäß der Aufzeichnungen der Wetterstation Nürburg herrschte trockenes, hochsommerliches Wetter mit Tageshöchsttemperaturen von 25 °C bis 35 °C . In den Nächten fiel das Thermometer auf Werte zwischen 7 °C und 15 °C .

Für die Brückenkappen wurde dieselbe, den Anforderungen der ZTV-ING genügende Betonsorte mit Hochofenzement CEM III/A 42,5 N geliefert wie in Dausfeld. Dennoch zeigte sich bei der Baustellenprüfung zum Bemessungszeitpunkt nach 56 Tagen eine signifikant geringere Druckfestigkeit als bei der Prüfung der Kappenbetone der Brücke Dausfeld.

Aus den Aufzeichnungen des Betoniertagebuchs geht hervor, dass die Brückenkappen am frühen Morgen des 02.07.2010 betoniert, gewässert und anschließend abgedeckt wurden. Gemäß der Aussage eines Mitarbeiters des LBM wurde zum Abdecken wasserhaltendes Material verwendet. Nach 3 Tagen wurden die Brückenkappen bereits abgedeckt und ausgeschalt, obwohl auf Grund der sommerlichen Bedingungen die ZTV-ING eine Nachbehandlung von 4 bis 8 Tagen vorschreibt.

Das Erscheinungsbild der Brückenkappe zum Zeitpunkt der Bohrkernentnahmen im Juni 2014 zeigt [Bild 8](#). Es war in beide Fahrtrichtungen gleich. Die Besenstrichstruktur der Oberfläche war in einem sehr guten Zustand. Das Schrammbord hingegen wies insbesondere im unteren Bereich sowohl starke Abwitterungen des oberflächennahen Mörtels als auch viele Verdichtungsporen auf. Die oberen ca. 1 bis 4 cm des Bords waren, wie in [Bild 8](#) gut erkennbar ist, kaum geschädigt und offensichtlich besser verdichtet. Aus diesem Grund wurden Bohrkernkerne sowohl horizontal aus dem Schrammbord als auch senkrecht aus der texturierten Oberfläche entnommen.

Über den gesamten Betonquerschnitt, aber insbesondere im Kernbereich der Kappe, wurden z. T. große Lunker bzw. Fehlstellen im Betongefüge festgestellt ([Bild 9](#)). Der obere, weitestgehend ungeschädigte Betonbereich unterscheidet sich farblich deutlich vom Kernbeton. Beispielhaft ist das in [Bild 10](#) zu erkennen. Der Übergang ist durch schwarze Pfeile markiert. Das Erscheinungsbild des Betongefüges lässt einen fehlerhaften Einbau mit einer mangelnden, im oberflächennahen Bereich intensiveren Verdichtung vermuten. Auch eine unzureichende Konsistenz des verwendeten Betons kann zu der mangelhaften Verdichtung beigetragen haben.

Die an den Bohrkernen ermittelten Materialkennwerte sind in [Bild 2](#) und [Bild 4](#) dargestellt. Abgesehen von den Verdichtungsfehlern hatte der Beton ein anforderungsgerechtes Luftporensystem. An den Bohrkernen wurde eine Druckfestigkeit von 52 N/mm^2 ermittelt ([Bild 2](#)). Sie war damit signifikant niedriger als die der Kappenbetone der Brücke Dausfeld.

Zwischen dem geschädigten Schrammbord und der ungeschädigten Oberfläche mit Besenstrich wurden deutliche Eigenschaftsunterschiede ermittelt. An den Bohrkernen, die vertikal aus der Kappe entnommen wurden, betrug die Haftzugfestigkeit des texturierten Mörtels $1,4\text{ N/mm}^2$ und die des Kernbereichbetons $2,0\text{ N/mm}^2$. Die kapillare Wasseraufnahme war an der Oberfläche geringer als im Kern. Im geschädigten Schrammbord hingegen war die Haftzugfestigkeit an der Oberfläche mit $0,7\text{ N/mm}^2$ in etwa nur halb so hoch wie die im ungeschädigten Bereich. Im Kern wurde eine Haftzugfestigkeit von $1,6\text{ N/mm}^2$ gemessen. Noch deutlicher fällt der Unterschied bei der kapillaren Wasseraufnahme aus. Generell ist sie am Schrammbord um das 2 bis 3-fache höher als beim ungeschädigten Oberflächenbeton ([Bild 4](#)).

