

# Report.

Wissenschaftsprojekte des FEhS-Instituts 2/2017

ISSN 0948-4795 | 24. Jahrgang Nr. 2

- 3** Dauerhaftigkeitseigenschaften von Betonen mit hüttensand- und flugaschereichen Zementen  
> V. Feldrappe, A. Ehrenberg
- 11** Aufstockung des analytischen Portfolios  
> D. Lohmann
- 12** Modifikation der Vorlagerungsbedingungen beim CDF-Test zur Vermeidung von Widersprüchen bei der Beurteilung des Frost-Tausalz-Widerstands von Beton zwischen Labor und Praxis  
> V. Feldrappe, A. Ehrenberg
- 19** PROEOS – Erzeugung eines EBV-konformen Elektroofenschlacken-Produkts  
> P. Drissen, D. Algermissen, B. Wendler, M. Kozariszczuk, D. Mudersbach, S. Schüler
- 30** 9. Europäische Schlackenkonferenz in Metz  
> Th. Merkel



# DAUERHAFTIGKEITSEIGENSCHAFTEN VON BETONEN MIT HÜTTENSAND- UND FLUGASCHEREICHEN ZEMENTEN

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

## EINLEITUNG

Die Herstellung von Zement ist energie- und rohstoffintensiv. Vor dem Hintergrund der Diskussionen um Nachhaltigkeit und Ressourcenschonung geht das Bestreben der Zementindustrie von daher seit Jahren dahin, den Anteil des Portlandzementklinkers zu senken und Portlandzement durch Zemente mit weiteren Hauptbestandteilen, wie z. B. Hüttensand und/oder Kalkstein, zu substituieren [1, 2]. Insbesondere der Verwendung von Hüttensand als Zementhauptbestandteil kommt aufgrund seiner hohen Leistungsfähigkeit eine große Bedeutung zu. So stieg der Anteil an CEM II-S- und CEM III-Zementen im Jahr 2016 auf ca. 42 %, wohingegen der Portlandzementanteil nur noch bei ca. 29 % lag [3]. Die hohe Leistungsfähigkeit von Hüttensand führt ferner dazu, dass der Anteil weiterer Zementhauptbestandteile gegenüber dem gleichzeitigen Einsatz ohne Hüttensand z. T. deutlich über die bisher in DIN EN 197-1 genormten Zusammensetzungen hinaus gesteigert werden kann [4–7]. Die Aufnahme solcher Zemente in die überarbeitete europäische Zementnorm DIN EN 197-1 erfolgt voraussichtlich als CEM II/C- und CEM VI-Zement.

## ZIELSETZUNG

Im technischen Bericht CEN/TR 16912 „Leitlinien für ein Verfahren zur Unterstützung der europäischen Normung von Zement“ ist

für die Normung neuer Zemente mit bekannten Ausgangsstoffen ein 2-stufiger Prozess vorgesehen, bei dem in der Stufe 1 u. a. die normativen Zementanforderungen hinsichtlich mechanischer und physikalischer Eigenschaften geprüft werden. Die Möglichkeiten und Grenzen von Zementen mit Hüttensand und Steinkohlenflugasche (SFA) wurden innerhalb des AiF-Forschungsvorhabens 16148 N aufgezeigt [8] (Stufe 1), über dessen Ergebnisse ausführlich in [9] berichtet wurde. Diese Ergebnisse sind bereits in die Überarbeitung der EN 197-1 eingeflossen.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen war es wesentliches Ziel des hier vorgestellten und gemeinsam mit dem VDZ bearbeiteten AiF-Forschungsvorhabens 18228 N [10, 11], die Anforderungen der Stufe 2 zu erfüllen. Neben der Schaffung einer möglichst breit abgesicherten Datenbasis dauerhaftigkeitsrelevanter Eigenschaften von Betonen in Laborprüfungen unter Verwendung von hüttensand- und flugaschereichen Zementen war es eine weitere Aufgabe, expositionsklassenabhängige Anwendungsempfehlungen für diese Zemente in Analogie zum Anhang F der DIN 1045-2 zu erarbeiten.

## UNTERSUCHUNGSPROGRAMM

Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von Beton sind i. d. R. langwierig und aufwendig. Die Erfahrung

zeigt, dass die Betondruckfestigkeit ein notwendiges, jedoch nicht zwingend ein hinreichendes Kriterium für eine ausreichende Dauerhaftigkeit darstellt. In der Regel bedarf diese aber einer gewissen Mindestfestigkeit, die sich zudem aus mechanischen bzw. statischen Erfordernissen ergibt. Über die Festigkeitsanforderungen hinaus wurde für die Planung des Versuchsprogramms auf Erkenntnisse des AiF-Vorhabens 16148 N [8] zurückgegriffen.

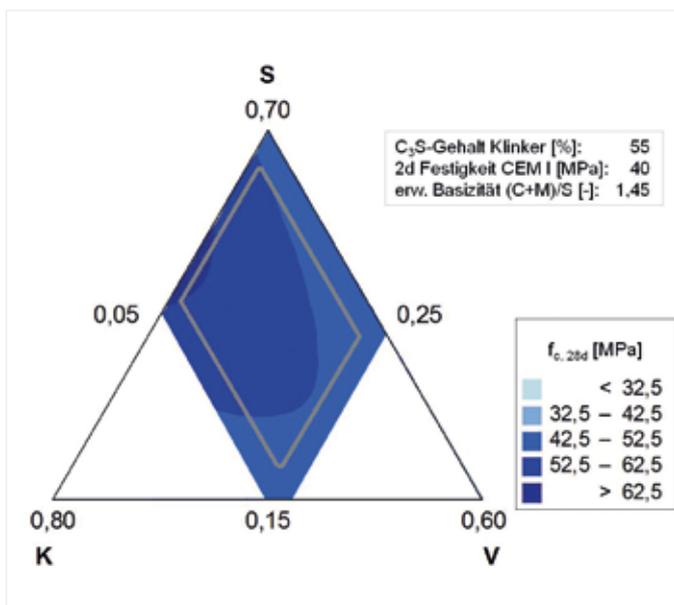
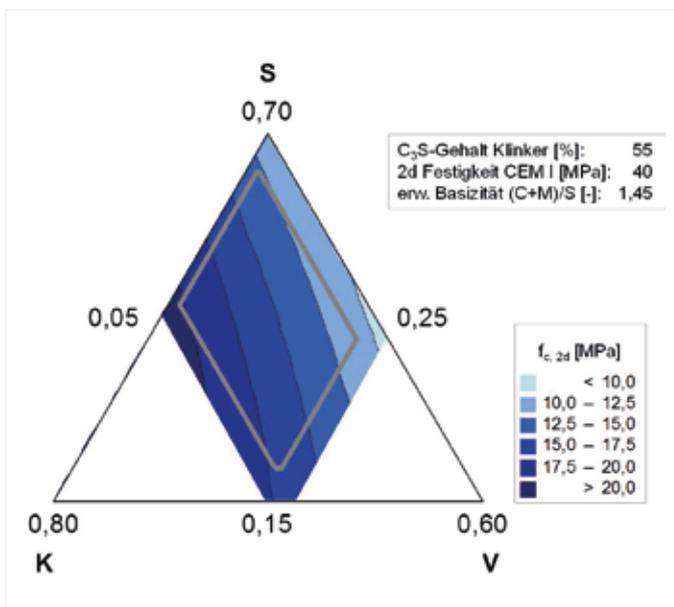


Bild 1: Konturdiagramme für die 2- bzw. 28-Tage-Druckfestigkeit der Zemente mit niedrigem  $C_3S$ -Gehalt des Klinkers, hoher 2d-Festigkeit des CEM I-Zements und hoher erweiterter Basizität des Hüttensands; die Gültigkeit des Modells beschränkt sich auf den Bereich innerhalb der grauen Linie.

Um zielgerichtet die Dauerhaftigkeit der Betone mit hüttensand- und flugaschereichen Zementen in einem zwar umfangreichen, aber dennoch realisierbaren Forschungsprojekt bearbeiten zu können, wurden basierend auf der Festigkeit von Normmörtel 5 Zementzusammensetzungen ausgewählt, mit denen der Widerstand aus mit ihnen hergestellten Betonen gegenüber verschiedenen Expositionen bestimmt wurde. Für diese Parameterstudie wurden mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung die Zementhauptbestandteile und deren Anteile im Zement systematisch variiert. Auf Basis der statistischen Auswertung der Ergebnisse wurden 7 Zemente definiert, deren Zusammensetzung von den bisher bekannten CEM II-Zementen über zu noch nicht genormten CEM II/C- bzw. CEM VI-Zementen bis hin zu noch geringeren Portlandzementklinkergehalten reichte. Alle Zemente wurden durch Mischen der mahfeinen Zementbestandteile – Portlandzement, aufsulfatisiertes Hüttensandmehl und Steinkohlenflugasche – erzeugt. Mit diesen Zementen wurden dann die Betone für die Dauerhaftigkeitsuntersuchungen hergestellt.

Dem Einfluss material- oder produktionsbedingter Schwankungen auf die Ergebnisse von Dauerhaftigkeitsprüfungen wurde beispielhaft mit systematischen Untersuchungen zum Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand nachgegangen. Es wurden baupraktisch relevante betontechnologische Einflussparameter betrachtet, die vorab bewertet und hinsichtlich ihrer Kausalzusammenhänge und Wechselwirkungen sowie basierend auf Erfahrungswerten abgeschätzt wurden. Neben einer Variation des Wassergehalts (z. B. infolge unterschiedlicher Sandfeuchten) wurden auch der Zementgehalt, die Feinheit der Gesteinskörnung und der Luftporengehalt des Frischbetons variiert. Die Laborergebnisse wurden abschließend an Betonen mit einem semiindustriell hergestellten Zement überprüft.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### Parameterstudie zur Zementauswahl

Basierend auf dem AiF-Forschungsvorhaben 16148 N [8] wurden 4 Portlandzemente, 2 Hüttensande und 3 Steinkohlenflugaschen als Ausgangsstoffe ausgewählt und charakterisiert. Der gemahlene Hüttensand wurde mit gemahlenem Anhydrit auf einen  $SO_3$ -Gehalt von im Mittel 3,2 M.-% eingestellt, da ansonsten bei Kombinationen mit Portlandzement eine Untersulfatisierung

Zement		Portlandzement	Hüttensand	Steinkohlenflugasche
D	CEM II/C	50 M.-% R2-4	30 M.-% HS2	20 M.-% SFA1
C	CEM VI	35 M.-% R2-4	45 M.-% HS2	20 M.-% SFA1
E	CEM VI optimiert	45 M.-% R1-4	43 M.-% HS2	12 M.-% SFA1
A	CEM X	30 M.-% R1-4	40 M.-% HS3	30 M.-% SFA1 SFA2 SFA3
B	CEM X	30 M.-% R1-4	64 M.-% HS3	6 M.-% SFA1

Tabelle 1: Zementzusammensetzungen für die Dauerhaftigkeitsuntersuchungen

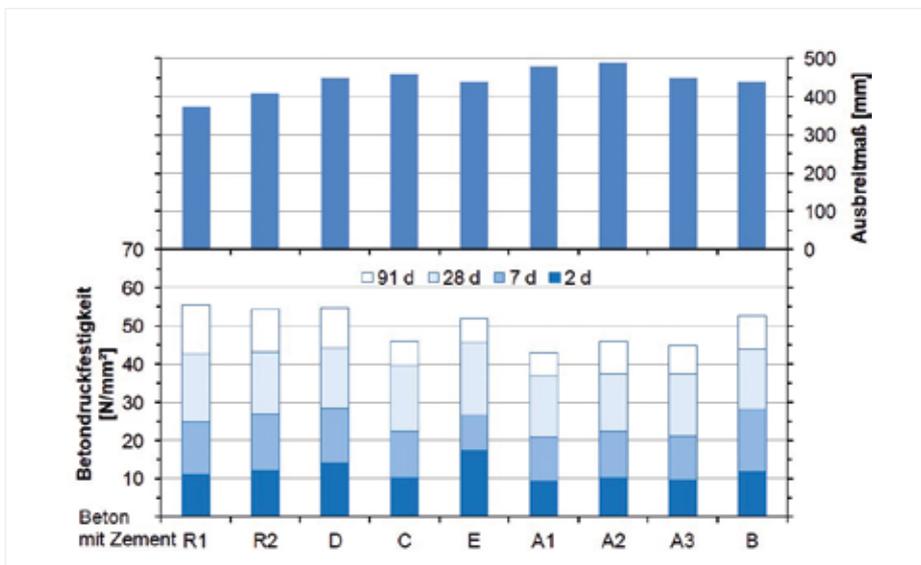


Bild 2: Druckfestigkeitsentwicklung der Betone mit 300 kg/m³ Zement und einem w/z-Wert von 0,60

besteht. Es wurde ein Versuchsplan erarbeitet, bei dem als Zielgrößen die Mörteldruckfestigkeiten im Alter von 2 und 28 Tagen definiert wurden. Die Herstellung und Prüfung der Mörtel erfolgte gemäß DIN EN 196-1. Die Ergebnisse wurden statistisch ausgewertet, sodass für die Mörteldruckfestigkeit zu beiden Prüfzeitpunkten jeweils ein Modell mit möglichst hoher Regression entstand, das nur noch die signifikanten Einflussparameter enthielt. Für beide Zielgrößen waren dies die Reaktivität des verwendeten Portlandzements beschrieben mit dem  $C_3S$ -Gehalt des Portlandzementklinkers und der 2d-Festigkeit des Portlandzements, sowie die Hüttensandreaktivität, ausgedrückt als erweiterte Basizität. Die graphische Auswertung der Modelle für die Festigkeit im Alter

von 2 bzw. 28 Tagen ist in Bild 1 beispielhaft für Zemente mit niedrigem  $C_3S$ -Gehalt des Klinkers, hoher Frühfestigkeit des verwendeten Portlandzements sowie hoher erweiterter Basizität des Hüttensands dargestellt.

Die Güte der beiden Modelle wurde mit 5 zusätzlichen Zementen überprüft, die nicht Teil des eigentlichen Versuchsplans waren. Die Ergebnisse belegen, dass die Mörteldruckfestigkeit auf Grund der gewählten Zusammensetzung und der verwendeten Hauptbestandteile mit hinreichender Genauigkeit prognostiziert werden kann. Für die Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit konnten daher aus den statistisch abgesicherten Ergebnissen 5 Zementzusammensetzungen ausgewählt werden. Dabei wurde

die aktuelle Entwicklung beim Fortschreiben der DIN EN 197-1 (Einführung von CEM II/C- und CEM VI-Zement) durch 3 Zementzusammensetzungen berücksichtigt. Ferner wurden 2 weitere, darüber hinausgehende Zusammensetzungen ausgewählt, um das Potenzial dieser hüttensand- und flugasche-reichen Zemente abzuschätzen. Die Zusammensetzung der 7 Versuchszemente ist in Tabelle 1 aufgelistet.

### BETONFESTIGKEITEN

Mit Ausnahme der Untersuchungen zum Carbonatisierungs- und Sulfatwiderstand wurden Betone gemäß DIN EN 12390-9 hergestellt und gelagert, deren Zusammensetzung den jeweiligen Mindestanforderungen der DIN 1045-2 genügten. Die Untersuchungen zum

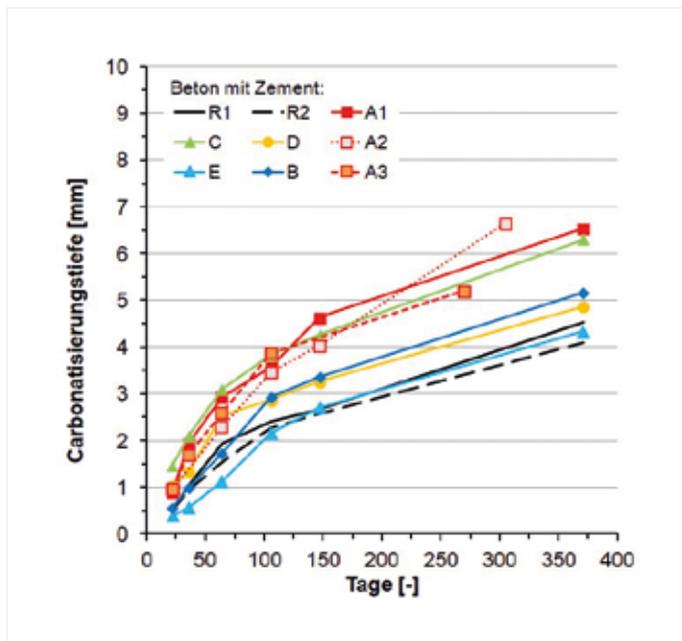


Bild 3: Carbonatisierungsfortschritt der Feinbetone mit 507 kg/m<sup>3</sup> Zement nach 7-tägiger Vorlagerung

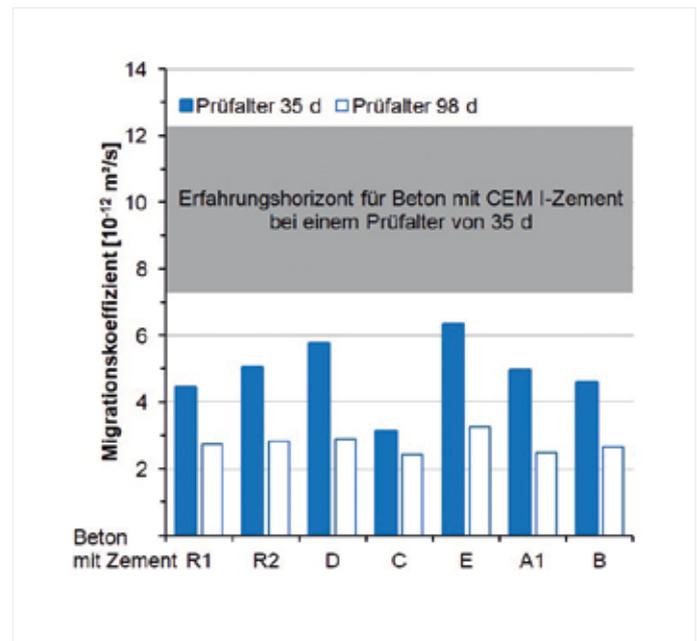


Bild 4: Chloridmigrationskoeffizienten der Betone mit 320 kg/m<sup>3</sup> Zement und w/z = 0,50

Carbonatisierungswiderstand erfolgten an Feinbetonen mit 507 kg/m<sup>3</sup> Zement, während für die Prüfung des Sulfatwiderstands Normmörtel hergestellt wurden. Alle Prüfungen erfolgten vergleichend zu entsprechenden Mörteln und Betonen mit Referenzzement (CEM III/A 42,5 N).

