

Report.

Wissenschaftsprojekte des FEhS-Instituts 2/2018

ISSN 0948-4795 | 25. Jahrgang Nr. 2

- 3** Betontechnologische Beratung und Qualitätskontrolle im Trinkwasserbereich
> Dipl.-Ing. K. Bußmann, Dipl.-Ing. K. Lehmann
- 6** Entwicklung geeigneter Auslaugverfahren für schwer perkolierbare Stoffe
> Dipl.-Geogr. M. Leson, Dr.-Ing. R. Bialucha
- 15** Leistungsfähige Düngekalke aus Hochofen- und Stahlwerksschlacken zur Bodenverbesserung und Ertrags-sicherung in der Landwirtschaft
> Dr. agr. M. Rex, Dr. agr. U. Pihl
- 21** Reach-Registrierung von Eisenhütten-schlacken – aktueller Stand
> Dr. rer. nat. A. Sokol, Dr.-Ing. R. Bialucha
- 24** Verarbeitungsverhalten und Dauerhaftig-keitseigenschaften von Betonen mit alkalisch aktivierten Hüttensanden für die Betonwarenindustrie
> Dr.-Ing. V. Feldrappe, Dr.-Ing. A. Ehrenberg

BETONTECHNOLOGISCHE BERATUNG UND QUALITÄTS- KONTROLLE IM TRINKWASSER- BEREICH

Dipl.-Ing. K. Bußmann, Dipl.-Ing. K. Lehmann

EINLEITUNG

Trinkwasser ist das wichtigste Lebensmittel. Es unterliegt daher strengen Qualitätsanforderungen. Zu deren Einhaltung werden an Behälter im Trinkwasserbereich hohe technische und hygienische Anforderungen gestellt. Nur so kann eine gleichbleibende Wasserbeschaffenheit in bakterieller, biologischer, chemischer und physikalischer Hinsicht sichergestellt werden.

Um langfristig eine sehr hohe Wasserqualität zu gewährleisten, investieren die Wasserwerke Westfalen GmbH (WWW) zukunftsorientiert in Wasseraufbereitungsanlagen.

Das FEhS-Institut erhielt Ende März 2017 den Auftrag der WWW, die Planung und die Herstellung der neuen Trinkwasseraufbereitungsanlage am Standort Westhofen in Schwerte betontechnologisch zu begleiten. Die Hauptaufgabe der Betontechnologen des Kompetenz-Forum Bau im FEhS-Institut war, wesentlich mit dazu beizutragen, dass die Betonoberflächen der Innenseiten der Reinwasserbehälter möglichst poren- und lunkerfrei erstellt werden. Auf diese Weise soll verhindert werden, dass sich Kei-

me an den Betonoberflächen bilden, die die Qualität des Trinkwassers negativ beeinflussen.

AUSWAHL DES BETONS

Um zu verhindern, dass die Betondruckfestigkeit im jungen Alter des Betons zu schnell steigt und dass sich Risse in den Betonflächen (Bodenplatte, Wände) bilden, wurde ein Hochofenzement CEM III/B 32,5 vorgegeben. Dieser weist aufgrund seines hohen Hüttensandanteils von > 66 M.-% eine niedrige Hydratationswärmeentwicklung auf und trägt somit wesentlich zu einer langsamen Festigkeitsentwicklung im Beton bei.

Bei der Ausarbeitung der einzusetzenden Betonrezepturen lag neben der Einhaltung der zu berücksichtigenden Normen, Vorschriften, Regelwerke und DVGW-Arbeitsblätter das Hauptaugenmerk auf der Verwendung einer stabilen Betonrezeptur, die nicht zur Entmischung, Sedimentation oder Absonderung von Wasser (Bluten) neigt.

Hierzu wurden im Transportbetonwerk des Lieferanten zahlreiche Betonvorversuche durchgeführt. Auch die Verarbeitbarkeit und die Konsistenz des Frischbetons wurde dabei hinreichend beurteilt.