Die unterschiedlichen Messergebnisse zur Haftzugfestigkeit und zur kapillaren Wasseraufnahme korrelieren mit der optischen Bewertung der Bohrkernkerne. Die korrekte, wenngleich nach ZTV-ING zu kurze Nachbehandlung, war insoweit ausreichend, dass am gut verdichteten oberflächennahen Beton der mörtelreichere Besenstrich nicht abwitterte. Der poröse und fehlstellenreiche Kernbeton der Brückenkappe kann hingegen nicht ausreichend dauerhaft sein, so dass es bereits nach wenigen Winterperioden zu den Schäden am Schrammbord kommen musste.



Bild 5: Oberflächenbeschädigung der Brückenkappe Dausfeld (Fahrtrichtung Köln)



Bild 6: Oberflächenbeschädigung der Brückenkappe Dausfeld (Fahrtrichtung Trier)



Bild 7: Homogener, gut verdichteter Beton; Bohrkern 1.3, Brückenkappe Dausfeld (Fahrtrichtung Trier)



Bild 8: Schadensbild am Schrammbord der Brückenkappen in Auw / Kyll



Bild 9: Verdichtungsfehler; Bohrkern 6.1, Brückenkappe Auw / Kyll



Bild 10: Farbliche Unterschiede zwischen oberflächennahem (oben) und Kernbeton (unten) in der Brückenkappe Auw / Kyll

Zusammenfassung

An den Brückenkappen zweier exemplarisch durch den LBM ausgewählter Brücken wurde durch das FEhS-Institut eine Schadensanalyse der Brückenkappen durchgeführt. Diese beinhaltete neben der optischen Beurteilung und Untersuchungen an entnommenen Bohrkernen auch die Auswertung von Wetterdaten und der zur Verfügung gestellten Unterlagen.

Die in diesem Beitrag vorgestellten Untersuchungen an 3 Brückenkappen zeigen, dass der verwendete Beton den Anforderungen der ZTV-ING genügt. Die verwendeten Betone wiesen ein anforderungsgerechtes Luftporensystem auf und waren, wenn sie sachgerecht eingebaut und verdichtet waren, homogen.

Die Auswertung der zur Verfügung stehenden Informationen und der Untersuchungsergebnisse belegen, dass für die unterschiedlichen Schäden eine partiell geringere Betonleistungsfähigkeit verantwortlich ist. Deren Ursache liegt in einer Kombination verschiedener Einflussgrößen:

- ◆ Einbau bei extremen Wetterbedingungen,
- ◆ eine nicht an die Betonsorte und auf die Wetterbedingungen angepasste Nachbehandlungsart und -dauer,
- ◆ ein fehlerhafter Betoneinbau und unzureichende Verdichtung,
- ◆ eine ggf. unzureichende Betonkonsistenz.

Es wurden jedoch keine Anhaltspunkte dafür gefunden, dass der verwendete Beton bzw. der im Beton verwendete CEM III/A-Zement Auslöser für die mangelnde Dauerhaftigkeit ist.

Ausblick

Man kann der vorigen Zusammenfassung entgegenhalten, dass die Analyse und Bewertung von zwei exemplarisch durch die Baubehörde ausgewählten Brücken bzw. den zugehörigen Brückenkappen natürlich keine statistisch abgesicherte Erhebung darstellt. Andererseits wurde nach Wissen der Autoren aber bisher auch keine bundesweite Übersicht über den Zustand von Brückenkappen aus Betonen mit verschiedenen Zementarten erstellt, die als statistisch abgesichert gelten könnte [5].

Allerdings reichen die oben beschriebenen Erkenntnisse, die für "nur 3" Brückenkappen gewonnen wurden, durchaus, um konkrete Handlungsvorgaben für die bautechnische Praxis abzuleiten. Diese beziehen sich auf Planung, Ausführung und Überwachung der Bauwerke und sind, z. B. hinsichtlich einer sachgerechten Nachbehandlung [9, 10], sogar schon im gültigen Regelwerk beschrieben. Leider ist aber festzustellen, dass aktuell an verschiedenen Stellen über Probleme bei der Errichtung und hinsichtlich der Dauerhaftigkeit von Betonbauwerken berichtet wird [11]. Die Ursachen hierfür sind sicherlich vielschichtig. Es ist allerdings einfach, wenn auch nicht sachgerecht, sie nur einem Baustoff, wie z. B. dem Hochofenzement, zuzuweisen, der sich im Beton seit Jahrzehnten in unterschiedlichsten Expositionen bewährt hat. Daher soll noch einmal an die 2002 von K. Rendchen getroffene Aussage erinnert werden, die aus Anlass der Öffnung der damaligen ZTV-K (Vorgänger der ZTV-ING) für Portlandhüttenzement, Hochofenzement mit maximal 50 M.-% Hüttsand und einige weitere Zemente erfolgte: "Es bleibt zu hoffen und zu wünschen, dass diese überfällige Öffnung der ZTV-K durch das ARS Nr. 2/2002 nicht dazu führt, Mängel an Brückenkappen infolge unsachgemäßer Herstellung verstärkt den "neuen Zementen" zuzuschreiben" [12].