An allen Betonen wurden die Frischbetonkennwerte sowie die Druckfestigkeitsentwicklung bis zu einem Alter von 91 Tagen bestimmt. Bild 2 zeigt beispielhaft die Druckfestigkeitsentwicklung der Betone, die für die Prüfung des Frostwiderstands mit dem Würfelverfahren hergestellt wurden. Die Betone wurden mit 300 kg/m<sup>3</sup> Zement und einem w/z-Wert von 0,60 hergestellt. Auf die Zugabe von Zusatzmitteln wurde verzichtet. An den Betonen wurden das Ausbreitmaß 4 Minuten nach Wasserzugabe sowie

die Festigkeitsentwicklung ermittelt. Bei dieser Betonzusammensetzung wurde mit allen Zementen zielsicher die Betondruckfestigkeitsklasse C25/30 erreicht.

#### UNTERSUCHUNGEN ZUR BETONDAUERHAFTIGKEIT

Als dauerhaftigkeitsrelevante Eigenschaften wurden der Carbonatisierungs-, der Chloridmigrations-, der Frost- und Frost-Tausalz- sowie der Sulfatwiderstand berücksichtigt. Bild 3 zeigt den Carbonatisierungsfortschritt der Feinbetone, die 7 Tage vorgelagert wurden. Deutlich ist zu erkennen, dass die Betone mit den klinkerarmen und flugaschereichen Zementen („A“ und „C“) im Vergleich zu den Betonen mit den CEM III/A-Zementen (R1, R2) deutlich höhere Carbonatisierungstiefen aufwiesen. Die Betone mit den klinkerarmen und hütten-sandreichen Zementen („B“, „D“,

„E“) hingegen hatten eine deutlich geringere Carbonatisierungstiefe. Insbesondere war der Beton mit dem optimierten CEM VI-Zement „E“ vergleichbar zu den Referenzbetonen.

Der Widerstand gegenüber eindringenden Chloriden wurde mit dem Schnellverfahren (Migrationstest nach BAW-Merkblatt) an Betonen mit 320 kg/m<sup>3</sup> Zement und einem w/z-Wert von 0,50 ermittelt. Die Prüfkörper wurden bis zum Prüfalter von 35 bzw. 98 Tagen wasser-gelagert. Bild 4 veranschaulicht, dass mit allen klinkerarmen Zementen Betone mit einem hohen Chloridmigrationskoeffizienten hergestellt wurden. Dieser war deutlich kleiner als der bei Portlandzementbetonen zu erwartende Wert und lag in der Größenordnung der Referenzbetone mit CEM III/A-Zement.

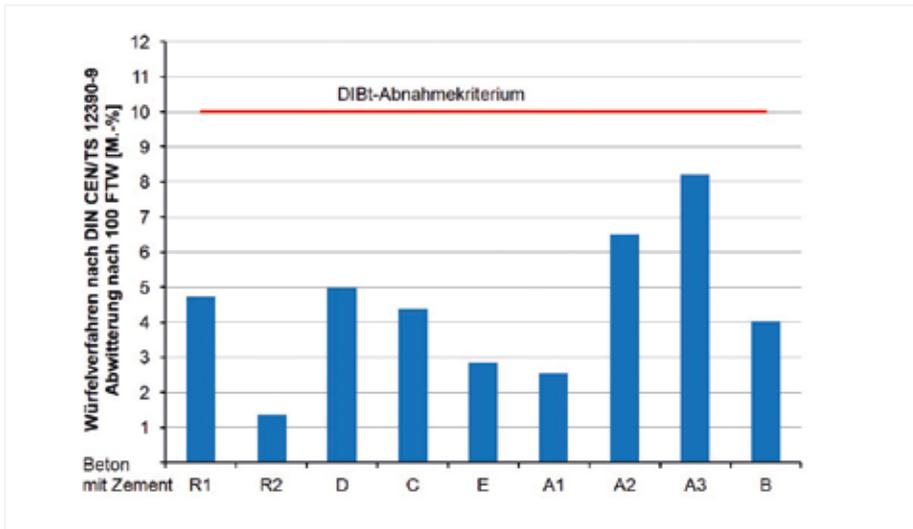


Bild 5: Abwitterung bei der Prüfung mit dem Würfelverfahren nach 100 FTW der Betone mit 300 kg/m<sup>3</sup> Zement und w/z = 0,60

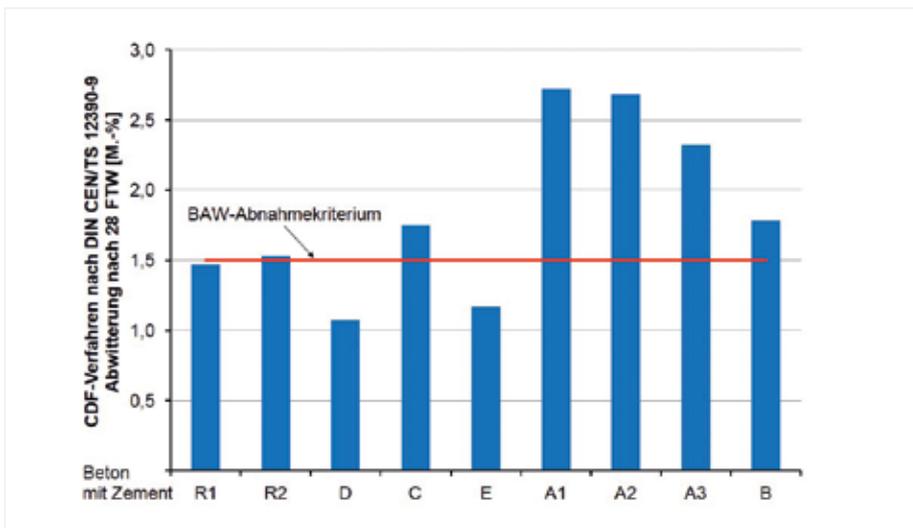


Bild 6: Abwitterung bei der Prüfung mit dem CDF-Verfahren nach 28 FTW der Betone mit 320 kg/m<sup>3</sup> Zement, w/z = 0,50 und Luftgehalt  $\geq$  4,5 Vol.-%

Der Frostwiderstand wurde nach dem Würfelverfahren in Anlehnung an DIN CEN/TS 12390-9 ermittelt. Die Prüfung der Betone erfolgte bis 100 Frost-Tau-Wechsel (FTW) bei zwei Wechslen pro Tag. Dies entsprach den Maßstäben, die bislang bei der Zulassung von Zementen durch das Deutsche Institut für Bautechnik (DIBt) angelegt wurden. Die Abwitterung aller Betone

lag deutlich unterhalb des vom DIBt herangezogenen Abnahmekriteriums für den Frostwiderstand (Bild 5). Ferner war das Abwitterungsverhalten insbesondere der Betone mit den CEM II/C- und CEM VI-Zementen vergleichbar zu dem der beiden Referenzbetone mit CEM III/A-Zement. Bei Zugrundelegen des Bewertungsmaßstabes des DIBt ist mit den Zementen

„D“, „C“ und „E“ Beton für die Expositionsklasse XF3 nach DIN 1045-2 herstellbar.

Der Einfluss der Steinkohlenflugasche auf das Abwitterungsverhalten ist in Bild 5 beim Vergleich der Betone mit dem Zement „A“ deutlich zu erkennen. Zwar liegen die Abwitterungen deutlich unter dem Abnahmekriterium des DIBt, dennoch ist festzuhalten, dass zwischen den Abwitterungen der Betone mit Zement „A1“ (SFA 1) und „A3“ (SFA 3) der Faktor 3 lag. Die Ursache ist in der Reaktivität und Granulometrie der Steinkohlenflugasche zu sehen.

Mit dem CDF-Test gemäß DIN CEN/TS 12390-9 wurde der Frost-Tausalz-Widerstand der Betone geprüft. Wenngleich für die Prüfung des Frost-Tausalz-Widerstands nur die Bundesanstalt für Wasserbau (BAW) in ihrem Regelwerk ein Abnahmekriterium von 1,5 kg/m<sup>2</sup> nach 28 FTW eingeführt hat, ist dieser Wert mittlerweile etabliert. Bekanntermaßen werden insbesondere für langsamer erhärtende Betone, wie Hochfenzementbeton, Laborergebnisse erzeugt, die nicht den jahrzehntelangen guten Praxiserfahrungen entsprechen. Dies zeigte sich auch bei den beiden Referenzbetonen mit CEM III/A-42,5-N-Zement, die, wie in Bild 6 veranschaulicht, nach 28 FTW eine Abwitterung von 1,47 kg/m<sup>2</sup> bzw. 1,53 kg/m<sup>2</sup> aufwiesen. Das Abnahmekriterium wurde außer von dem Beton mit dem Referenzzement R1 lediglich von den Betonen mit Zement „D“ und „E“ zielsicher unterschritten. Die Betone mit den klinkerarmen Zementen („A“, „B“ und „C“) wiesen hingegen Abwitterungen von zum Teil deutlich mehr als 1,5 kg/m<sup>2</sup> auf.

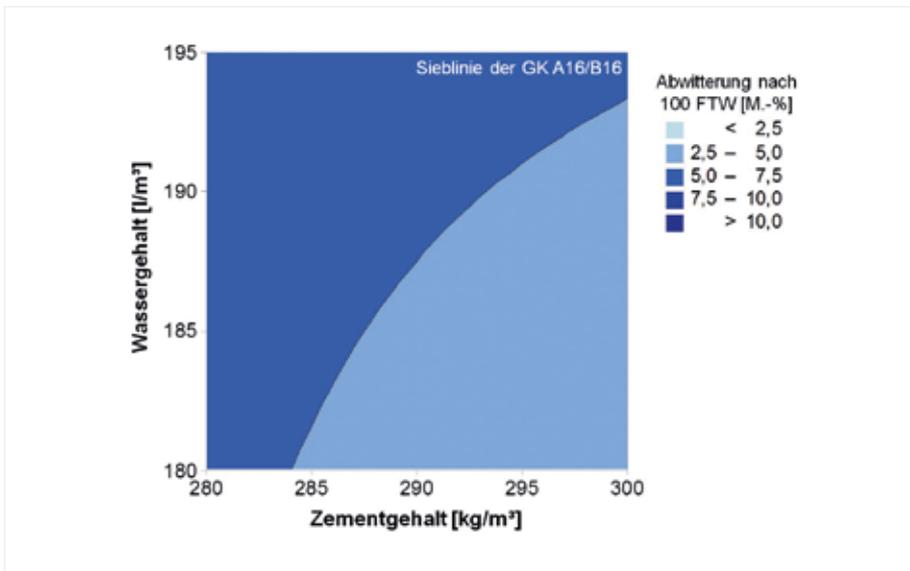


Bild 7: Auswertung des Modells zur Abwitterung nach 100 FTW bei der Prüfung mit dem Würfelverfahren

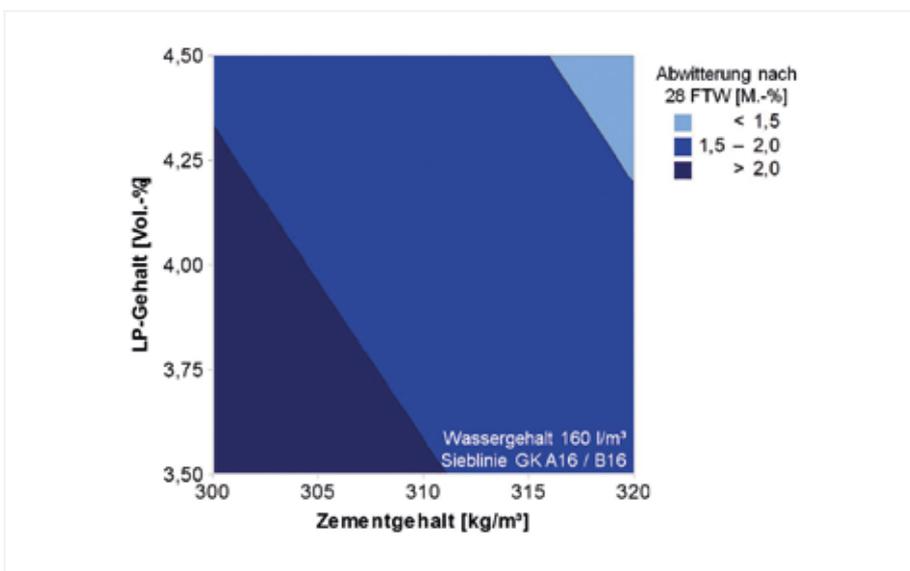


Bild 8: Auswertung des Modells zur Abwitterung nach 28 FTW bei der Prüfung mit dem CDF-Verfahren

### ROBUSTHEIT GEGENÜBER HERSTELLUNGS- ODER MATERIALBEDINGTEN SCHWANKUNGEN

Beispielhaft wurde die Robustheit der Betone gegenüber herstellungs- oder materialbedingten Schwankungen für den Beton mit Zement „E“ (CEM II/C-Zement mit 45 M.-% Klinker, 43 M.-% Hütten-

sand und 12 M.-% Flugasche) in Bezug auf den Frost- und den Frost-Tausalz-Widerstand überprüft. Hierfür wurden statistische Versuchspläne entworfen, um den Einfluss des Wasser- und Zementgehalts, der Feinheit der Gesteinskörnung und des Luftporengehalts der Betone zu erfassen. Ihre Auswertung hinsichtlich der Frischbe-

toneigenschaften und der Festigkeitsentwicklung entsprachen den allgemein anerkannten betontechnologischen Erwartungen. So wurden zum Beispiel höhere Ausbreitmaße mit steigendem Wassergehalt bzw. höhere Festigkeiten mit steigendem Zementgehalt (geringerer w/z-Wert) ermittelt. Bei der Prüfung dieser Betone mit dem Würfelverfahren führten die herstell- oder materialbedingten Einflüsse in keinem Fall zu Abwitterungen von mehr als 6 M.-%. Das in Bild 7 beispielhaft dargestellte Modell für die Abwitterung nach 100 FTW in Abhängigkeit vom Zement- und Wassergehalt bei einer Sieblinie A16/B16 veranschaulicht, dass in jedem Fall die zu erwartenden Abwitterungen deutlich geringer sind als die im Rahmen von Zementzulassungsversuchen vom DIBt akzeptierten 10 M.-%. Der Beton mit Zement „E“ wies somit einen hohen Frostwiderstand auf, der auch gegenüber material- oder produktionsbedingten Schwankungen robust war.

Bei der Prüfung der Betone im CDF-Test führten die herstell- oder materialbedingten Einflüsse zu Oberflächenabwitterungen, die größer als das von der BAW definierte Abnahmekriterium von 1,5 kg/m² waren (Bild 8). Die im CDF-Test ermittelten Werte unterlagen deutlichen Schwankungen.

### SEMIINDUSTRIELLER BETRIEBSVERSUCH

Die umfangreichen Laborversuche wurden mit einem semiindustriellen Betriebsversuch ergänzt. Hierzu wurden die bei einem Zementhersteller an den verschiedenen Standorten zum Einsatz kommenden Ausgangsstoffe verwendet. Sie wurden bis auf

Bewehrungskorrosion								
Expositions- klasse	X0	durch Carbonatisierung verursachte Korrosion				durch Chloride verursachte Korrosion		
		XC1	XC2	XC3	XC4	XD1/ XS1	XD2/ XS2	XD3/ XS3
CEM II/C (S-V)	X	X	X	X	X	X	X	X
CEM VI (S-V)	X	X	X	X	X	X	X	X

Betonangriff							
Expositions- klasse	Frostangriff				Aggressive chemische Umgebung		
	XF1	XF2	XF3	XF4	XA1	XA2d	XA3d
CEM II/C (S-V)	X	X	X	X	X	X	X
CEM VI (S-V)	X	X	X	O	X	X	X

*X: gültiger Anwendungsbereich; O: für die Herstellung nach DIN 1045-2 nicht anwendbar  
d: bei einem chemischen Angriff durch Sulfat (außer Meerwasser) Verwendung von SR-Zementen nach DIN EN 197-1 (Fußnote d der Tabellen F.3.1 bis F.3.3 von DIN 1045-2)*

Tabella 2: Vorschlag für Anwendungsbereiche hüttensand- und flugaschereicher Zemente (CEM II/C und CEM VI) zur Herstellung von Beton nach DIN 1045-2

die SFA in den großtechnischen Mahlanlagen aufbereitet und anschließend im Labor entsprechend der definierten Zusammensetzung für Zement „E“ (vgl. Tabelle 1) gemischt. Im Vergleich zum CEM III/A-42,5-N-Referenzzement war die Festigkeitsentwicklung der Betone langsamer. Dabei fiel insbesondere die Festigkeitssteigerung zwischen 2 und 7 Tagen vergleichsweise gering aus. Beim CDF-Test wies der Beton die für langsam erhärtende Betone typische hohe Anfangsabwitterung auf. Diese dürfte auf die mit dem Prüfverfahren verbundene Vorlagerung zurückzuführen sein. Im weiteren Verlauf des Versuchs war die Abwitterungsrate vergleichbar mit dem entsprechenden Wert der Hochofenzementbetone.