Die Versuche zeigten, dass die Sieblinie der Gesteinskörnungen in Kombination der mit dem genannten Zement, der eingesetzten Flugasche als Betonzusatzstoff und der eingesetzten Betonzusatzmittel die Frischbetoneigenschaften wie Konsistenz, aber vor allem auch die Stabilität und den Zusammenhalt des frischen Betons sehr stark verändert.

Somit wurde eine Optimierung der Sieblinie vorgenommen, die die Verarbeitungswilligkeit des Betons sicherstellte.

Für alle in Ortbeton erstellten Stahlbetonbauteile (Sohlplatte, Wände, Stützen und Decken) wurde zunächst ein Beton der folgenden Zusammensetzung und Eigenschaften eingebaut:

Betonfestigkeitsklasse		C 30/37
Festigkeitsentwicklung		sehr langsam
Prüfalter		56 Tage
Größtkorn		16 mm
Einbaukonsistenz		F3
Expositionsklasse		X _{TWB} , XC4, XD1, XF1, XA1, XM1, WA
Zementart und Festigkeitsklasse		CEM III/B 32,5 N LH/SR/NA
Zementgehalt	kg/m ³	330
w/zeq		0,5
Gesteinskörnung	kg/m ³	1.832
Natursand 0/2 mm	%	40
Kies 2/8 mm	%	40
Kies 8/16 mm	%	20
Betonzusatzstoff		
Art		SFA
Gehalt	kg/m ³	30
Betonzusatzmittel		
Art		BV/FM

Tabelle 1: Betonzusammensetzung und -eigenschaften.

Fließmittel wird im Bedarfsfall zusätzlich auf der Baustelle zugegeben.

BAUAUSFÜHRUNG

Die 1,0 Meter dicke Sohlplatte der Reinwasserkammern wurde im Frühjahr 2018 in 4 Abschnitten betoniert. Zur Verringerung des w/z-Wertes bzw. zur Erhöhung der Dichtigkeit des Betons im oberflächennahen Bereich wurde die Sohlplatte vakuumiert und flügelglättet, Bild 1.

Die stark bewehrten Wände im Bereich der Reinwasserkammern sind 3,45 m hoch und wurden in Wand-schalelementen mit einer Breite von ca. 9,0 m hergestellt. Der Einbau des Betons der Wandelemente erfolgte mit Kran und Betonierkübel, Bild 2.

Um Poren an der Bauteiloberfläche zu vermeiden, wurde die Schalungsseite zum Trinkwasser mit wasser-abführenden Schalungsbahnen (Spezialtextilgewebe) belegt. Diese Schalungsbahn drainiert Überschusswasser aus dem Beton beim Verdichten des Betons nach außen und verringert den w/z-Wert des Betons an der Betonoberfläche. Die Betonoberfläche erhält nachweislich eine höhere Qualität, eine höhere Dichtigkeit und die Oberflächen weisen nur noch kleinste Poren auf, um eine Keimbildung im Gebrauchszustand zu verhindern.

Bei der Herstellung der ersten Wandflächen und Stützen im Mai 2018 wurden jedoch Teilbereiche mit vermehrter Porenbildung in den Bauteiloberflächen und/oder nicht vollständig geschlossener Betonoberfläche festgestellt, Bild 3. Dieses Problem wurde auf einen Rückgang der Konsistenz beim Füllen der Wandschalungen infolge von langen Entladungszeiten zurückgeführt. Da eine Erhöhung der Konsistenz beim Einbau des Betons sowie kürzere Standzeiten der Betonfahrzeuge auf der Baustelle nicht den erwünschten Erfolg brachten, wurde die Zusammensetzung der Gesteinskörnung im Beton verändert.

Damit wurde der Konsistenzrückgang des Betons während der Einbauzeit mit dem Kran und Kübel reduziert und frei abführbares Wasser zur Drainagewirkung der Schalungsbahnen bereitgestellt. Ansonsten wurden keine Änderungen bei der Zusammensetzung des Betons vorgenommen. Durch diese Maßnahme konnte die Qualität der Betonoberfläche gesteigert und die Porenmenge an den Bauteiloberflächen deutlich reduziert werden (Bild 4).