Ob und wann es zu einer Wiederzulassung von Hochofenzement für Brückenkappenbeton kommen wird, ist derzeit völlig offen. Das FEhS-Institut wird seine Erkenntnisse weiterhin mit den zuständigen Behörden diskutieren.

Grundsätzlich abzulehnen ist eine sinn-gemäße Übertragung des derzeitigen Ausschlusses auf andere Betonbauwerke aus Hochofenzementbeton, wie gelegentlich geschehen. In Frage zu stellen sind auch singuläre Laborergebnisse, zum Beispiel des CDF-Tests, [13] deren Interpretation ebenfalls die Verwendung bewährter hüttsandhaltiger Zemente für den Einsatz in Brückenkappenbeton gefährdet.

Dank

Den beteiligten Mitarbeitern des LBM Gerolstein sei an dieser Stelle sowohl für die offene Diskussion als auch für die Überlassung von Baudokumentationen und für die Gelegenheit sowie Absicherung von Probenahmen durch das FEhS-Institut gedankt.

Literatur

- [1] Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung (BMVI): Allgemeines Rundschreiben Straßenbau Nr. 13/2012, 21.09.2012
- [2] Bundesanstalt für Straßenwesen (BASt): Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen und Richtlinien für Ingenieurbauten (ZTV-ING), Ausgabe März 2012
- [3] Feldrappe, V., Ehrenberg, A.: Betone für Brückenkappen mit Hochofenzement CEM III/A, Beton-Informationen 52 (2012) Nr. 6, S. 78-87
- [4] Ehrenberg, A.: Hochofenzementbeton und Frostwiderstand – Positive Erfahrungen erneut bestätigt, Report des FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V., 19 (2012) Nr. 2, S. 8-10
- [5] Brückenkappen immer wieder mit Problemen, VDZ-Mitteilungen Nr. 148, 2012
- [6] Tauscher, F. (BASt): Persönliche Mitteilung, 09.01.2013
- [7] Ehrenberg, A.: Hochofenzement- und Portlandhüttenzementbeton für Brückenkappen - Aktueller Stand, Report des FEhS – Instituts für Baustoff-Forschung e.V. 20 (2013) Nr. 1, S. 10-12
- [8] Pressemitteilung Prümer Zeitung vom 20.10.2009
- [9] Ehrenberg, A.: Nachbehandlung – unabdingbare Voraussetzung für dauerhafte Brückenkappen aus Hochofenzementbeton, Teil 1: beton 63 (2013) Nr. 3, S. 80-86, Teil 2: beton 63 (2013) Nr. 4, S. 132-137
- [10] Tauscher, F., Pisarsky, L.: Frostschäden an Brückenkappen, DBV-Rundschreiben 215, 2007
- [11] Westendarp, A.: Anforderungen an die Betontechnik aus der Sicht eines öffentlichen Bauherrn, beton 65 (2015) Nr. 12, S. 584-588
- [12] Rendchen, K.: Zemente nach DIN EN 197-1 und DIN 1164 für Brückenkappen, Beton-Informationen 42 (2002) Nr. 2/3, S. 27-35
- [13] Breitenbücher, R., Youn, B.-Y.: Betone für Brückenkappen, Tagungsband Aachener Baustofftage 2016, S. 28-33

Produktion und Nutzung von Eisenhüttenschlacken im Jahr 2015

Dr.-Ing. Th. Merkel

Im Zuge der Produktion von Eisen und Stahl werden als wertvolle Nebenprodukte auch Eisenhüttenschlacken (Hochofen- und Stahlwerksschlacken) erzeugt. Diese Schlacken sind einerseits wichtiges metallurgisches Werkzeug, andererseits nach dem metallurgischen Prozess seit vielen Jahren bewährte Baustoffe und Düngemittel. Die in Deutschland im Jahr 2015 erzeugten und verwendeten Mengen wurden bei den Unternehmen abgefragt; ein Abgleich der gemeldeten Werte mit den Daten des statistischen Bundesamts zeigt, dass für das Jahr 2015 wiederum eine vollständige Erfassung gelungen ist. Die erfassten Daten sind in Tabelle 1 (für Hochofenschlacke) und Tabelle 2 (für Stahlwerksschlacke) zusammengestellt.