#### VORSCHLAG FÜR ANWENDUNGSREGELN

Auf Basis der systematischen Auswertung der umfangreichen Ergeb-

nisse zu den Dauerhaftigkeitsuntersuchungen der Betone unter Verwendung der hüttensand- und flugaschereichen Versuchszemente wurde für die künftig in der DIN EN 197-1 verankerten Zementarten CEM II/C (S-V) und CEM VI (S-V) ein Vorschlag für Anwendungsregeln in Anlehnung an die Tabellen F.3.1 bis F.3.4 in DIN 1045-2 erarbeitet (Tabelle 2). Wenngleich der Vorschlag auf einer umfangreichen Datenbasis beruht, sind weitere Untersuchungen mit verschiedenen Zementen zur Absicherung notwendig.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Aufbauend auf den Ergebnissen des AiF-Vorhabens 16148 N wurden mit Hilfe statistischer Versuchspläne 5 Zementzusammensetzungen definiert, mit denen Betone hergestellt wurden, an denen umfangreiche Dauerhaftigkeitsuntersuchungen zur Carbonatisierung, zum Eindringen von Chloriden, zum

Frost- und Frost-Tausch-Widerstand sowie zum Sulfatwiderstand durchgeführt wurden. Mit den Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass mit allen Zementen dauerhafte Betone hergestellt werden können, wenn die in DIN 1045-2 definierten Mindestanforderungen an die Betonzusammensetzung für die entsprechenden Expositionsklassen eingehalten werden.

Eine Ausnahme stellte nur die Laborprüfung zum Frost-Tausalz-Widerstand dar. Dies muss jedoch nicht zwingend bedeuten, dass mit den untersuchten Zementen kein Beton mit hohem Frost-Tausalz-Widerstand hergestellt werden kann. Vielmehr sind die Ergebnisse ein weiteres Indiz für Unzulänglichkeiten des CDF-Prüfverfahrens, insbesondere in Bezug auf die nicht praxisgerechte Vorlagerung [12].

Die Untersuchungen an den Betonen mit dem semiindustriell hergestellten Zement bestätigten die Ergebnisse.

Herstell- oder materialbedingte Schwankungen hatten in Bezug auf den hohen Frostwiderstand des mit dem Zement „E“ hergestellten Betons keinen nennenswerten Einfluss.

Ferner konnte, basierend auf der Auswertung der umfangreichen La-

borversuche für die zukünftig in DIN EN 197-1 genormten CEM II/C- und CEM VI-Zemente, ein Vorschlag für Anwendungsregeln erarbeitet werden.

#### DANK

Das AiF-Vorhaben 18228 N der Forschungsvereinigung VDZ gemeinnützige GmbH wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft

und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Dafür sei an dieser Stelle gedankt. <<<

#### LITERATUR

- [1] Ludwig, H.-M.: Entwicklung und Einführung von CEM II-M-Zementen, 15. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar 2003, Tagungsband 2, S. 1415–1430
- [2] Hoenig, V.; Schneider, M.: CO2 Reduction in the Cement Industry, Process Technology of Cement Manufacturing, VDZ Congress 2002, Verein Deutscher Zementwerke (VDZ) (Hrsg.), Düsseldorf, 2003, S. 499–505
- [3] Verein Deutscher Zementwerke e.V. (Hrsg): Zahlen und Daten – Zementindustrie in Deutschland 2017, Düsseldorf, 2017
- [4] Feldrappe, V.; Schulze, S.; Ehrenberg, A.; Rickert, J.: CEM X-Zemente: Möglichkeiten und Grenzen der Leistungsfähigkeit von Zementen mit Hüttensand, Steinkohlenflugasche und Klinker, 18. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar, 2012, Tagungsband 1, S. 192–199
- [5] Müller, C.; Severins, K.: Möglichkeiten und Grenzen in der Anwendung von Zementen mit den Hauptbestandteilen Kalkstein, Hüttensand und Flugasche, 17. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar, 2009, Tagungsband 2, S. 365–370
- [6] Wolter, A.: Multikompositzemente, 17. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar, 2009, Tagungsband 1, S. 69–73
- [7] Ökologisch und technisch optimierte Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen – Laboruntersuchungen und Betriebsversuche. Schlussbericht zum BMBF-Forschungsvorhaben „ÖkotopZement“ – Förderkennzeichen 01LK0502. Düsseldorf, 2009
- [8] Gemeinsame Nutzung von Hüttensand, Steinkohlenflugasche und Portlandzementklinker zur Herstellung optimierter Zemente und Betone, Abschlussbericht des IGF-Forschungsvorhabens 16148 N, 2012
- [9] Feldrappe, V.; Ehrenberg, A.: CEM X-Zemente – Optimierte Zemente mit Hüttensand, Steinkohlenflugasche und Klinker, Report des FEhS – Institut für Baustoff-Forschung 19 (2012), Nr. 2, S. 4–7
- [10] Dauerhaftigkeitseigenschaften von Betonen mit hüttensand- und flugaschereichen Zementen, Abschlussbericht des IGF-Forschungsvorhabens 18228 N, 2017
- [11] Dauerhaftigkeitseigenschaften von Betonen mit hüttensand- und flugaschereichen Zementen. Einseitige Kurzdarstellung des AiF-Vorhabens 18228, [https://www.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/1WissenschaftForschung/AiFForschung/Kurzbericht\\_18228\\_N.pdf](https://www.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/1WissenschaftForschung/AiFForschung/Kurzbericht_18228_N.pdf)
- [12] Feldrappe, V.; Ehrenberg, A.: Modifikation der Vorlagerungsbedingungen beim CDF-Test zur Vermeidung von Widersprüchen bei der Beurteilung des Frost-Tausalz-Widerstands von Beton zwischen Labor und Praxis, Report des FEhS – Institut für Baustoff-Forschung 24 (2017), Nr. 2, S. 12–18

# AUFSTOCKUNG DES ANALYTISCHEN PORTFOLIOS

Dr. rer. nat. D. Lohmann



Die chemischen Laboratorien des FEhS-Instituts sind seit über 50 Jahren im Bereich der Forschungsanalytik tätig. Ein wesentlicher Bestandteil der Tätigkeit ist die Bestimmung der Haupt-, Neben- und Spurenbestandteile der in den jeweiligen Projekten verwendeten Materialien. Vor allem die Bestimmung einiger Hauptbestandteile erfolgt bis zum heutigen Zeitpunkt mit den seit vielen Jahren bewährten und robusten, klassischen nasschemischen Messmethoden.

Die rasante Entwicklung der modernen instrumentellen Analytik hat in den letzten Jahren allerdings dafür gesorgt, dass die Anforderungen an die Analysenzeiten deutlich anspruchsvoller geworden sind. Hinzu kommt, dass sowohl die Menge der laufenden und beantragten Forschungsanträge als auch die Anzahl der Auftragsanalytik stark zugenommen hat.

Eine umfangreiche hauseigene Kosten-Nutzen-Recherche über eine mögliche Erweiterung unseres Analysengeräteparks ergab, dass die Anschaffung einer RFA (Röntgen-Fluoreszenz-Analyse) dieses Problem äußerst effektiv lösen kann. Mitte November konnte dieses Vorhaben realisiert werden.

Angeschafft wurde eine wellenlängendispersive RFA der Firma Panalytical. Durch diese Geräteparkerweiterung ist zukünftig eine Erhöhung des Probandendurchsatzes um 35 % möglich. Die Messzeiten für eine Vollanalyse der Hauptbestandteile verringern sich um 50 %. Durch die simultane Erfassung mehrerer Hauptbestandteile ist auch eine deutliche Kostensenkung zu erwarten.

Durch die Kombination der wellenlängendispersiven Messtechnik mit einem energiedispersiven Detektor

liefert die RFA noch weitere Vorteile, die über die üblichen Routinemessungen hinausreichen. Das sogenannte Small-Spot-Mapping gibt mit einer örtlichen Auflösung von nur 0,1 mm einen schnellen Überblick des gesamten Spektrums der Probe von Natrium bis Uran. Dadurch ist die Erkennung von Inhomogenitäten, Elementverteilungen oder Artefakten innerhalb einer Messprobe bereits vor der eigentlichen quantitativen Analyse schnell und einfach möglich. <<<

# MODIFIKATION DER VORLAGERUNGSBEDINGUNGEN BEIM CDF-TEST ZUR VERMEIDUNG VON WIDERSPRÜCHEN BEI DER BEURTEILUNG DES FROST-TAUSALZ-WIDERSTANDS VON BETON ZWISCHEN LABOR UND PRAXIS

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

## EINLEITUNG

Die europäische Betonnorm DIN EN 206 und die nationale Betonnorm DIN 1045-2 beruhen auf einem deskriptiven Konzept. Für dieses Konzept sind Performancetests eigentlich überflüssig. Da es aber auf Erfahrungen der Vergangenheit beruht, aktuelle technische Entwicklungen also nicht berücksichtigen kann, werden in der europäischen Betonnorm auch Performanceansätze beschrieben. Obwohl diese in Deutschland nur im Zusammenhang mit allgemeinen bauaufsichtlichen Zulassungen oder europäischen technischen Bewertungen Anwendung finden dürfen, verlangen insbesondere Bauherren der öffentlichen Hand immer häufiger Performanceprüfungen, z. B. zum Frost-Tausalz-Widerstand der Betone. Für ein solches Vorgehen sind jedoch leistungsfähige Prüfverfahren und ein allgemeingültiger Bewertungshorizont zwingende Voraussetzungen.

In Deutschland hat sich zur Beurteilung des Frost-Tausalz-Widerstands das CDF-Prüfverfahren nach DIN CEN/TS 12390-9 etabliert. Obwohl auch für dieses Verfahren mit Ausnahme des BAW-Merkblatts „Frostprüfung“ der Bundesanstalt für Wasserbau (BAW) [1] bisher keine Abnahmekriterien festgeschrieben sind, hat sich eine maximale Abwitterungsmenge von 1.500 g/m<sup>2</sup> nach 28 Frost-Tau-Wechseln (FTW) für einen Beton mit hohem Frost-Tausalz-Widerstand etabliert. Jedoch werden mit diesem Verfahren insbesondere für Betone mit Hochofenzementen immer wieder Laborergebnisse erzeugt, die nicht die jahrzehntelangen positiven Erfahrungen in der Praxis widerspiegeln [2-9].

Wie in früheren Berichten wurde auch 2005 festgestellt, dass die Erkenntnisse zur Übertragbarkeit von Frost-Laborprüfungen auf baupraktische Verhältnisse nicht ausreichend sind [10]. 2001 war ein umfangreiches Verbundforschungsvorhaben zu diesem Thema initiiert worden, in dessen zusammenfassendem Bericht resümierend festgehalten wurde, dass der Frost-Tausalz-Widerstand mit dem CDF-Verfahren zwar grundsätzlich realistisch prüfbar ist [11]. Jedoch wurde explizit hervorgehoben, dass bei der Laborprüfung von langsam erhärtenden Betonen, wie z. B. Betone mit CEM III-Zementen, der geringere Hydratationsgrad sowie die Vorlagerung der Betone vor Beginn der Prüfung das Testergebnis negativ beeinflussen. Um eine weitere Diskriminierung dieser Betone oder Zemente aufgrund irreführender Laborergebnisse zu vermeiden, konzipierte das FEhS-Institut ein umfangreiches Forschungsvorhaben [12].

## ZIELSETZUNG UND UMSETZUNG

Smolczyk resümierte bereits 1976, dass „aus Meßergebnissen an Mörtelprismen, die an Laborluft (60 % r. F.) lagern, keine Schlußfolgerungen über das Verhalten eines Betonbauwerks gezogen werden können. Es besteht der begründete Verdacht, daß selbst die Lagerung von Betonwürfeln bei Raumfeuchten um 60 % hierfür ungeeignet ist“ [13]. Nicht zuletzt vor dem Hintergrund dieser Aussage bestand das Ziel des Forschungsvorhabens darin, die Vorlagerungsbedingungen des CDF-Verfahrens so zu modifizieren, dass die Prüfung des Betons bei Vorliegen einer annähernd praxisgerechten Gefügestruktur ermöglicht wird.

Zementart Festigkeitsklasse Bezeichnung	CEM	I 42,5 R		II/B-S 42,5 N	III/A 42,5 N				III/B 42,5 N	
		Z1-1	Z1-3	Z2B-1	Z3A-1	Z3A-2	Z3A-3	Z3A-4	Z3B-1	Z3B-3
Hüttensandgehalt	[M.-%]	-	-	35,0	43,8	47,6	59,0	42,4	71,5	70,0
Reindichte	[g/cm <sup>3</sup> ]	3,115	3,158	3,034	3,013	3,000	2,991	3,002	2,957	2,975
Feinheit nach Blaine	[cm <sup>2</sup> /g]	3.330	2.960	4.200	4.660	4.110	5.080	4.310	4.740	5.520
Wasseranspruch	[%]	29,0	28,0	29,9	30,5	31,0	31,5	31,0	30,0	32,0
Erstarrungsbeginn	[min]	160	190	225	220	260	240	220	240	260
Erstarrungsende		220	270	315	310	330	310	270	320	355
Raubeständigkeit	[mm]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0
Mörteldruck- festigkeit	2 d	36,2	24,5	25,5	23,2	16,8	18,9	22,3	13,3	14,9
	7 d	55,4	43,2	40,6	39,2	32,7	34,8	39,0	33,5	41,7
	12 d	63,9	60,1	62,7	63,3	54,0	57,9	56,9	54,2	60,9
H-Wärme (7 d)	[J/g]	314	288	345	315	234	280	283	248	273

Tabelle 1: Charakterisierung der verwendeten Zemente

Betone mit 5 verschiedenen handelsüblichen Zementen wurden sowohl im Hochsommer als auch im Spätherbst hergestellt und praxisnah im Freien nachbehandelt und gelagert, um deren praxisgerechte Gefügestruktur als Basis für die Modifizierung der Vorlagerung bei der Laborprüfung zu evaluieren. Vor der ersten Frostperiode wurde das Gefüge der Betone eingehend analysiert. Anschließend wurden im Labor die Betone bei 8 verschiedenen Vorlagerungsbedingungen nachbehandelt und die Gefügestruktur, der Hydratationsgrad und das Abwitterungsverhalten bei der Prüfung mit dem ansonsten unveränderten CDF-Test untersucht. Nach eingehender Analyse und Bewertung der Ergebnisse wurden zu der Vorlagerungsart, mit der das Ziel des Forschungsvorhabens weitestgehend erreicht wurde, umfangreiche Betonversuche mit verschiedenen Zementen und Zusammensetzungen durchgeführt. Dabei wurden Ergebnisse zur Trennschärfe des Verfahrens, aber auch zur Definition eines neuen Bewertungshorizonts erarbeitet.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### Zement und Beton

In die Untersuchungen wurden ein CEM I 42,5 R, zwei CEM III/A 42,5 N und ein CEM III/B 42,5 N einbezogen. Im Rahmen der umfangreichen Untersuchungen zur Erarbeitung der Verfahrenstrennschärfe und

des Bewertungshorizonts wurden neben den zuvor genannten Zementen je ein weiterer Zement CEM I 42,5 R sowie CEM II/B-S, CEM III/A und CEM III/B der Festigkeitsklasse 42,5 N einbezogen. Die eingehende Charakterisierung zeigte, dass alle Zemente die Anforderungen der DIN EN 197-1 zielsicher erfüllten (Tabelle 1). Mit den Zementen wurden unter

		Beton						
		B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
Zementgehalt	[kg/m <sup>3</sup> ]	320	320	320	320	300	300	300
w/z-Wert	[-]	0,50	0,50	0,60	0,60	0,50	0,60	0,60
Luftgehalt	[Vol.-%]	5,0	3,0	5,0	3,0	5,0	5,0	3,0
Gesteinskörnung	[-]	A16/B16						

Tabelle 2: Betonzusammensetzungen

Verwendung einer quarzitären Gesteinskörnung der Sieblinie A16/B16 und Leitungswasser gemäß DIN EN 12390-2 Betone hergestellt. Für Luftporenbetone wurde ein handelsüblicher Luftporenbildner eingesetzt. Die Dosierung bei der Betonherstellung wurde so angepasst, dass sich ein Luftporengehalt im Frischbeton von  $\pm 0,5$  Vol.-% des Zielluftgehalts einstellte. Die Betonzusammensetzungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

### PRAXISNAH GELAGERTE BETONE

Für die Untersuchungen wurden Betone mit der Betonrezeptur „B1“ (vgl. Tabelle 2) im Hochsommer und

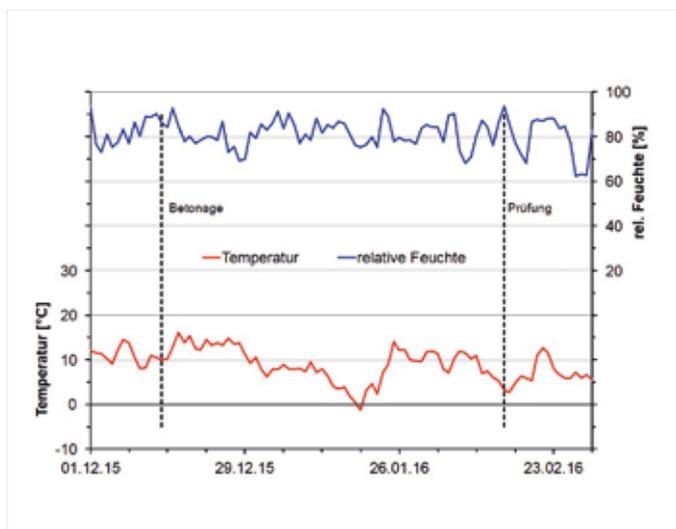
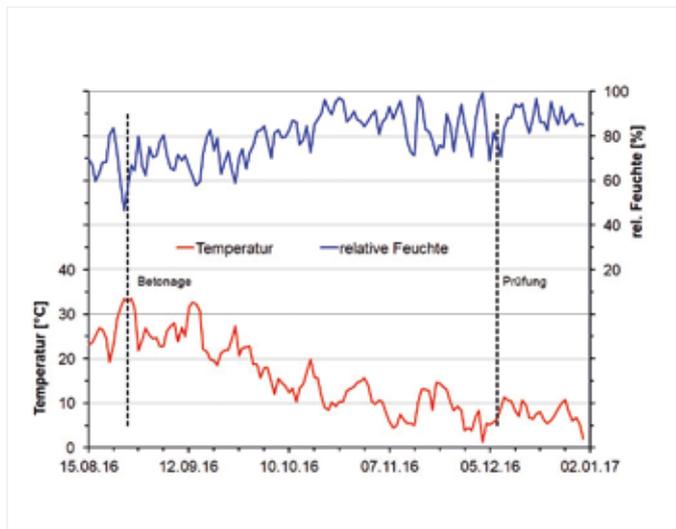