AUSBLICK UND ZUSAMMENFASSUNG

Um die Porosität der Innenflächen des Trinkwasserbehälters besser beschreiben zu können, werden zurzeit Betonproben in Form von kleinen Bohrkernen aus fertigen Betonflächen der Trinkwasserbehälter entnommen, um im FEhS-Institut den Porengehalt und dessen Verteilung zu bestimmen. Die Bestimmung der Porenmengen und der Porendurchmesser erfolgt mit dem Quecksilberdruckporosimeter. Damit kann be-



Bild 1: Betonage des 4. Sohlabschnittes



Bild 3: Betonwandausschnitt mit Poren/Lunker



Bild 2: Betonage des 1. Wandabschnittes



Bild 4: Poren- und lunkerfreier Betonwandausschnitt

schrieben werden, welche Verbesserungen durch die den w/z-Wert reduzierenden Maßnahmen an der Oberfläche der Innenseiten der Behälter erzielt werden.

Der Einsatz von Hochofenzement mit einem hohen Hüttensandanteil von > 66 M.-% ist ein wichtiger Aspekt für die Dauerhaftigkeit dieser Anlage. Bei dieser Maßnahme wird insgesamt eine Betonmenge von 6.900 m³ Beton verbaut. Hierzu werden ca. 2.300 t Hochofenzement mit ca. 1.600 t Hüttensand benötigt. <<<

ENTWICKLUNG GEEIGNETER AUSLAUGVERFAHREN FÜR SCHWER PERKOLIERBARE STOFFE

Dipl.-Geogr. M. Leson, Dr.-Ing. R. Bialucha

EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

In verschiedenen Industriezweigen, wie beispielsweise der Stahl-, der Gießereiindustrie oder auch in Kohlekraftwerken, entstehen außer den eigentlichen Produkten zusätzlich industrielle Nebenprodukte. Diese können grobstückig, aber auch sehr feinkörnig bis pulverförmig sein. Für solche feinkörnigen Materialien sind die Einsatzmöglichkeiten, z. B. im Straßenbau, aus technischen Gründen beschränkt. Es besteht aber die Möglichkeit, sie beispielsweise für Oberflächenabdichtungen von Deponien und für Flächensanierungen einzusetzen [1, 2]. Weitere Einsatzgebiete liegen im Bereich des Erdbaus, z. B. Lärmschutzwälle [3]. Der Einsatz solcher industriellen Nebenprodukte hilft zum einen, natürliche Ressourcen zu schonen. Zum anderen wird teurer und immer knapper werdender Deponieraum eingespart.

Voraussetzung für eine Nutzung industriell hergestellter feinkörniger Materialien als Baustoff ist die Erfüllung bestimmter Anforderungen hinsichtlich der technischen Eigenschaften sowie der Umweltverträglichkeit. Bisher gibt es allerdings nur wenige Verfah-

ren zur Prüfung der Umweltverträglichkeit, die speziell für feinkörnige Materialien geeignet sind. Dabei stellen vor allem die geringe Durchlässigkeit solcher Materialien, die Neigung zur Verfestigung sowie Hydratations- bzw. Quellprozesse Probleme dar.

Grundsätzlich bieten sich für die Auslaugung feinkörniger Stoffe Schüttelverfahren an. Seit Beginn der Erarbeitung einer bundeseinheitlichen Verordnung für den Einsatz von industriellen Nebenprodukten, der Ersatzbaustoffverordnung (EBV) im Jahr 2006 werden jedoch Säulenverfahren bevorzugt (DIN 19528) [4], da diese Art der Auslaugung realitätsnähere Ergebnisse liefern soll [5]. Zwar ist laut EBV [6] auch die Durchführung eines Schüttelversuchs [7] möglich, aber für den Eignungsnachweis ist generell ein Säulenversuch vorgeschrieben. Die DIN 19528 enthält den Hinweis, dass „schwer perkolierbare Stoffe“ mit 80 % Quarzsand gemischt werden können, um eine Durchströmbarkeit der Probe zu gewährleisten. Mit dieser speziellen Versuchsdurchführung liegen allerdings bisher wenig Erfahrungen vor, und es ist unklar, welchen Einfluss die Quarzsandzumischung

auf die Ergebnisse hat. Darüber hinaus fehlen in der Norm Angaben zum Handling, etwa wie eine homogene Mischung von Probe und Sand zu erfolgen hat.