Erzeugung	Mio. t
Schlacke aus Stahlroheisenerzeugung	7,12
Schlacke aus sonstiger Roheisenerzeugung	0,10
Summe	7,22
davon: HS 6,08 HOS 1,14	
Lagerabbau	0,59
Summe	7,81

Nutzung	Mio. t
HOS (Gesteinskörnungen)	0,14
HOS (Baustoffgemische)	0,93
HS zur Zementherstellung	6,40
HS für andere Einsatzgebiete	0,16
Eigenverbrauch der Werke	0,18
Summe	7,81

Tabelle 1: Erzeugung und Nutzung von Hochofenschlacke 2015

Ein Vergleich der Daten für die Erzeugung von Hochofenschlacke mit den Werten der Vorjahre zeigt, dass die Produktion von Hochofenschlacke zurückgegangen ist. Etwas zugenommen hat der Abbau von Zwischenlagern, die in den vergangenen Jahren aufgrund konjunktureller Randbedingungen zum Teil aufgebaut wurden. Grundsätzlich korrespondiert der Rückgang der Schlackenproduktion mit dem Rückgang der Stahlerzeugung, der im Vergleich der Jahre 2015/2014 ebenfalls festzustellen ist. Auffällig ist allerdings dann weiter, dass der Rückgang fast ausschließlich auf einen Rückgang der Hüttensandproduktion zurückzuführen ist; die Erzeugung von Stückschlacke ist fast identisch geblieben. Entsprechend geht auf der Nutzungsseite auch im Wesentlichen der Einsatz von Hüttensand zur Herstellung von Normzementen zurück – alle anderen Einsatzgebiete wurden in ungefähr der gleichen Größenordnung beliefert wie im Vorjahr.

Erzeugung	Mio. t
Schlacke aus Oxygenstahlerzeugung	3,14
Schlacke aus Elektrostahlerzeugung	1,61
Schlacke aus Sonderverfahren	0,63
Summe	5,38

Nutzung	Mio. t
Metallurg. Kreislaufführung	0,64
Düngemittel	0,46
Baustoffe (Straßenbau, Erdbau, Wasserbau etc.)	2,85
Sonstiges	0,48
Deponie	0,71
Zwischenlager	0,24
Summe	5,38

Tabelle 2: Erzeugung und Nutzung von Stahlwerksschlacke 2015

größerer Baumaßnahmen, die hier schnell eine Änderung bewirken. Entsprechend der niedrigeren Erzeugungsmenge sind in allen Einsatzgebieten die vermarkteten Mengen zurückgegangen: bei der Nutzung als Baustoff genauso wie beim Einsatz als Düngemittel oder der Rückführung in die metallurgischen Prozesse. Auch die Ablagerung auf Deponien konnte aber nach einem Anstieg im Vorjahr im Jahr 2015 wieder etwas reduziert werden.

zu spüren: Die jahrelangen Diskussionen um die Ersatzbaustoffverordnung werden ihren Teil dazu beitragen. Allerdings kann der derzeitige Entwurfsstand seitens der Stahlindustrie weiter nicht mitgetragen werden, da seine Umsetzung zu erheblichen zusätzlichen Mengen an zu deponierender Stahlwerksschlacke führen würde. Insofern bleibt die intensive Begleitung des Verfahrens ein wichtiges Betätigungsfeld für die Erzeuger, Aufbereiter und Vermarkter von Schlackeprodukten.

Die Erzeugung von Stahlwerksschlacke lag 2015 insgesamt auch etwas niedriger als im Vorjahr. Trotzdem konnten hier die Lagerbestände per Saldo nicht abgebaut werden, sondern sind wieder etwas aufgebaut worden. Letztlich hängt dieses Phänomen aber immer auch an der Verfügbarkeit

Insgesamt ist im Markt für die Baustoffe aus der Stahlindustrie viel Verunsicherung