Bild 1: Wetterdaten der Messstation Düsseldorf für den Auslagerungszeitraum der Betonherstellung im Hochsommer (oben) und im Spätherbst (unten)

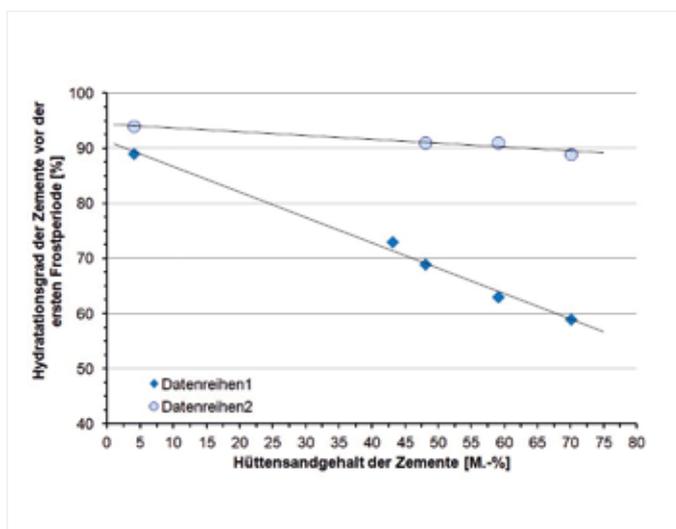


Bild 2: Hydratationsgrad der Zemente der im Freien gelagerten und vor der ersten Frostperiode geprüften Betone

im Spätherbst hergestellt. Auf Grund der Klimasituation in den Jahren 2015 und 2016 lagerten die Proben der im Hochsommer hergestellten Betone ca. 3,5 Monate und die der im Spätherbst hergestellten Betone ca. 2 Monate im Freien. Die Klimadaten (Temperatur und die relative Luftfeuchtigkeit) der Wettermessstation Düsseldorf, die stellvertretend für das Klima in Duisburg ausgewählt wurde, sind für die 2 Auslagerungszeiträume in Bild 1 dargestellt.

Luftporengehalt und die Frischbetonrohichte wurden 10 Minuten nach Wasserzugabe nach den Normen der Reihe DIN EN 12350 ermittelt. Der Zielluftgehalt von  $5,0 \pm 0,5$  Vol.- % wurde in jedem Fall zielsicher erreicht. Relevante Verarbeitbarkeitsunterschiede zwischen den Herstellungen im Sommer und Herbst traten nicht auf.

Die Betone wurden unmittelbar vor der ersten Frostperiode eingehend charakterisiert. Dabei wurden signifikante Unterschiede bzgl. des Hydratationsgrads der Zemente sowohl zwischen den Zementarten als auch zwischen den Herstellzeitpunkten festgestellt, wie Bild 2 veranschaulicht. Auf Grund des in Deutschland vorherrschenden Klimas mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von im Mittel ca. 80 % wurden an den im Sommer hergestellten, praxisnah nachbehandelten und ausgelagerten Betonen Hydratationsgrade i. d. R. von  $> 90$  % erzielt. Wurde der Beton im Herbst hergestellt, wiesen insbesondere die langsamer erhärtenden Hochofenzementbetone deutlich geringere Hydratationsgrade auf. Ursache hierfür waren die im Vergleich zur Herstellung im Sommer geringeren Temperaturen sowie natürlich auch die kürzere Lagerungsdauer bis zur ersten Frostperiode.

Die Unterschiede im Hydratationsgrad führten zu unterschiedlichen Gefügestrukturen. Beispielhaft ist das in Bild 3 anhand der mittels Quecksilberdruckporosimetrie ermittelten Porenverteilung für die im Herbst hergestellten Betone dargestellt. Wie aus der Literatur hinlänglich bekannt, hatten die Zementsteine der Hochofenzementbetone im Vergleich zu denen der Portlandzementbetone ein signifikant dichteres Gefüge. Der Anteil der Gelporen (Poren  $< 30$  nm) an der Gesamtporosität war, abhängig vom Hüttensandgehalt der Zemente, um ca. 10 Vol.- % bis 20 Vol.- % höher. Dabei stieg der Gelporenanteil mit steigendem Hüttensandgehalt an. Für die Kapillarporosität (Po-

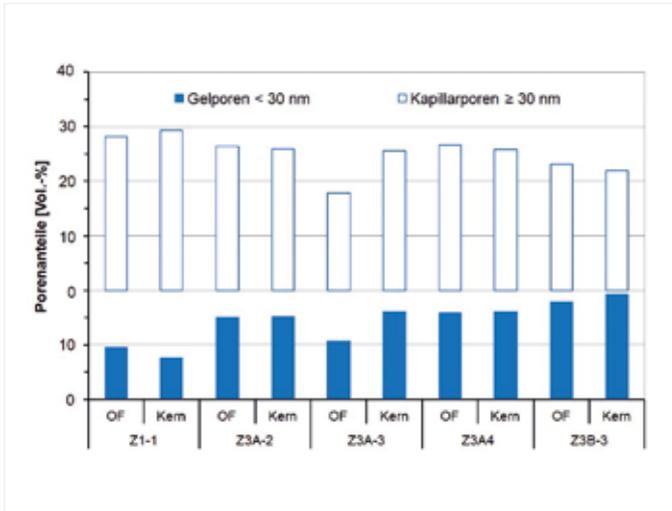


Bild 3: Gel- und Kapillarporosität der im Herbst hergestellten und bis zur ersten Frostperiode im Freien gelagerten Betone

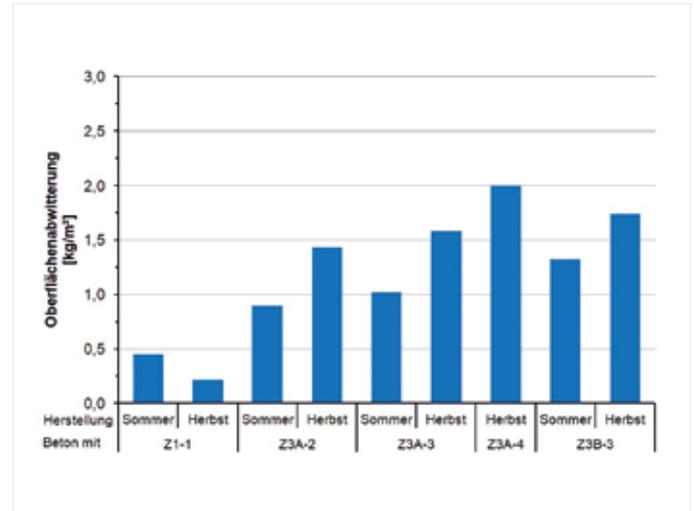


Bild 4: Abwitterung der im Freien bis zur ersten Frostperiode gelagerten Betone im CDF-Test nach DIN CEN/TS 12390-9

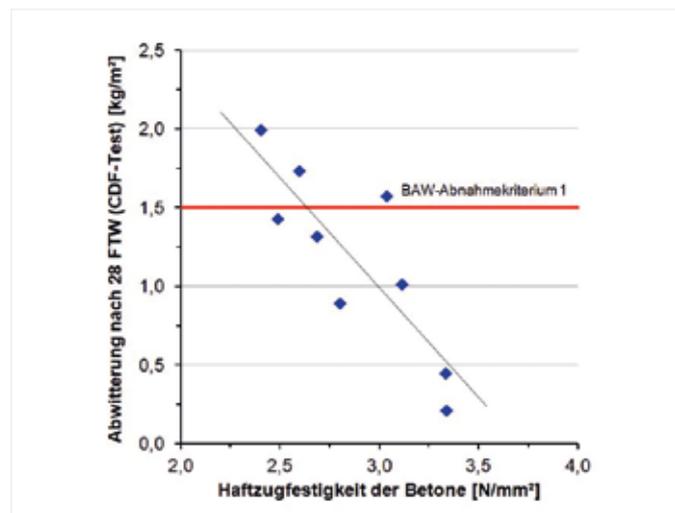


Bild 5: Abwitterung nach 28 FTW im CDF-Test in Abhängigkeit von der Haftzugfestigkeit der Betone

ren  $\geq 30$  nm) galt Gleiches in umgekehrter Weise. Auch mittels Oberflächenhaftzugfestigkeit wurde die Güte der Gefügestruktur der Betone bewertet. An den Betonen mit CEM I-Zement wurde tendenziell eine höhere Haftzugfestigkeit gemessen als an denen mit Hochofenzement. Die Haftzugfestigkeiten der im Sommer und im Herbst hergestellten Betone waren vergleichbar.

Alle Betone wurden vor der ersten Frostperiode ohne weitere Laborlagerung mit dem CDF-Test geprüft. Wie aus Bild 4 hervorgeht, waren unabhängig vom Herstelltermin die Abwitterungen der beiden Port-

landzementbetone sehr gering. Bei den Hochofenzementbetonen war hingegen ein signifikanter Einfluss des Herstellzeitpunkts zu erkennen. Die Oberflächen der im Sommer hergestellten Betone witterten weniger ab als die der im Herbst hergestellten Betone. Dies ist auf die kürzere Lagerungszeit und die kühleren Temperaturen zurückzuführen, durch die sich insbesondere bei hüttensandhaltigen Zementen geringere Hydratationsgrade (vgl. Bild 2) einstellen und sich dadurch eine ungünstigere Gefügestruktur im oberflächennahen Bereich bei diesen Betonen ausgebildet. Die ermittelten Abwitterungen korrelierten gut mit der jeweiligen, die Gefügestruktur beschreiben-

Nr.	Vorlagerung			Σ
VL1	1 d in Form	6 d unter Wasser bei 20 °C	21 d bei 20 °C / 65 % r. F.	28 d
VL2	7 d in Form	7 d unter Wasser bei 20 °C	14 d bei 20 °C / 65 % r. F.	28 d
VL3	7 d in Form	14 d unter Wasser bei 20 °C	7 d bei 20 °C / 65 % r. F.	28 d
VL4	1 d in Form	20 d bei 20 °C konservierend	7 d bei 20 °C / 65 % r. F.	28 d
VL5	1 d in Form	27 d bei 20 °C konservierend	-	28 d
VL6	1 d in Form	27 d bei 20 °C / 80 % r. F.	-	28 d
VL7	1 d in Form	20 d bei 20 °C / 80 % r. F.	7 d bei 20 °C / 65 % r. F.	28 d
VL8	1 d in Form	13 d bei 30 °C / 80 % r. F.	14 d bei 20 °C / 65 % r. F.	28 d

Tabelle 3: Modifikationen der Vorlagerungsbedingungen

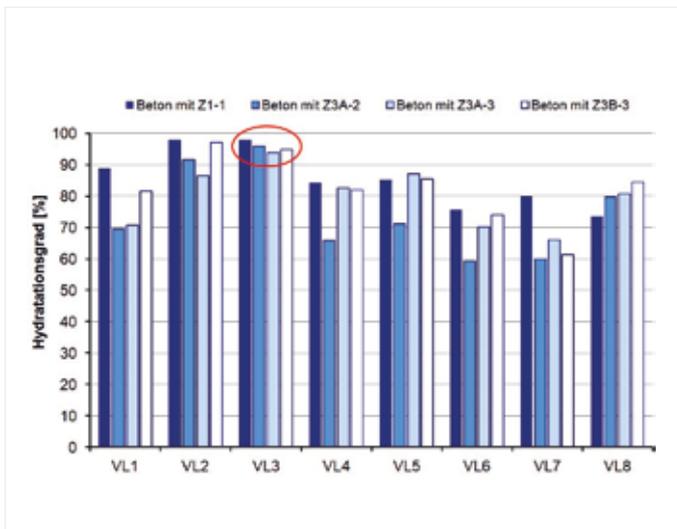


Bild 6: Hydratationsgrad der Zemente bei den 8 Vorlagerungsbedingungen

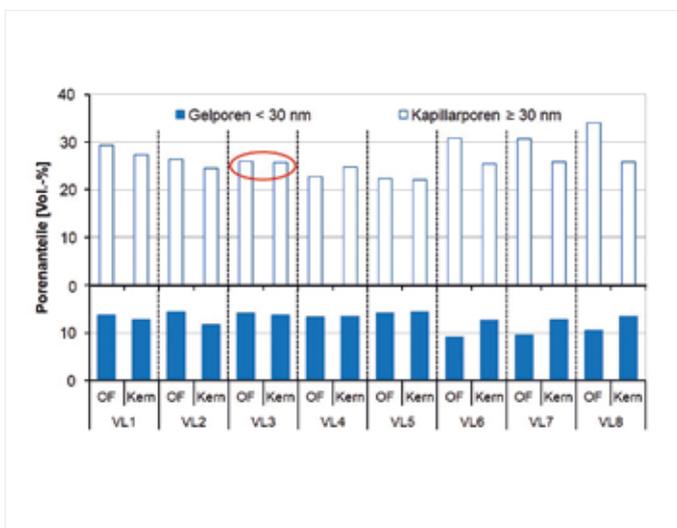


Bild 7: Gel- und Kapillarporosität des Oberflächen- bzw. Kernbetons mit Z3A-2

den Eigenschaft der Betone, wie beispielhaft in Bild 5 für die Haftzugfestigkeit dargestellt ist.

Aus den Untersuchungen an den praxisnah ausgelagerten Betonen wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass die zu bewertenden Betone eine Gefügestruktur aufweisen sollten, die eher der Struktur der im Sommer hergestellten und praxisnah ausgelagerten Betone entspricht.

### MODIFIKATION DER VORLAGERUNGSBEDINGUNGEN

Es wurden 8 verschiedene Vorlagerungsarten definiert, deren Einfluss auf die oberflächennahe Gefügestruktur und auf das Abwitterungsverhalten bei der Prüfung mit dem ansonsten unveränderten CDF-Test untersucht wurde. Die Modifikationen wurden so gewählt, dass sich die Gesamtdauer der Vorlagerung (28 Tage) nicht verlängerte, um auch weiterhin zeitnah Prüfergebnisse erhalten zu können. Die einzelnen Vorlagerungsmodifikationen sind in Tabelle 3 dargestellt. „VL1“ entspricht der Standardvorlagerung gemäß DIN CEN/TS 12390-9.

Mit den in Tabelle 1 beschriebenen Zementen wurden Betone mit der Rezeptur „B1“ (vgl. Tabelle 2) gemäß DIN EN 12390-2 hergestellt. Dies ist die Grenzrezeptur für die Expositionsklasse XF4 gemäß DIN 1045-2. Nach der Vorlagerung gemäß den 8 Vorlagerungsarten wurden der Hydratationsgrad der Zemente sowie die Gefügestruktur im oberflächennahen und im Kernbereich des Betons analysiert. Wie in Bild 6 dargestellt, erhöhte sich insbesondere bei den hütten-sandhaltigen Zementen der Hydratationsgrad durch die modifizierte Vorlagerung teilweise deutlich. Jedoch wiesen nur bei der Vorlagerungsart „VL3“ und mit Abstrichen auch bei Vorlagerungsart „VL2“ alle Zemente einen hohen und untereinander vergleichbaren Hydratationsgrad auf.

Die Porengrößenverteilung der Zementsteine der Betone wurde für die 8 verschiedenen Vorlagerungsarten hinsichtlich Gelporosität (Poren < 30 nm) und Kapillarporosität (Poren ≥ 30 nm) ausgewertet. Beispielhaft sind in Bild 7 die Gel- und Kapillarporenanteile der Zementsteine des Betons mit dem Zement Z3A-2 dargestellt. Die Ergebnisse für den Kernbereich wurden mit denen für den oberflächennahen Bereich verglichen. Demnach wiesen nur die Zementsteine, die nach den Vorlagerungsarten „VL3“ und „VL5“ nachbehandelt

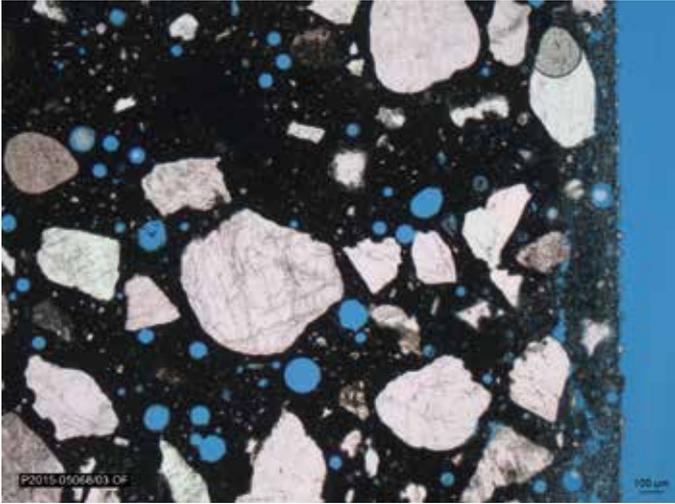


Bild 8: Dünnschliff des Betons mit Z3B-3

wurden, eine im oberflächennahen Bereich sowie im Kernbereich vergleichbare Porosität auf. Die Vorlagerungsart „VL3“ war auch diejenige, mit der dies für alle anderen Zementsteine ebenfalls erreicht wurde.