Auf europäischer Ebene wird ein ganz anderer Ansatz für die Untersuchung sehr feinkörniger Baustoffe verfolgt. Sofern ein Material so undurchlässig ist, dass eine Durchströmung in einer Versuchssäule nicht möglich ist, wird das Material als quasi monolithisch betrachtet. In dem Fall ist das sogenannte GLHC-Verfahren (test method for **G**ranular products with **L**ow **H**draulic **C**onductivity) anzuwenden, ein Sonderverfahren des für monolithische Stoffe entwickelten DSLT-Verfahrens (**D**ynamic **S**urface **L**eaching **T**est) [8]. Erfahrungen mit dem GLHC-Verfahren liegen bisher allerdings nur in sehr geringem Umfang vor.

Ziel eines von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) geförderten Forschungsvorhabens war es zunächst, ein umfangreiches Basiswissen mit den Alternativverfahren zu schaffen, die für die Untersuchung sehr feinkörniger, zur Verfestigung neigender Materialien infrage kommen, um Empfeh-

lungen für die Entwicklung bzw. Verbesserung und Präzisierung solcher Verfahren aussprechen zu können. Unter anderem sollte ein Kriterium gefunden werden, anhand dessen entschieden werden kann, für welche feinkörnigen Baustoffe ein Alternativverfahren anzuwenden ist.

Das GLHC-Verfahren sollte daraufhin getestet werden, ob es für die Untersuchung von Materialien geeignet ist, die durch Quellvorgänge oder Hydratisierung und damit einer einhergehenden Volumenzunahme gekennzeichnet sind. Dies ist insbesondere vor dem Hintergrund von Bedeutung, dass das GLHC-Verfahren als normativer Anhang zu der CEN/TS 16637-2 automatisch in eine europäische Norm überführt wird, wenn die noch laufenden Validierungsversuche abgeschlossen sein werden. Dabei ist zu beachten, dass diese Validierung nach derzeitigem Stand keine Versuche mit dem GLHC-Verfahren, sondern nur Versuche mit dem für monolithische Stoffe entwickelten „Basisverfahren“ (DSL)T) beinhalten.

UNTERSUCHUNGSPROGRAMM

Für die Durchführung der umfangreichen technischen Unter-

suchungen und Auslaugversuche wurden feinkörnige Baustoffe aus freikalkreicher LD-Schlacke (LDS), sekundärmetallurgischer Schlacke (SEKS), Braunkohlenflugasche (BFA), Steinkohlenflugasche (SFA) und Gießereirestsanden (GRS) anhand der Parameter Feinkornanteil ($< 1 \text{ mm}$), Durchlässigkeit oder Freikalkgehalt ausgewählt. Bei den GRS wurde zwischen bentonitgebundenen (GRS^b) und harzgebundenen (GRS^h) unterschieden, wobei für die umfangreichen Auslaugversuche nur GRS^b verwendet wurden, da diese sehr geringe Durchlässigkeiten aufwiesen.

Als Auslaugversuche kamen als Standardverfahren das Schüttelverfahren DIN 19529 sowie das Säulenverfahren DIN 19528 zur Anwendung. Als Alternativverfahren waren unter anderem das Säulenverfahren mit 80 % Quarzsandzugabe gemäß DIN 19528 sowie das GLHC-Verfahren gemäß CEN/TS 16637-2, Anhang A geplant. Im Verlauf des Projekts wurde der Umfang der Versuche um Säulenversuche mit 50 % Quarzsandzugabe erweitert. Sowohl das Standardsäulenverfahren als auch die Alternativverfahren wurden als 3-fach-Versuche

durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bewerten zu können. Zur Bewertung der Durchführbarkeit von Säulenversuchen wurden auch an zusätzlichen Proben technische Tests, wie die Bestimmung des Feinkornanteils ($< 63 \mu\text{m}$) oder die Durchlässigkeit in Triaxialzellen über einen längeren Zeitraum, durchgeführt. Insgesamt standen Werte von 5 bis 8 Proben je Materialgruppe zur Verfügung.