Eine qualitative Beurteilung des Gefüges an Dünnschliffen unterstützte die positive Einschätzung der Vorlagerungsart „VL3“ bzgl. einer gewünschten und zwischen den Zementarten vergleichbaren Gefügeausbildung (Bild 8).

Zusätzlich wurde mit allen Betonen der CDF-Test durchgeführt (Bild 9). Bei den Betonen mit hütten-sandhaltigen Zementen nahmen die Abwitterungen durch die Modifizierung der Vorlagerung im Vergleich zur Standardvorlagerung „VL1“ ab. Gleichzeitig nahmen die Abwitterungen bei den modifiziert vorge-lagerten – wengleich auch auf niedrigem Niveau – Portlandzementbetonen zu.

Die Bewertung der Ergebnisse der umfangreichen Untersuchungen führte zu dem Schluss, dass mit den Vorlagerungsarten „VL2“ und „VL3“ die Ziele – Erzeugung eines praxisnahen Betongefüges, einer vergleichbaren Porenstruktur und eines vergleichbaren Hydratationsgrads – erreicht werden. Zusätzlich war, wie Bild 9 veranschaulicht, bei den nach Vorlage-rungsart „VL3“ nachbehandelten Betonen eine gute Trennschärfe bei der CDF-Laborprüfung zwischen den Zementarten gegeben, die für die Expositions-

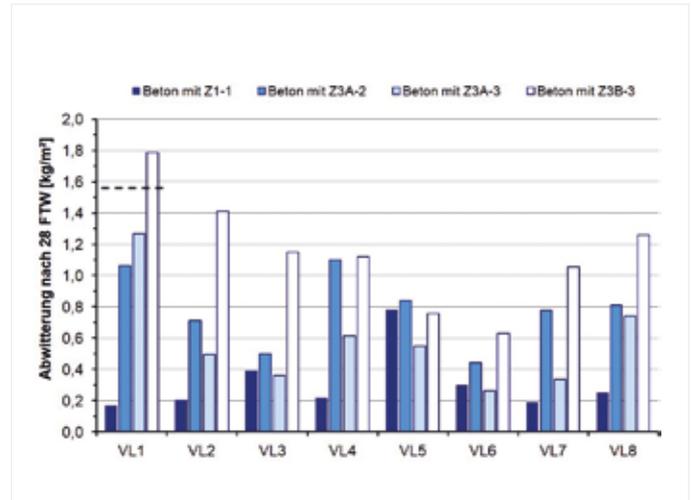


Bild 9: Abwitterung der mit dem CDF-Test geprüften Betone für die 8 Vorlagerungsarten

klasse XF4 nach DIN 1045-2 freigegeben sind, und denen, die ausgeschlossen sind (Z3B-3).

#### BEWERTUNG DES FROST-TAUSALZ-WIDERSTANDS BEI ANGEPASSTER VORLAGERUNG „VL3“

Für die Erarbeitung eines Bewertungshorizonts für die Prüfung der Betone mit dem CDF-Verfahren nach Vorlagerung „VL3“ wurden mehr als 30 Betone mit den in Tabelle 2 beschriebenen Zusammensetzungen hergestellt und geprüft. Dabei wurden sowohl Betone untersucht, die die Mindestanforderungen von DIN 1045-2 an die Betonzusammensetzung der Expositions-klasse XF4 erfüllten (Beton B1), als auch solche, die sie nicht erfüllten (Betone B2 bis B7). Zu den 5 bereits verwendeten Zementen wurden weitere 4 Zemente in die Untersuchung einbezogen (Tabelle 1).

Die Auswertung der Abwitterungen nach 28 FTW zeigt Bild 10. Betone mit CEM I-, CEM II- und CEM III/A-Zement, die nach DIN 1045-2 normgerecht zusammengesetzt waren (Beton B1), wiesen Abwitte-rungen von < 0,7 kg/m<sup>2</sup> nach 28 FTW auf. Hingegen wiesen Betone gleicher Zusammensetzung mit CEM III/B-Zement, der für die Expositions-klasse XF4 i. d. R. verwendet werden darf, deutlich höhere Abwitte-rungen auf. Jedoch waren auch Werte um 0,7 kg/m<sup>2</sup> möglich. Wurden die Mindestanforderungen an die Betonzusammensetzung der DIN 1045-2 nicht eingehalten, stiegen die Abwitterungen nach 28 FTW

im Regelfall auf Werte  $> 0,8 \text{ kg/m}^2$  an. Zwei Betone mit der Betonrezeptur B2 wiesen wider Erwarten trotz eines geringen Luftgehalts im Frischbeton von nur 3 Vol.-% geringe Abwitterungen nach 28 FTW auf. Der Ursache hierfür wird derzeit mit weiteren Untersuchungen und Wiederholungsprüfungen nachgegangen.

Die rote Linie in Bild 10 kennzeichnet ein mögliches Abnahmekriterium bei der Vorlagerung „VL3“.

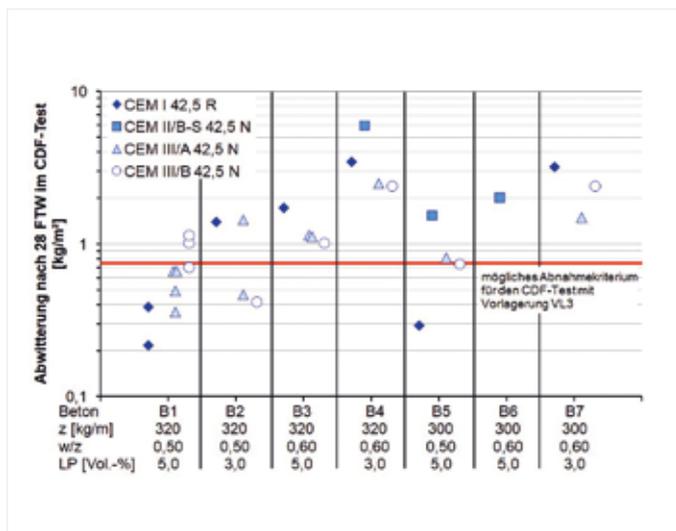


Bild 10: Abwitterung nach 28 FTW der gemäß „VL3“ vorgelagerten und mittels CDF-Test geprüften Betone in Abhängigkeit von der Rezeptur

Nachdem der signifikante Einfluss der Vorlagerung der Betonprüfkörper vor dem Frost-Tausalz-Widerstands-Test, d. h. ihrer Nachbehandlung, schon lange grundsätzlich bekannt war, konnte mit dem Forschungsvorhaben für den CDF-Test ein konkreter Alternativvorschlag entwickelt werden. Zu klären bleibt, wie sich eine veränderte Vorlagerung auf die Ergebnisse des Referenzverfahrens nach DIN CEN/TS 12390-9, des Slab-Tests, auswirkt. Wenige erste orientierende Versuche zeigen, dass auch beim Slab-Test geringere Abwitterungen zu verzeichnen sind.

#### DANK

Das IGF-Vorhaben 18183 N der Forschungsvereinigung VDEh-Gesellschaft zur Förderung der Eisenforschung mbH wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Dafür sei an dieser Stelle gedankt. <<<

#### LITERATUR

- [1] Bundesanstalt für Wasserbau (Hrsg.): Merkblatt: Frostprüfung von Beton (BAW-Merkblatt „Frostprüfung“), Bundesanstalt für Wasserbau Karlsruhe, Hamburg, Ilmenau, Dezember 2004
- [2] Brodersen, H. A.: Zum Frost-Tausalz-Widerstand von Beton und dessen Prüfung im Labor, Beton-Informationen 18 (1978), Nr. 3, S. 26–35
- [3] Feldrappe, V.; Ehrenberg, A.: Dauerhafter Luftporenbeton mit hütensandhaltigen Zementen, Beton 58 (2012), H. 7 + 8, S. 110–115
- [4] Lang, E.: Einfluss unterschiedlicher Karbonatphasen auf den Frost-Tausalz-Widerstand – Labor und Praxisverhalten, Beton-Informationen 43 (2003), Nr. 3, S. 39–59
- [5] Boos, P.; Härdtl, R.; Bohlmann, E.: Die Prüfung des Frostwiderstands von Beton mit verschiedenen Zementarten – Vergleich von Laborergebnissen mit Praxiserfahrungen, Beton-Informationen 48 (2008), Nr. 5/6, S. 55–65
- [6] Hallauer, O.: Dauerhaftigkeit verschiedener Betone in Meerwasser und in sulfathaltigem Wasser, Beton-Informationen 42 (2002) Nr. 5, S. 55–78
- [7] ACI: Durability of concrete construction, Published by the American Concrete Institute, 1968
- [8] Brameshuber, W.; Schröder, P.; Bilgeri, P.: Frost-Tausalz-Widerstand von Betonen mit Hochofenzementen – Ergebnisse aus Labor- und Freilageruntersuchungen, 15. Internationale Baustofftagung (ibasil), Weimar 2003, Tagungsband 2, S. 2-0851–2-0861
- [9] Rendchen, K.: Frost- und Tausalz-Widerstand von Beton mit Hochofenzement, Beton-Informationen 39 (1999), Nr. 4, S. 3–23
- [10] DAfStb (Hrsg.): Sachstandbericht Übertragbarkeit von Frost-Laborprüfungen auf Praxisverhältnisse, DAfStb-Schriftenreihe Heft 560, 2005
- [11] DAfStb (Hrsg.): Zusammenfassender Bericht zum Verbundforschungsvorhaben „Übertragbarkeit von Frost-Laborprüfungen auf Praxisverhältnisse“, DAfStb-Schriftenreihe Heft 577, 2010
- [12] Praxisgerechte Modifikation von Lagerungsbedingungen für die Durchführung von Frostwiderstandsprüfungen, Abschlussbericht des IGF-Forschungsvorhabens 18183 N, 2017
- [13] Smolczyk, H.-G.; Romberg, H.: Der Einfluß der Nachbehandlung und der Lagerung auf die Nacherhärtung und Porenverteilung von Beton, Tonindustriezeitung 100 (1976) H. 10, S. 349–357 und H. 11, S. 381–390

# PROEOS – ERZEUGUNG EINES EBV-KONFORMEN ELEKTROOFENSCHLACKEN-PRODUKTS

Dr.-Ing. P. Drissen, D. Algermissen, M. Sc.  
(FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.)

Dr. B. Wendler, Dr.-Ing. M. Kozariszczuk  
(VDEh-Betriebsforschungsinstitut GmbH)

Dr.-Ing. D. Mudersbach, S. Schüler B. Eng.  
(Max Aicher Umwelt GmbH)

## EINLEITUNG

Die Stahlerzeugung basiert heute im Wesentlichen auf zwei Prozessrouten. Während die Stahlerzeugung in der Hochofen-Konverter-Route mit dem Einsatz von Eisenerz und Koks startet, arbeitet der Elektrolichtbogenofen (ELO) als nachhaltiges Recyclingaggregat mit bis zu 100 % Stahlschrott als Einsatzmaterial. Dieser Stahlschrott wird in unterschiedlichen Qualitäten gehandelt und je nach zu erzeugender Stahlqualität für den Einsatz im ELO zusammengestellt. Weiterhin muss eine Schlacke erzeugt werden, um unerwünschte Begleitelemente aus dem Schrott aufzunehmen und einen möglichst reinen Rohstahl zu erzeugen. So wurden 2016 in Deutschland über die Elektrostahlroute 12,6 Mio. t Rohstahl und rund 2 Mio. t Elektroofenschlacken erzeugt [1, 2].

Elektroofenschlacken (EOS) werden in Deutschland durch langsame Abkühlung im Beet zu Stückschlacken verarbeitet und finden aufgrund ihrer besonderen physikalischen Eigenschaften vorwiegend im Bauwesen, zum Beispiel als Mineralstoff für den Straßen-, Wege-, Erd-, Deponie- und Wasserbau, Anwendung [1].

Die physikalischen Eigenschaften von Elektroofenschlacken entsprechen bzw. übertreffen teilweise die von natürlichen Gesteinen, sodass die effektive Nutzung maßgeblich von der Umweltverträglichkeit bestimmt wird. Diese wird im Labor in definierten Elutionsverfahren bestimmt, um negative Umwelteinflüsse auszuschließen. Dazu wird demineralisiertes Wasser mit Schlacke in Verbindung gebracht und in einem definierten Wasser/Feststoff-Verhältnis für 24 Stunden über Kopf geschüttelt, Bild 1. Anschließend wird die Aufnahme des Wassers von Schwermetallen überprüft, wobei sie für eine Nutzung festgesetzte Grenzwerte der Eluatkonzentrationen einhalten müssen. Seit langem erfüllen Elektroofenschlacken diese Grenzwerte der aktuell gültigen Regelwerke, wie z. B. der TL Gestein-StB [3], und stellen im Sinne der Ressourceneffizienz eine nachhaltige Alternative zu Naturmaterialien dar.



Bild 1: Überkopf-Schüttelapparatur [4]



Bild 2: Perkolationsverfahren im Aufwärtsstrom

Durch die vorgesehene Einführung eines neuen Regelwerks, der Ersatzbaustoffverordnung (EBV) [5], kann nicht mehr auf die jahrzehntelang gesammelten Erfahrungen der deutschen Stahlindustrie zur Umweltverträglichkeit der Eisenhüttenschlacken zurückgegriffen werden, da dieses Regelwerk eine Änderung des Elutionsverfahrens vorsieht und gleichzeitig die Parameterliste um Molybdän erweitert sowie Grenzwerte für eine Nutzung von Nebenprodukten als Baustoffe ändert.

Das bisher verwendete S4-Elutionsverfahren [6] mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis (W/F) von 10/1 soll durch ein Perkolations- [7] Bild 2, oder Schüttelverfahren [8] mit einem W/F von 2/1 abgelöst werden.

Bisher sind kaum fundierte Erfahrungen bekannt, welche Behandlungsmaßnahmen einen Einfluss auf die Elution, insbesondere von Vanadium und Molybdän, von Elektroofenschlacke haben und wie diese praxisgerecht umgesetzt werden können.

Der aktuelle Kabinettsentwurf der EBV [5] sieht vor, dass Ersatzbaustoffe nur dann als Nebenprodukt eingestuft werden können, wenn sie die Anforderungen der höchsten Qualitätsklasse erfüllen. Dies ist bei den Stahlwerksschlacken nur für den Typ SWS-1 gemäß EBV der Fall. Diverse Voruntersuchungen des FEhS-Instituts für verschiedene Stahlwerke haben gezeigt, dass Elektroofenschlacken die Klassifizierung als Typ SWS-1 unter den neuen gesetzlichen Randbedingungen nicht immer sicher erreichen können. Damit wird ein seit mehr als 3 Jahrzehnten eingeführter und anerkannter Baustoff dem Markt nicht mehr im bisherigen Umfang zur Verfügung stehen.

Ziel des Forschungsvorhabens PRO-EOS war es deshalb, die Prozesskette der Elektroofenschlacken-Erzeugung vom Einsatzmaterial, über den schmelzflüssigen Zustand bis hin zur Nachbehandlung der erstarrten Schlacke zu untersuchen und Behandlungsmaßnahmen vorzuschlagen, um einen Bruch in der Kreislaufwirtschaft zu verhindern, welcher nicht durch eine Verschlechterung der Schlackenqualität entstehen könnte, sondern lediglich durch die Änderung des Regelwerks.

### ANSÄTZE ZUR SCHLACKENBEHANDLUNG

Das Flussdiagramm in Bild 3 zeigt in vereinfachter Form die Schritte des Elektrolichtbogenofen-Prozesses (links) sowie die Einflussgrößen auf die Qualität der Elektroofenschlacke in den einzelnen Prozessschritten (rechts).

Die grundlegenden Eigenschaften einer Elektroofenschlacke, auch die umweltrelevanten Merkmale, werden also bereits frühzeitig zu Beginn des Prozesses eingestellt. Dies beginnt mit der Auswahl der Schrottqualitäten und setzt sich fort über die Ofenfahrweise, die Art der Schlackenbildner bis hin zum Schlackenabstich und zur Abkühlung.

Nach Abkühlung der Elektroofenschlacke erfolgt durch die Metallseparation und Klassierung in Körnungen eine weitergehende Qualitätseinstellung, die die Eigenschaften der Schlacke zwar weiter verbessert, jedoch nach derzeitigem Stand der Technik nicht grundlegend verändern kann. Nachfolgend werden grundlegende Methoden und neuere Ansätze zur Verbesserung der Qualität von Elektroofenschlacke, insbesondere auch der umweltrelevanten Merkmale, beschrieben und die verschiedenen Einflussmöglichkeiten und deren Auswirkungen diskutiert.

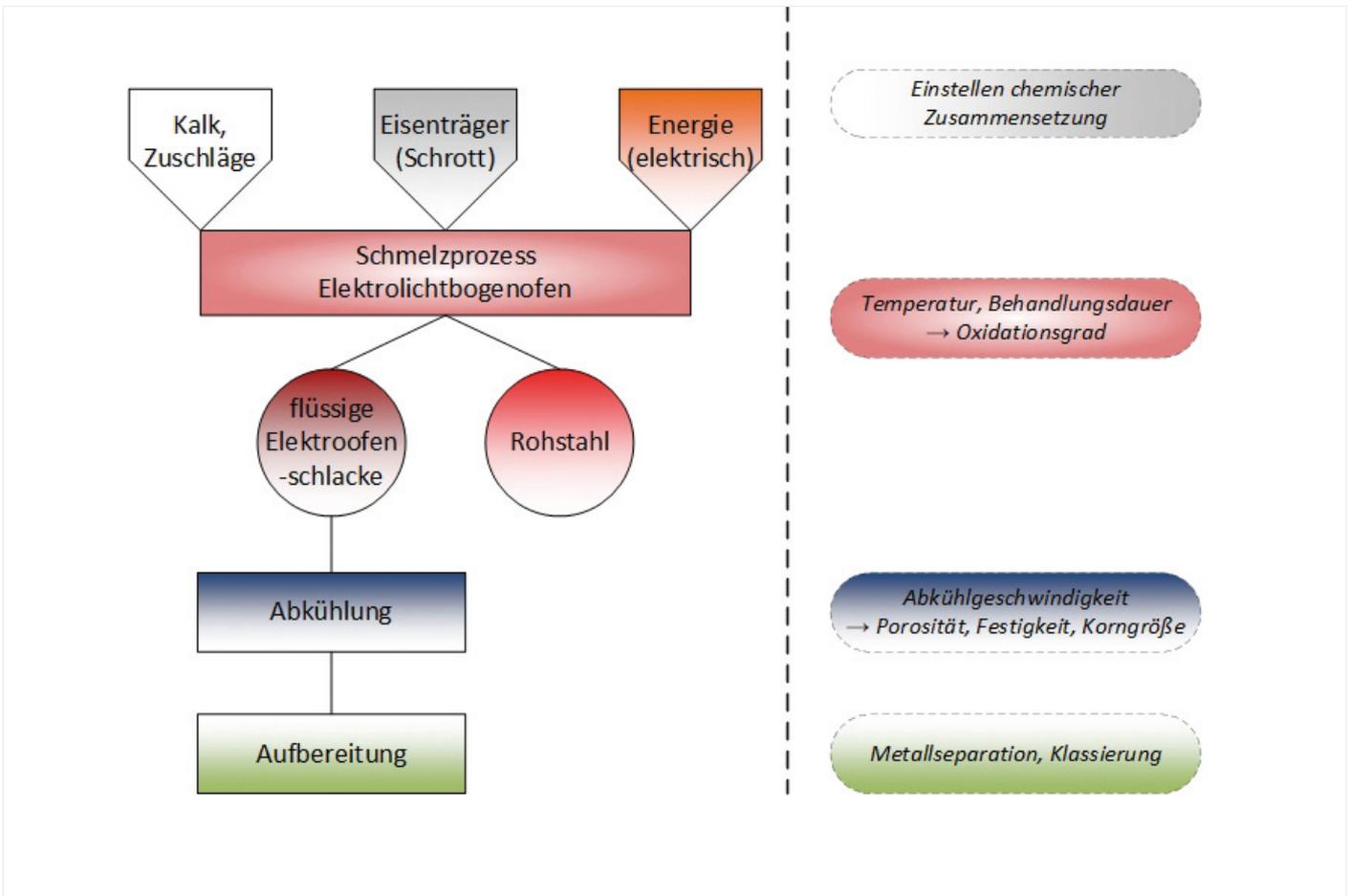


Bild 3: Prozess der Herstellung von Elektroofenschlacke

### PROZESSINTEGRIERTE MASSNAHMEN

Bei der Elektrostahlherstellung werden im Elektrolichtbogenofen ein Teil des metallischen Eisens und unerwünschte Begleitelemente im Schrott in Oxide überführt, welche infolge der geringeren Dichte gegenüber dem Stahlbad aufsteigen. Aus den Oxidationsprodukten der Metallschmelze und den zugesetzten Schlackenbildnern, wie Kalk und Dolomit, wird eine Schlacke aufgebaut, welche die hochreaktive Metallschmelze vor der oxidierenden Ofenatmosphäre schützt und gleichzeitig Energieverluste sowie den Feuerfestverschleiß durch Strahlung des Elektrolichtbogens zwischen Elektroden und Schmelzgut

verringert. Behandlungen in dieser frühen Prozessstufe können auf die grundsätzliche Zusammensetzung der Schlacke Einfluss nehmen beziehungsweise eingebrachte Stoffe können in der Regel vollständig aufgelöst und homogen verteilt werden. Jedoch können diese Behandlungsmaßnahmen im Elektroofen auch die Stahlqualität beeinträchtigen, sodass je nach Behandlung abgewogen werden muss, zu welchem Zeitpunkt Einfluss auf die Schlackenqualität genommen werden kann.

Für die Konditionierung einer Schlacke im flüssigen Zustand gibt es verschiedene Zugabemöglichkeiten. Dies kann im Elektrolichtbogenofen

geschehen, beim Abstich in den Schlackenkübel bzw. in die Ofengrube oder im Schlackenkübel nach dem Abstich. Dabei hat jeder Prozesszeitpunkt unterschiedliche Vor- und Nachteile und muss anhand der durchzuführenden Konditionierung und der Gegebenheiten im Stahlwerk abgewogen werden.

Eine technisch einfache Konditionierung der Schlacke stellt das Einbringen in den Elektrolichtbogenofen über den Schrottkorb dar. Im Prozess wird der Konditionierungsstoff homogen in der Schmelze verteilt und es müssen keine zusätzlichen Behandlungsanlagen zum Einsatz kommen. Je nach Additiv können jedoch Stahl-



Bild 4: Unterscheidung „Abstich/Kübel-Probenahme“, „Schale Kübel“, „Beet flüssig“

zusammensetzung oder Prozesszeit negativ beeinflusst werden, sodass Konditionierungen an dieser Stelle nur in einem gewissen Maße durchgeführt werden können.

Eine Behandlung der Schlacke beim Schlackenabstich, also getrennt vom Stahl, ermöglicht sowohl ein homogenes Einbringen als auch eine Behandlung ohne Einfluss auf den Stahl. Darüber hinaus wirkt sie sich nicht auf die Prozesszeit aus. Hierfür wird jedoch einerseits eine eigene Anlagentechnik benötigt und andererseits müssen die logistischen Möglichkeiten im Stahlwerk dafür gegeben sein. Für diese Konditionierungsmöglichkeit müssen folglich mehrere Aspekte betrachtet werden. Eine Konditionierung im Schlackenstrahl bietet letztmalig die Möglichkeit der Auflösung und homogenen Verteilung von Konditionierungsmitteln in der schmelzflüssigen Schlacke, da nach Einbringung in den Schlackenkübel ein Auflösen und ho-

mogenes Verteilen ohne zusätzlichen Energieeintrag allenfalls noch sehr begrenzt möglich ist.

### SCHROTTQUALITÄT

Die Qualität einer Elektroofenschlacke wird wesentlich von der Zusammenstellung des Schrottmenüs, dem hauptsächlich Einsatzmaterial im Elektrolichtbogenofen, beeinflusst. Das Schrottmenü setzt sich aus marktüblichen Schrottsorten sowie Eigenschrott und anderen Nebenerzeugnissen der Stahlproduktion zusammen. Da eine repräsentative Abbildung des Prozesses nur im betrieblichen Maßstab möglich ist, wurden in Abstimmung mit der Lech-Stahlwerke GmbH und deren Schlackenaufbereiter und -vermarkter, der Max Aicher Umwelt GmbH, Versuche im Betrieb durchgeführt.

Zur Abbildung der Vielzahl unterschiedlicher Schrottqualitäten wurden die vier repräsentativen Schrottgrup-

pen „Paketschrott, rein“, „Paketschrott“, „Normale Schrottbeladung“ und „Baustahlschrott“ gebildet. Für jede Schrottgruppe wurden von 5 bzw. 10 Chargen an verschiedenen Stellen Proben entnommen (Abstich/Kübel, Beet flüssig, Schale Kübel, Bild 4). Die Schlackenproben wurden sowohl hinsichtlich ihrer Feststoffgehalte, Mineralogie und ihrer Auswirkung auf die umweltrelevanten Merkmale der Elektroofenschlacke gemäß EBV als auch hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften beschrieben.

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass mit der getroffenen Auswahl der Schrottgruppen eine gute Klassifizierung der Elektroofenschlacken hinsichtlich der Umweltrelevanz gemäß den Grenzwerten der EBV möglich ist und problematische Qualitäten in Hinblick auf die EBV identifiziert werden können. Bild 5 zeigt, wie viel Prozent der beprobten Schlackenchargen der zuvor definierten Schrottqualitäten

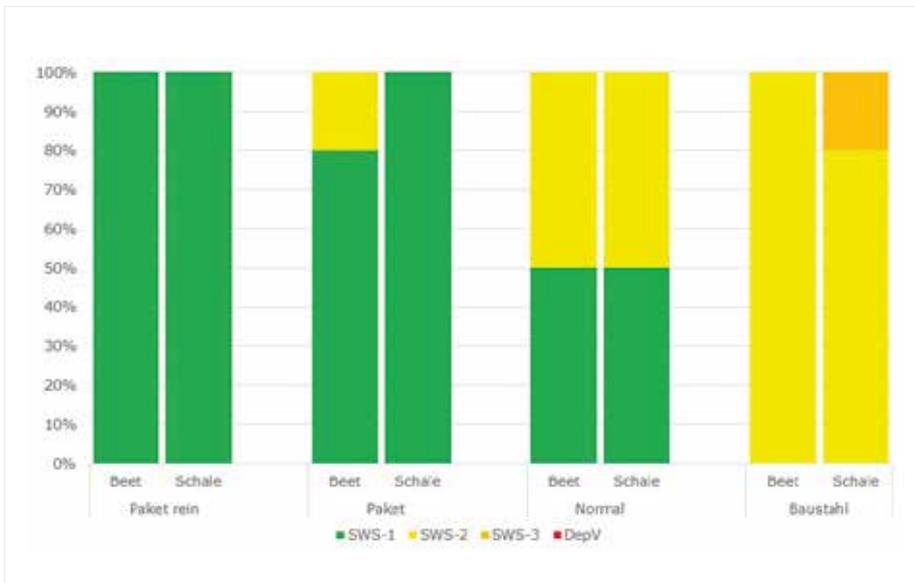


Bild 5: Einfluss des Schrottmenus auf die Elution der Schlacke (Beet) und des Schlacken-Randschichtbereichs (Schale)

den in der EBV definierten Kategorien (SWS 1 bis 3) zugeordnet werden konnten. Als problematisch in Hinblick auf die künftig zu erwartenden Grenzwerte der EBV erwies sich insbesondere der sogenannte Baustahlschrott, also die Schlackenchargen, welche bei der Baustahlproduktion entstehen. Dies ist auf die, im Vergleich zu den anderen untersuchten Gruppen, sehr heterogene Zusammensetzung der Schrottqualitäten der Baustahlgruppe mit schwer kontrollierbaren Einträgen unerwünschter Begleitelemente zurückzuführen.

Die hier gewonnenen Erkenntnisse für die Herstellung von Qualitätsstählen können auch auf andere Elektrostahlwerke übertragen werden, müssen jedoch individuell auf die jeweiligen Schrottmenus angepasst werden. Ein zunächst vermuteter signifikanter Einfluss der unterschiedlichen Schlackenbereiche (Beet, Schale) konnte nicht bestätigt werden.

### MASSNAHMEN ZUR VERBESSERUNG DER SCHLACKENQUALITÄT WÄHREND DES METALLURGISCHEN PROZESSES

Die Konditionierung einer Schlacke im flüssigen Zustand zielt darauf, bereits in der schmelzflüssigen Phase bestimmte technische Parameter für die spätere Nutzung der Schlacke positiv zu beeinflussen oder eine chemische Zusammensetzung einzustellen, die zu einer besseren Einbindung umweltrelevanter Spurenelemente bei der Erstarrung und Kristallisation der Schlacke führt bzw. Einfluss auf die Elution nimmt.

#### Konditionierung mit Tonerdeträgern

Wie aus dem Bereich der Edelstahlschlacken bekannt ist, führt die gegen Umwelteinflüsse überaus stabile Spinellbindung zu einer wesentlichen Verbesserung der Umweltverträglichkeit für das Element Chrom [9]. Dieser Mechanismus wurde bei den

Elektroofenschlacken der Edelstahlproduktion als Faktor SP beschrieben. Der Faktor SP ermöglicht es, über die chemische Zusammensetzung eine gezielte Verringerung der Chromelution einzustellen. Ein ähnlicher Mechanismus konnte im Rahmen von PROEOS auch für Elektroofenschlacken aus der Qualitäts- und Baustahlproduktion gezeigt werden. Tonerde ist dabei ein wichtiger Faktor, da Tonerde die Bildung von Spinellen und damit die Einbindung des Chroms in Spinelle begünstigt und die Chromkonzentration im Eluat bis unter die Nachweisgrenze senken kann.

Allerdings muss eine Überdosierung mit Tonerde vermieden werden, da diese eine Verdünnung des Calciumoxidgehalts in der EOS zur Folge hat, was wiederum zu negativen Auswirkungen auf die Elution von Vanadium führt.

#### Konditionierung mit Kalkträgern

Das in Schlacken enthaltene Vanadium ist zumindest teilweise in kalksilikatischen Mineralphasen gebunden. Diese können gelöst werden, wenn der Eluent, in der Regel die wässrige Lösung, noch nicht an Calciumionen gesättigt ist. Bei einer Untersättigung kann die wässrige Lösung daher Calciumionen aus den Kalksilikaten lösen und dabei durch die Destabilisierung der Kalksilikatkristalle zugleich Vanadium freisetzen und zu höheren Vanadiumkonzentrationen im Eluat führen.

Damit Vanadium in den Kalksilikaten gebunden bleibt, muss die mineralische Zusammensetzung so gesteuert werden, dass leichter lösliche Kalkverbindungen in der Schlackenprobe vorliegen. Der Eluent kann sich dann mit Calciumionen sättigen, bevor ein nennenswerter Angriff auf die Kalksilikate erfolgt und das dort gebunde-

ne Vanadium freigesetzt wird. Hierzu können Kalkträger, wie beispielsweise Feinkalke oder auch kalkreiche Schlacken aus der Sekundärmetallurgie, in den Prozess eingebracht werden. Der leichter verfügbare Anteil an Calciumionen aus den zugesetzten Kalkträgern führt dann dazu, dass Vanadium nicht freigesetzt wird. Dieser Zusammenhang konnte zunächst durch Laborversuche mit kalten Mischungen sowie später in schmelzmetallurgischen Laborversuchen und durch Betriebsversuche verifiziert werden.

Jedoch muss die Zugabe von Kalkträgern genau dosiert werden, da eine Überkonditionierung im schmelzflüssigen Zustand von Kalk zu  $\text{CaO}_{\text{frei}}$  führen könnte, welches aufgrund von Hydratation zu einer Volumenexpansion und damit zu einer verschlechterten Raumbeständigkeit der Schlacke führen würde. Eine verbesserte Umweltverträglichkeit würde dann mit dem Preis schlechterer bauphysikalischer Parameter bezahlt werden. Die in Labor- und Betriebsversuchen erprobten verschiedenen Konditionierungsmaßnahmen und die damit

verbundenen Effekte zeigten, dass letztendlich nur eine genau definierte und aufeinander abgestimmte Dosierung von Tonerde- und Kalkträgern zur angestrebten Qualitätsverbesserung der Elektroofenschlacke führt.

**MASSNAHMEN ZUR VERBES-  
SERUNG DER SCHLACKEN-  
QUALITÄT BEIM ODER NACH  
DEM SCHLACKENABSTICH**

Zur Behandlung der Schlacke beim bzw. nach dem Schlackenabstich wurden 2 Variationen und deren Einfluss auf die Auslaugbarkeit der Schlacke untersucht. Diese waren zunächst die Nutzung eines alternativen Entschäumungsmittels sowie eine unterschiedlich schnelle Erstarrung.

**Alternative  
Entschäumungsmittel**

Das verfahrensbedingte Überschäumen im Schlackenkübel wurde in der Vergangenheit bei LSW überwiegend durch Zugabe von Schlackensand (erkaltete, klassierte Elektroofenschlacke) aus der Schlackenaufbereitung auf die aufschäumende Schlacke realisiert. Im Verlauf des Vorhabens

PROEOS wurden alternative Stoffe eingesetzt, darunter ein Natursand sowie ein sehr reiner Quarzsand.

Die Überprüfung der Umweltverträglichkeit der als kritisch identifizierten Schlacken beim Einsatz von Baustahlschrott gemäß EBV zeigte, dass rund 80 % aller mit Schlackensand konditionierten Schlackenchargen der Kategorie SWS-2 gemäß EBV zugeordnet werden können [Bild 6], während die verbliebenen 20 % in die Kategorie SWS-3 gemäß EBV eingestuft werden mussten. Die in Bild 5 dargestellten Ergebnisse beziehen sich dabei auf die gesamten Baustahlqualitäten.

Durch Umstellen des Entschäumens auf einen einfachen Natursand konnte hier keine Verbesserung der Umweltverträglichkeit erzielt werden, jedoch entsprachen alle Schlackenchargen weiterhin den Klassen SWS-2 und SWS-3 gemäß EBV. Durch den Einsatz hochwertigen Quarzsands wurde ein deutlicher Fortschritt erzielt, da so alle Schlackenchargen der Kategorie SWS-1 gemäß EBV zugeordnet werden konnten.