SÄULENVERFAHREN MIT QUARZSANDZUGABE

Bei schwer perkolierbaren Stoffen kann laut Norm [4] 80 % Quarzsand zugemischt werden, wobei bezüglich der Durchführung des Verfahrens mit Quarzsandzumischung kaum Erfahrungen vorhanden sind. An der RWTH Aachen wurden zwischenzeitlich Untersuchungen mit Säulenversuchen mit und ohne Quarzsandzumischung durchgeführt [9], mit dem Ergebnis, dass für die dort untersuchten Materialien eine Mischung mit 50 % Sand der beste Kompromiss aus Durchführbarkeit und Auslaugergebnis war. Es wurde allerdings darauf hingewiesen, dass bei sehr dichtem Material (wie Ton) trotz der Zumischung von 50 % Quarzsand präferenzielle

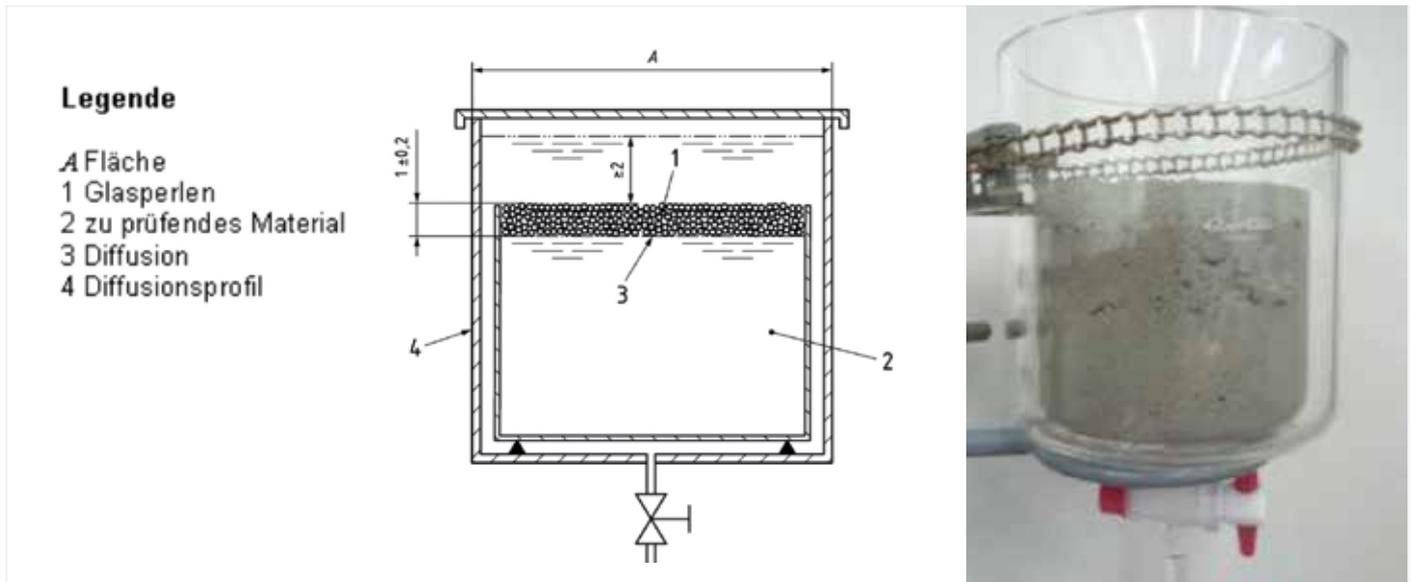


Bild 1: Links: schematische Darstellung des Verfahrens für körnige Bauprodukte mit geringer Durchlässigkeit [8], rechts: Foto einer mit SEKS gefüllten Versuchsapparatur

Fließwege entstehen können und so eine Prüfung auf diesem Wege nicht sinnvoll ist.

Abweichend von der Norm [4] wurde die Aufsättigungszeit vor dem eigentlichen Start aller Säulenversuche von 2 auf 5 h verlängert, um die in der Norm geforderte Kontaktzeit des Eluenten mit der Probe von 5 h gewährleisten zu können.