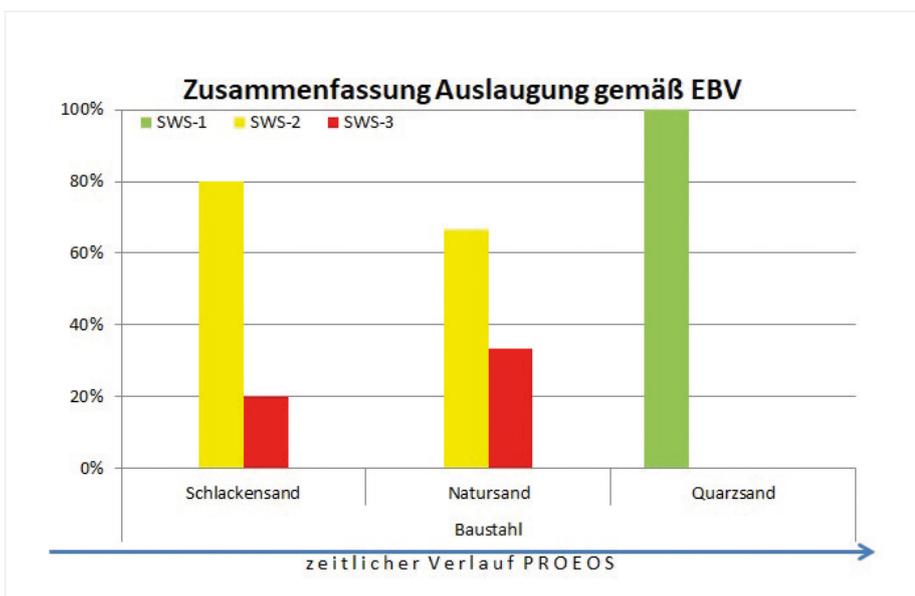


Bild 6: Eingruppierung von Schlackenproben gemäß EBV der gesamten Baustahlqualitäten in Abhängigkeit vom Konditionierungsstoff

Die im Laufe der letzten Jahre erzielte deutlich bessere Umweltverträglichkeit ist letztendlich durch eine Veränderung in der mineralischen Zusammensetzung begründet, die auf die Zugabe von Natur- (ca. 60 %  $\text{SiO}_2$ )- und insbesondere Quarzsand (ca. 99 %  $\text{SiO}_2$ ) anstelle von Schlackensand zurückzuführen ist. Die Unterschiede in der mineralischen Zusammensetzung zwischen einer mit Schlacken- bzw. Quarzsand entschäumten Elektroofenschlacke werden unmittelbar beim Vergleich entsprechender Röntgendiagramme, aus denen die mineralische Zusammensetzung abgeleitet wird, ersichtlich (siehe Bild 7).

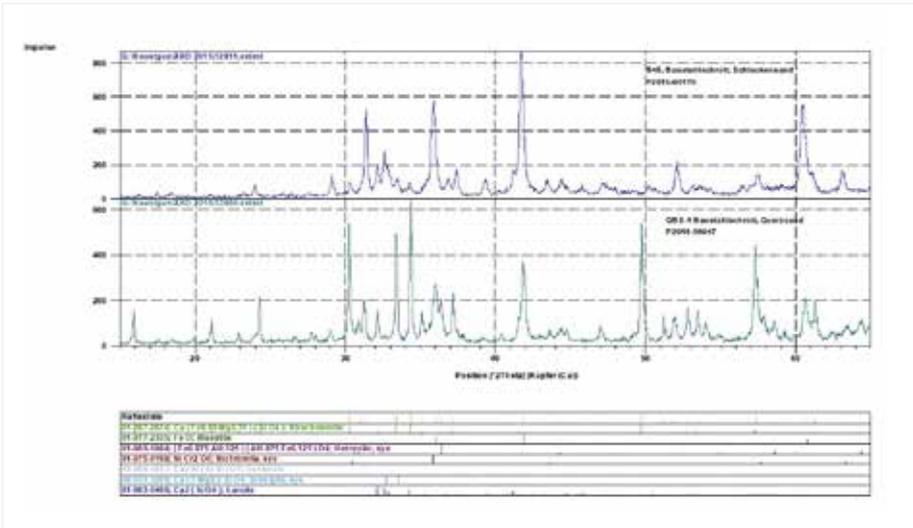


Bild 7: Vergleich der Röntgendiagramme von mit Schlackensand (oben) bzw. mit Quarzsand (unten) konditionierten Elektroofenschlacken

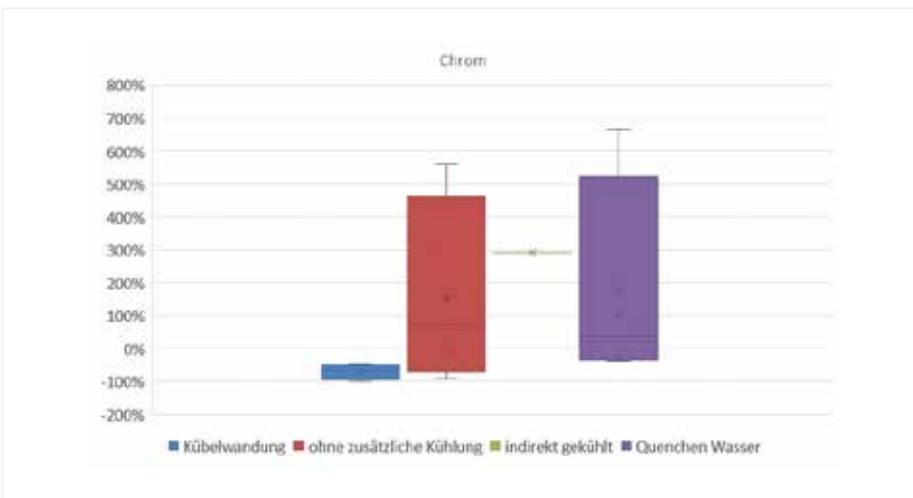


Bild 8: Zusammenfassende Darstellung des Einflusses der Abkühlung auf die Chromelution

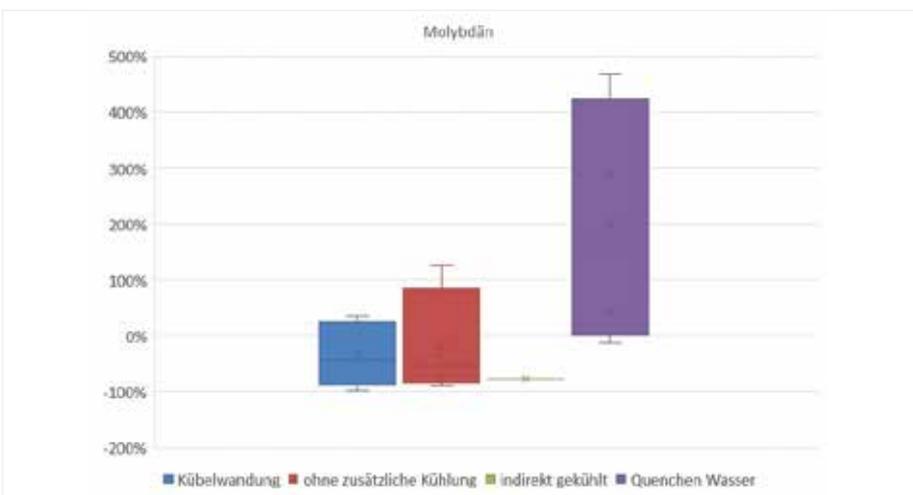


Bild 9: Zusammenfassende Darstellung des Einflusses der Abkühlung auf die Molybdänelution

Die mit Schlackensand konditionierte Elektroofenschlacke besteht mineralisch aus den Kalksilikaten Larnit ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), Bredigit ( $\text{Ca}_{1,7}\text{Mg}_{0,3}\text{SiO}_4$ ), Akermanit-Gehlenit ( $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0,5}\text{Al-Si}_{1,5}\text{O}_7$ ) und den eisenhaltigen Mineralen Wüstit ( $\text{FeOx}/(\text{Fe,Mn})\text{Ox}$ ) und Spinelle ( $\text{Me}_2+\text{Me}_3+2\text{O}_4$ ). Umweltrelevante Spurenelemente werden vorwiegend in den unter üblichen Umweltbedingungen nicht löslichen Spinellen stabil eingebunden und nur untergeordnet in die leichter löslichen silikatischen Phasen Larnit und Bredigit als Fremdionen. Die mit Quarzsand entschäumte Elektroofenschlacke weist anstelle von Larnit und Bredigit das Mineral Kirschsteinit ( $\text{Ca-Fe}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{SiO}_4$ ) auf, ein Calcium-Eisen-Magnesium-Eisensilikat. Quarz wurde mineralisch nicht gefunden, womit nachgewiesen werden konnte, dass der Quarzsand vollständig aufgelöst wird und zur Bildung neuer Mineralphasen in der Schlacke führt. Die Untersuchungsergebnisse bestätigen, dass die Bildung des Kirschsteinits zu einer wesentlich stabileren Einbindung umweltrelevanter Spurenelemente führt. Dies entspricht Ergebnissen, die auch an anderer Stelle erzielt wurden [10, 11].

Neben einer Verbesserung der Umweltverträglichkeit wurde mit Quarzsand auch eine sehr effiziente Entschäumung der EOS erzielt, die zudem nur etwa  $\frac{1}{4}$  der für Schlackensand erforderlichen Menge benötigt. Einen negativen Einfluss auf die Ergebnisse der physikalischen Untersuchungen wie den Schlagversuch gab es nicht. Im Dampfversuch konnte gezeigt werden, dass die Schlacke mit Quarzsandbehandlung über alle Schrottgruppen hinweg besonders raumstabil ist.

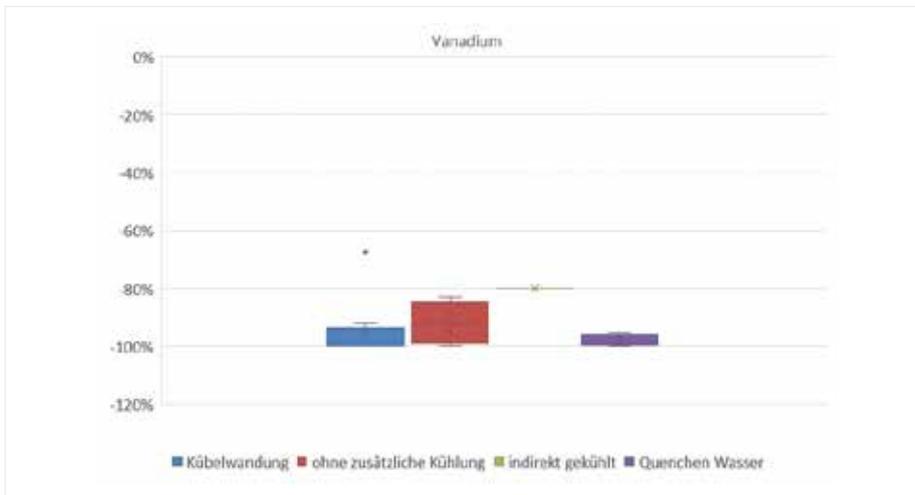


Bild 10: Zusammenfassende Darstellung des Einflusses der Abkühlung auf die Vanadiumelution

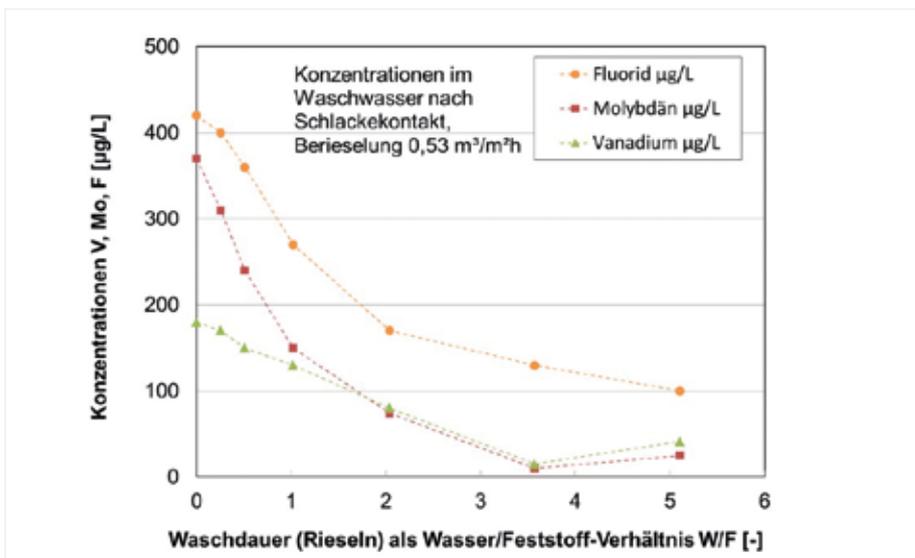


Bild 11: Konzentrationsverläufe des Waschwassers über die Waschdauer

### Unterschiedliche Erstarrungen

Zur Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Abkühlgeschwindigkeiten wurden verschiedene Techniken genutzt, die Schlacke zu erstarren, hier dargestellt in der Reihenfolge von schnell nach langsam:

- Quenchen in Wasser
- Abkippen auf indirekt wassergekühlte Platte
- Erstarren ohne zusätzliche (indirekte) Kühlung
- Erstarren an Kübelwandung
- Erstarren mittig im Schlackenkübel

Dazu wurden 10 Versuche durchgeführt, welche im Folgenden durch Auslauguntersuchungen analysiert wurden. Da das Erstarren im inneren Teil des Schlackenkübels dem Status quo entspricht und mengenmäßig dieser Teil eine größere Relevanz als die erstarrte Schale an der Kübelwandung hat, wurde der innere Teil für die Diagramme in Bild 8–10 als Referenz angenommen. Die Abkühlungen „Quenchen in Wasser“, „indirekt gekühlt“ und „ohne zusätzliche Kühlung“ wurden durch Probe-

nahmen mit einem Stahlwerks-Löffel durchgeführt, indem an der Schlackentür des Elektrolichtbogenofens flüssige Schlacke entnommen und in den mobilen Apparaturen des FEhS jeweils abgekühlt wurde.

Tendenziell konnte gezeigt werden, dass eine schnelle Abkühlung bei Chrom zu einer höheren Elution führt und bei Vanadium zu einer tendenziell niedrigeren Elution. Bei Molybdän konnte kein eindeutiger Einfluss der Abkühlgeschwindigkeiten auf die Elution gefunden werden.

### MASSNAHMEN ZUR VERBESSERUNG DER SCHLACKENQUALITÄT IM ERSTARRTEN/AUFBEREITETEN ZUSTAND

Einen relativ neuen und innovativen Ansatz zur Verbesserung der Umweltverträglichkeit von Stahlwerkschlacken stellt ein nachgeschalteter Waschprozess im festen Zustand der Schlacke dar. Grundlegender Gedanke dieses Ansatzes ist es, dass die Freisetzung umweltrelevanter Spurenelemente vorwiegend über die Oberfläche der Schlackenaggregate erfolgt. Dieser Waschprozess, basierend auf den Erfahrungen bei der Abkühlung schmelzflüssiger Schlacken mit Wasser im Schlackenbeet bzw. im Tauchbecken, wurde im Rahmen von PROEOS ebenfalls entwickelt und erprobt. Für die Kreislaufführung des Waschwassers wurde ein Adsorptionsverfahren entwickelt, mit dem die eluierten Wasserinhaltsstoffe, insbesondere Molybdän und Vanadium, selektiv entfernt werden können.

Um die Wirkung des Waschprozesses deutlicher darstellen zu können, wurde für die Vor-Ort-Versuche durch die Max Aicher Umwelt eine entsprechende Versuchsmenge außergewöhnlich hoch Molybdän-auslaugende Schlacke separat hergestellt und aufbe-

reitet. Die Verknüpfung von Schlackewaschen und Wasserbehandlung wurde durch das FEhS-Institut und das VDEh-Betriebsforschungsinstitut (BFI) erarbeitet. Als Washwasser wurde Wasser aus dem Kreislauf der Aufbereitungsanlage der Max Aicher Umwelt verwendet, das vor dem Einsatz als Washwasser mit der Versuchsanlage zur Wasserbehandlung von Schwermetallen befreit und in der Vorlage für das Schlackewaschen gesammelt wurde. Damit wurden von Versuchsbeginn an Bedingungen wie bei einer betrieblichen Realisierung geschaffen.

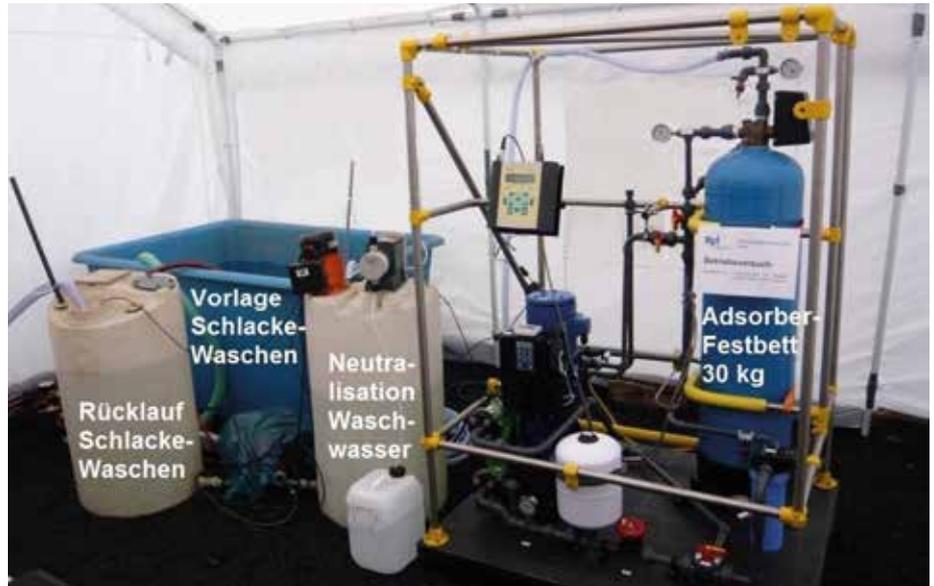


Bild 12: Aufbau der Vor-Ort-Waschversuche (Adsorptionsanlage)

Auf Basis der Laborversuche wurde für die Vor-Ort-Versuche zum Waschverfahren ein Aufbau mit Berieselung der Schlacken vorbereitet. Die Wassermengen in den Versuchen wurden pro Fläche mit  $0,5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$  bzw.  $1,1 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$  gewählt. Das Washwasser nach Schlackekontakt wurde im Versuchsverlauf regelmäßig beprobt und im Vorlagetank für die Wasserbehandlung aufgefangen.

Im Washwasser nach Schlackekontakt wurde ausgewaschenes Fluorid, Molybdän und in geringerem Maß Vanadium gefunden. Der Konzentrationsverlauf dieser Elemente im Washwasser über die Waschdauer ist in Bild 11 gezeigt. Das Washwasser wurde jeweils nach der Passage durch die Schlackeschüttung in einem Sammeltank aufgefangen, mittels Adsorption behandelt und zum Waschen zurückgeführt. Da die Adsorption die Schwermetalle entfernt, reichern sich diese nicht im Washwasser an. Es ergibt sich im Gegenteil ein abfallender Verlauf, da über die Versuchsdauer die Auswaschung von Mo, V und F abnimmt.

Die Konzentrationsverläufe bei höherer Berieselungsdichte lagen, durch

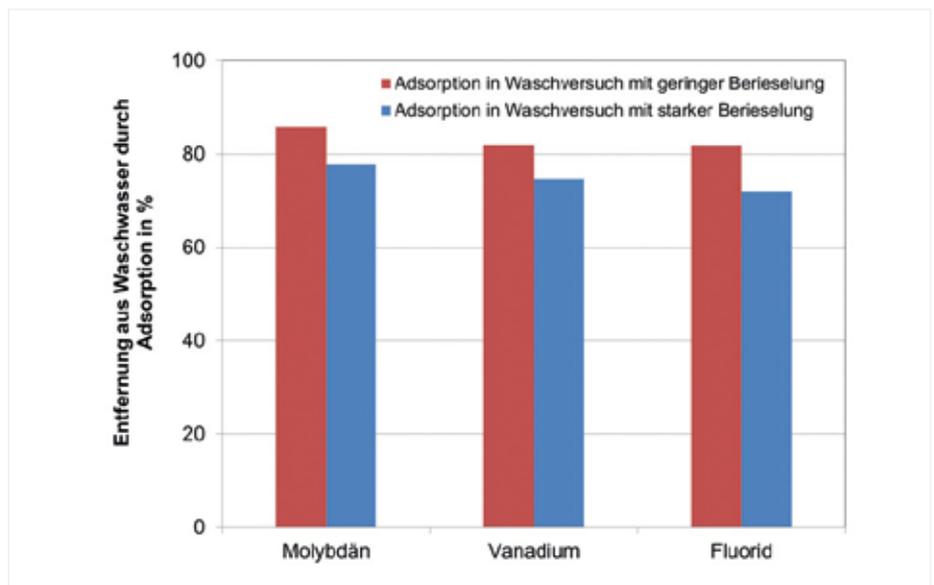


Bild 13: Adsorptionswirkung des Aufbaus mit dem Washwasser

die höhere Wassermenge, erwartungsgemäß niedriger.

Für die Vor-Ort-Versuche wurde die Wasserbehandlung mittels Adsorption mit der Schlackewäsche gekoppelt, siehe Bild 12. Die Anlage besteht im Kern aus der Adsorptionsmittelkartusche mit Vorfilter und Differenzdruckmessung und einer Industrie-Schlauchpumpe mit

Frequenzumrichter und Pulsationsdämpfer, mit der industrielles Abwasser, in diesem Fall das alkalische Schlackenwashwasser, gefördert werden kann.

Das durch die Adsorption von Schwermetallen befreite Wasser wurde in der „Vorlage Schlackenwaschen“ gesammelt und von dort zum Waschen der Schlacken gepumpt. Der Rück-



lauf vom Schlackewaschen wurde in einem Behälter gesammelt, lief von dort in einen zweiten Behälter mit pH-Messung und Neutralisation mittels Schwefelsäure über und wurde von dort in die Adsorptionsbehandlung gepumpt.

Der Betrieb der Wasserbehandlung einschließlich vorgeschalteter Neutralisation erfolgte störungsfrei. Das Wasser aus der Schlackenwäsche konnte von den ausgewaschenen Schwermetallen befreit und zur Schlackenwäsche zurückgeführt werden. Die Schwermetalle wurden bei der Passage durch die Adsorberkartusche zu rund 80 % aus dem Wasser entfernt, siehe Bild 13, womit ausreichend niedrige Restkonzentrationen für die Rückführung erreicht wurden.

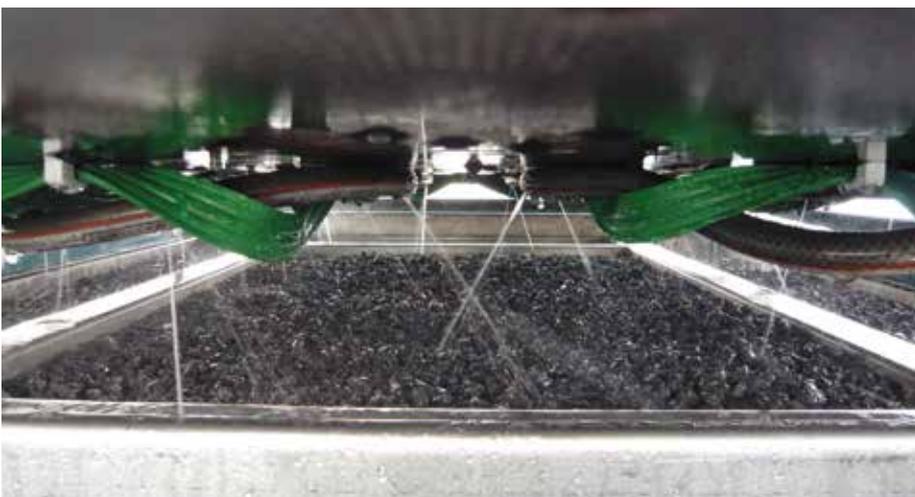


Bild 14: Behandlungscontainer (oben) und Sprühbild (unten)

Der Aufbau des Schlackewaschcontainers ist in Bild 14 dargestellt. Die behandelte Menge an EOS lag bei ca. 1 t. In regelmäßigen Abständen wurden Schlacken aus dem oberen Bereich entnommen, um über den zeitlichen Verlauf die Wirksamkeit des Waschens in Bezug auf die Elution (Umweltverträglichkeit) der Schlacken zu untersuchen. Durch das Waschen wurde die Elution von Vanadium in geringem Umfang verringert. Dagegen reduzierte sich die Elution von Molybdän durch den Waschvorgang besonders deutlich, Bild 15. Insgesamt konnte somit durch das Verfahren die Umweltverträglichkeit der untersuchten Elektroofenschlacke verbessert werden. Die Chromelution konnte nicht untersucht werden, da diese bereits in der Ausgangsschlacke unterhalb der Nachweisgrenze von 0,5 µg/l lag. Nach Beendigung des Versuchs wurde der Container schichtweise geleert und Proben entnommen, um ein Profil zur Elution über die Höhe der Schlackeschüttung zu erhalten. Dabei konnte ge-

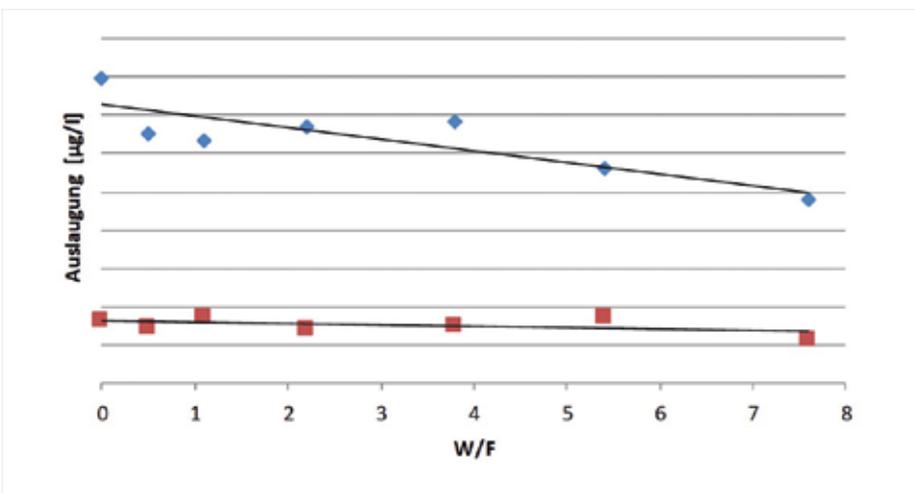


Bild 15: Veränderung der Elution der Schlacke (2/1 Schüttelverfahren) in Abhängigkeit der Waschzeit (angegeben in Form des Wasser/Feststoff-Verhältnisses beim Waschen)

zeigt werden, dass die Waschwirkung im oberen Teil besser als im unteren Teil war. Dies ist auf die Anreicherung des Wassers auf seinem Weg durch die Schüttung zurückzuführen. Da das Wasser bereits Anteile von Molybdän und Vanadium im oberen Teil aufnimmt, ist die Waschwirkung im unteren Teil verringert.

## SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK

Im AiF-Forschungsvorhaben PRO-EOS wurden metallurgische als auch nachgeschaltete Maßnahmen untersucht, um das Produkt Elektroofenschlacke so zu verbessern, dass auch in Zukunft eine nachhaltige Nutzung gesichert ist und kein Bruch in der Kreislaufwirtschaft durch ein geändertes Regelwerk und damit durch eine drohende Deponierung entsteht. Da die physikalischen, mineralischen und chemischen Eigenschaften der EOS von verschiedenen Einflussfaktoren vor, während und nach dem Stahlherstellungsprozess

abhängig sind, wurden im Rahmen des Projekts Optionen zur Qualitätsverbesserung der Schlacke über den gesamten Prozess hinweg untersucht. Dies umfasste geeignete, neu entwickelnde Maßnahmen in der Auswahl des Schrottmenüs und der Schlackenbildner, die Konditionierung zur Veränderung der chemischen und mineralischen Zusammensetzung der schmelzflüssigen EOS, der gezielten Abkühlung sowie Auf- und Weiterverarbeitung der EOS sowie ein innovatives Waschverfahren der erstarrten Schlacke.

Durch das anwendungsnahe Forschungsprojekt wurden die Kenntnisse zur Steuerung der Schlackenqualität signifikant erweitert. Die Umsetzung der Ergebnisse hat bereits zu einer erheblichen Qualitätsverbesserung der Elektroofenschlacke bei dem kooperierenden Industriepartner geführt. Es ist geplant, die Untersuchungen in einem Folgeprojekt fortzuführen. Schwerpunkte werden

dann voraussichtlich in der Aufbereitungstechnik, der Abkühlung und der Entwicklung neuer Schlackenprodukte liegen.

## DANKSAGUNG

Das IGF-Vorhaben 18812 N „PRO-EOS“ der Forschungsvereinigung VDEh-Gesellschaft zur Förderung der Eisenforschung mbH wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt. Außerdem danken wir allen am Projekt beteiligten Unternehmen für die tatkräftige Unterstützung. <<<

## LITERATUR

- [1] Worldsteel Association: World Steel in Figures 2017, [www.worldsteel.org](http://www.worldsteel.org)
- [2] Merkel, Th.: Eisenhüttenschlacken im Jahr 2016 – Erhebungen zu Produktion und Nutzung, Report des FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V., 24 (2017) Nr. 1, S. 15
- [3] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen: Technische Lieferbedingungen für Gesteinskörnungen im Straßenbau (TL Gestein-StB) Edition 2004/Version 2007
- [4] Bayerisches Landesamt für Umwelt: Elutionsverfahren/ Batchverfahren, [http://www.lfu.bayern.de/analytik\\_stoffe/stoffverhalten\\_elutionsverfahren/batchverfahren](http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/stoffverhalten_elutionsverfahren/batchverfahren) (abgerufen am 24.11.2017)
- [5] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Verordnung zur Einführung einer Ersatzbaustoffverordnung, zur Neufassung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung und zur Änderung der Deponieverordnung und der Gewerbeabfallverordnung, Kabinettsentwurf, Drucksache 566/17, 17.07.2017
- [6] DIN EN 12457-4: Charakterisierung von Abfällen – 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)
- [7] DIN 19528: Elution von Feststoffen – Perkulationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen
- [8] DIN 19529: Elution von Feststoffen – Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg
- [9] Mudersbach, D.: Verbesserung der Eigenschaften von Elektroofenschlacken aus der Herstellung von nichtrostenden Stählen zur Nutzung dieser Schlacken im Verkehrsbau, Schriftenreihe des FEhS – Institut für Baustoff-Forschung, Heft 11
- [10] Mombelli, D. et al: The effect of chemical composition, microstructure and geometrical features on leaching behaviour of Electric Arc Furnace (EAF) carbon steel making, The 8th European Slag Conference, October 21–23 2015, Linz
- [11] EP 2 614 164 B1: Verfahren und Anlage zur Behandlung von metallurgischer Schlacke, veröffentlicht 03.08.2016, Bulletin 2016/31, Europäisches Patentamt

## 9. EUROPÄISCHE SCHLACKENKONFERENZ IN METZ

Dr.-Ing. Th. Merkel



Vom 11. bis 13. Oktober 2017 fand in Metz (Frankreich) die mittlerweile 9. Schlackenkonferenz von EUROSLAG, dem Europäischen Verband der Hersteller und Aufbereiter von Eisenhüttenschlacken, statt. Die Organisation vor Ort lag in den Händen von Afo-co, der französischen Vereinigung von Aufbereitern industrieller Nebenprodukte aus der Stahlindustrie. Die Veranstaltung war mit 200 Teilnehmern aus 23 Ländern sehr gut besucht. Unter dem Motto „Kreislaufwirtschaft in der Schlackenindustrie – verlässliche Produkte zu reduzierten Kosten“ wurden eine Podiumsdiskussion, 23 Fachvorträge sowie 3 Werksbesichtigungen angeboten. Wie auch bei den bisherigen europäischen Schlackenkonferenzen üblich, beschränkte sich der Kreis der Vortragenden nicht auf europäische Teilnehmer. Vielmehr rundeten Beiträge aus Australien, Brasilien, Taiwan und den USA die Themenpalette ab und lenkten den Blick über den europäischen Rahmen hinaus.

Für den ersten Themenblock „Gesetzgebung und Normung in Europa“ konnten Vertreter der Europäischen Kommission, eines Wirtschaftsforschungsinstituts sowie von Herstellern und Nutzern von Schlackenprodukten für Einführungsstatements und eine Podiumsdiskussion gewonnen werden. Dabei zeigte sich, dass die Europäische Kommission grundsätzlich eine positive Einstellung zur Stahlindustrie einschließlich der durch sie erzeugten Nebenprodukte hat. Der positive Beitrag der Nebenprodukte aus der Stahlindustrie im Hinblick auf die politisch-programmatischen Zielsetzungen von Ressourcenschonung und Kreislaufwirtschaft war ein Schwerpunkt der Diskussion.

Im zweiten Themenblock befassten sich die Vorträge mit den „Wegen vom Nebenprodukt zum anerkannten Produkt“. Dabei wurden die Situation und die diesbezüglichen Verfahren in verschiedenen Ländern vorgestellt. Im Ergebnis zeigte sich, dass Image und

Akzeptanz für die erfolgreiche Vermarktung der Schlacken-basierten Baustoffe und Düngemittel aus der Stahlindustrie von besonderer Bedeutung sind.

Die „Charakterisierung von Schlacken, Studien und Forschung“ wurden im dritten Themenblock behandelt. Es wurde beispielsweise über Projekte zur Einbindung von Chrom in die Schlackenmatrix berichtet, über Fragen der Radioaktivität und verschiedene Aspekte der Nutzung von Stahlwerksschlacken zur Herstellung hochwertiger Asphaltsschichten.

Schließlich wurden im vierten Themenblock innovative Anwendungsmöglichkeiten unter dem Titel „Neue Technik, neue Märkte“ zusammengefasst. Themen waren beispielsweise die NoWaste-Strategie eines Stahlunternehmens und die Möglichkeiten der Rückgewinnung von Wärme aus dem Abkühlungsprozess von Eisenhütten-schlacken.

Die Vorträge und die sich jeweils anschließenden Diskussionen zeigten den positiven Beitrag der Schlackenprodukte zu Ressourceneffizienz auf. Beispiele für hervorragende technische Eigenschaften wurden genauso vorgestellt wie Verweise auf gute Umwelteigenschaften. Da die guten technischen Eigenschaften nicht strittig sind, bestimmen die Fragen der Umweltverträglichkeit zunehmend die Möglichkeiten der angestrebten hochwertigen Nutzung. Es wurde an dieser Stelle

aber auch immer wieder klar, dass die Vertreter der Stahlindustrie ihre Verantwortung für Fragen des Umweltschutzes sehr ernst nehmen.

Abgerundet wurde die Konferenz durch die Möglichkeit der Besichtigung unterschiedlicher Werksanlagen und Forschungseinrichtungen, bei denen nochmals deutlich wurde, welche Anstrengungen unternommen werden, dem Markt anforderungsgerechte Produkte bereitzustellen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass in Metz die Reihe der europäischen Schlackenkonferenzen erfolgreich fortgesetzt werden konnte. In Erinnerung bleiben wird eine gut organisierte Konferenz mit Vorträgen und Diskussionen auf hohem fachlichem Niveau. Die Schriftfassungen der Vorträge sollen zusammengestellt und über [www.euroslag.org](http://www.euroslag.org) verfügbar gemacht werden. Über Ort und Zeitpunkt der nächsten Schlackenkonferenz soll Anfang des Jahres 2018 entschieden werden. <<<

**Impressum // Herausgeber:** FEHS-Institut e. V., Duisburg // **Verantwortlich:** Thomas Reiche, Geschäftsführer // **Gestaltung:** del din design

FEHS – Institut für Baustoff-  
Forschung e.V.  
Bliersheimer Straße 62  
47229 Duisburg

Telefon: 02065 9945-0  
Telefax: 02065 9945-10  
E-Mail: [fehs@fehs.de](mailto:fehs@fehs.de)  
[www.fehs.de](http://www.fehs.de)



INSTITUT FÜR  
BAUSTOFF  
FORSCHUNG

FEHS