Für die Herstellung eines homogenen Proben-Quarzsand-Gemisches wurde die luftgetrocknete Probe mit der Quarzsandkörnung (0,6 bis 1,2 mm) vermischt, die laut Norm auch als Filter verwendet werden soll. Das Proben-Quarzsand-Gemisch wurde in möglichst kleinen Einheiten über einen Trichter in die Säule gefüllt. Die Mischung musste dabei ständig neu durchmischt bzw. homogenisiert werden. Zur Verdichtung der einzelnen Lagen hat sich ein Fallgewicht bewährt, während

das Rütteln auf einem Siebtisch oder der Gebrauch eines Gummihammers, wie es im Anhang E der Norm [4] beschrieben wird, eine stärkere Entmischung des Proben-Sand-Gemisches zur Folge hat. Um die exakte Menge des feinkörnigen Baustoffs in der Säule bestimmen zu können, darf nur so viel Probe mit Sand gemischt werden, wie auch in die Säule gefüllt wird.

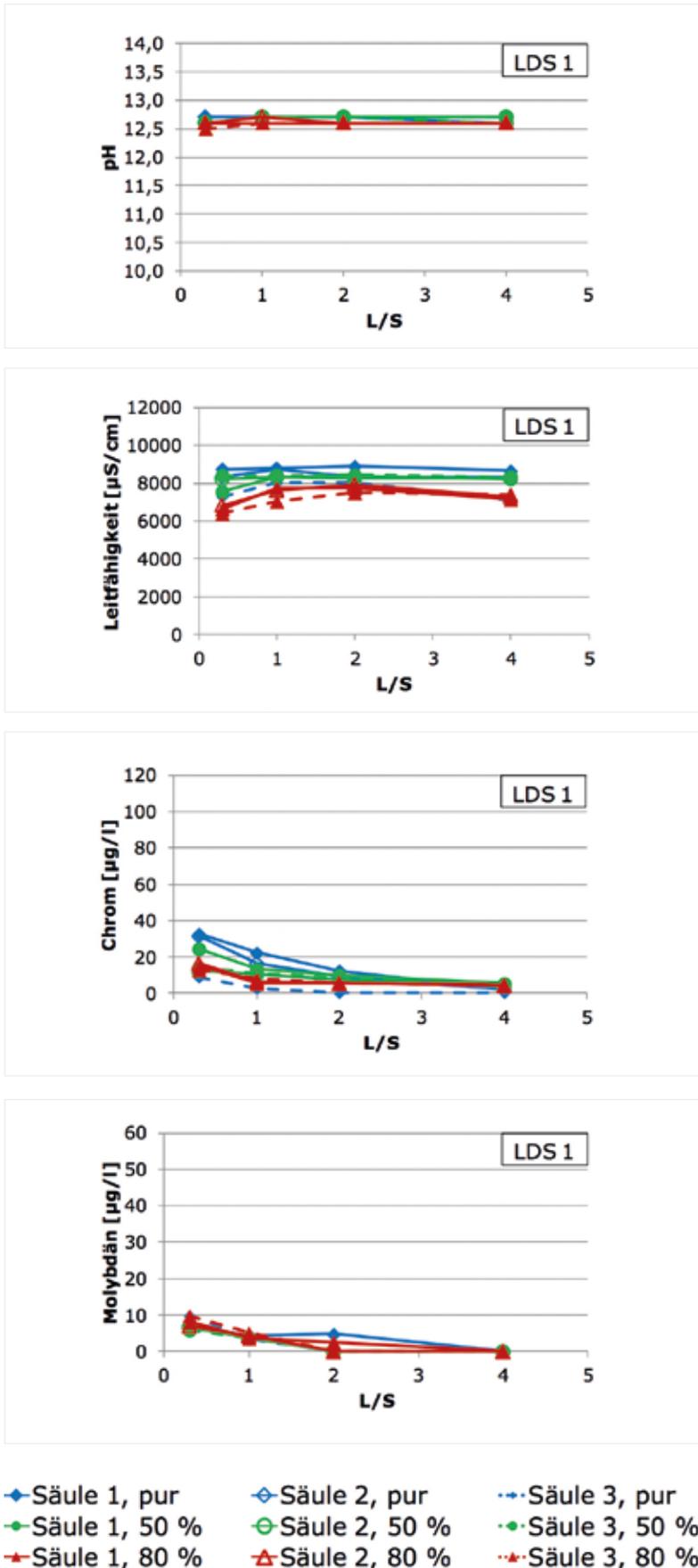
GLHC-VERFAHREN

Das GLHC-Verfahren hat, ebenso wie das für monolithische Produkte entwickelte DSLT-Verfahren, eine Gesamtdauer von 64 Tagen, in denen der Eluent 7 Mal nach vorgegebenen Zeiten gewechselt wird, so dass insgesamt 8 Eluate zu analysieren sind [8]. Für den Einbau der feinkörnigen Proben wurde das Material schichtweise in einen Glaszylinder eingebaut und leicht angefeuchtet. Durch die Verdichtung mittels eines Stempels mit einem Fallgewicht

von 100 g wurde versucht, die Bildung von Luftblasen zu unterbinden. Der gefüllte Glaszylinder wird in einen etwas größeren Trog gesetzt und die Oberfläche mit Glaskugeln abgedeckt, so dass ein Wegspülen der Probe während des Wasserwechsels verhindert wird. Anschließend wird der äußere Trog vorsichtig mit Wasser gefüllt, so dass die Glaskugelschicht mindestens 2 cm mit Wasser überdeckt ist.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION Säulenversuche

In Bild 2 und 3 sind ausgewählte Ergebnisse der Säulenversuche mit purem Baustoff sowie mit 50 % bzw. 80 % Quarzsandzugabe für die Parameter pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit sowie Chrom und Molybdän für LDS 1 bzw. Molybdän und Sulfat für BFA 2 dargestellt.



Mit der LDS 1 konnten alle Säulenversuche sowohl mit als auch ohne Quarzsandzugabe durchgeführt werden. Während die pH-Werte bei allen Versuchen auf einem Niveau lagen, wurden bei dem Parameter Leitfähigkeit durch die Quarzsandzugabe von 80 % etwas geringere Werte gemessen (Bild 2). Die Werte aus den Säulenversuchen mit 50 % Quarzsandzugabe liegen zwar in der Regel unter den Höchstwerten aus den Säulen mit purer LDS, aber immer noch innerhalb des Schwankungsbereichs der Dreifachuntersuchung. Bei den Parametern Chrom und Molybdän wurden insgesamt niedrige Konzentrationen gemessen, und die Werte lagen bei allen 3 Versuchsvarianten nahe beieinander.

Mit der BFA 2 konnten nur zwei der drei Säulen ohne Quarzsandzugabe bis L/S 4 perkoliert werden. Bei der „Säule 2, pur“ kam es während der dritten Fraktion zu einer Verstopfung der Säule, so dass nur L/S 1,7 erreicht wurde. Die Säulen mit 80 % Quarzsandzugabe zeigten deutlich niedrigere Werte bei den meisten hier untersuchten Parametern (Bild 3). Die Werte der puren Säulen und Säulen mit 50 % Quarzsandzugabe sind in der Regel sehr ähnlich.

Die Ergebnisse der Säulenversuche zeigten, dass bei den feinkörnigen Baustoffen, die auch ohne Quarzsandzugabe sicher zu prüfen waren (Beispiel LDS 1), nur geringe Konzentrationsunterschiede zwischen Standardsäulenverfahren und Säulenverfahren mit Quarzsandzugabe zu beobachten waren. Dagegen waren bei feinkörnigen Baustoffen die Konzentrationsunterschiede größer, wenn diese, wie hier am Beispiel der BFA 2 gezeigt, pur nicht sicher perkoliert werden konnten. Dabei wurden meistens bei einer Quarzsandzugabe von 80 % die niedrigsten Konzentrationen gemessen, während mit 50 % die Konzentrationsunterschiede zu den Säulenversuchen mit purer Probe deutlich geringer ausfielen.

Bild 2: Ergebnisse zu den Säulenversuchen mit LDS 1

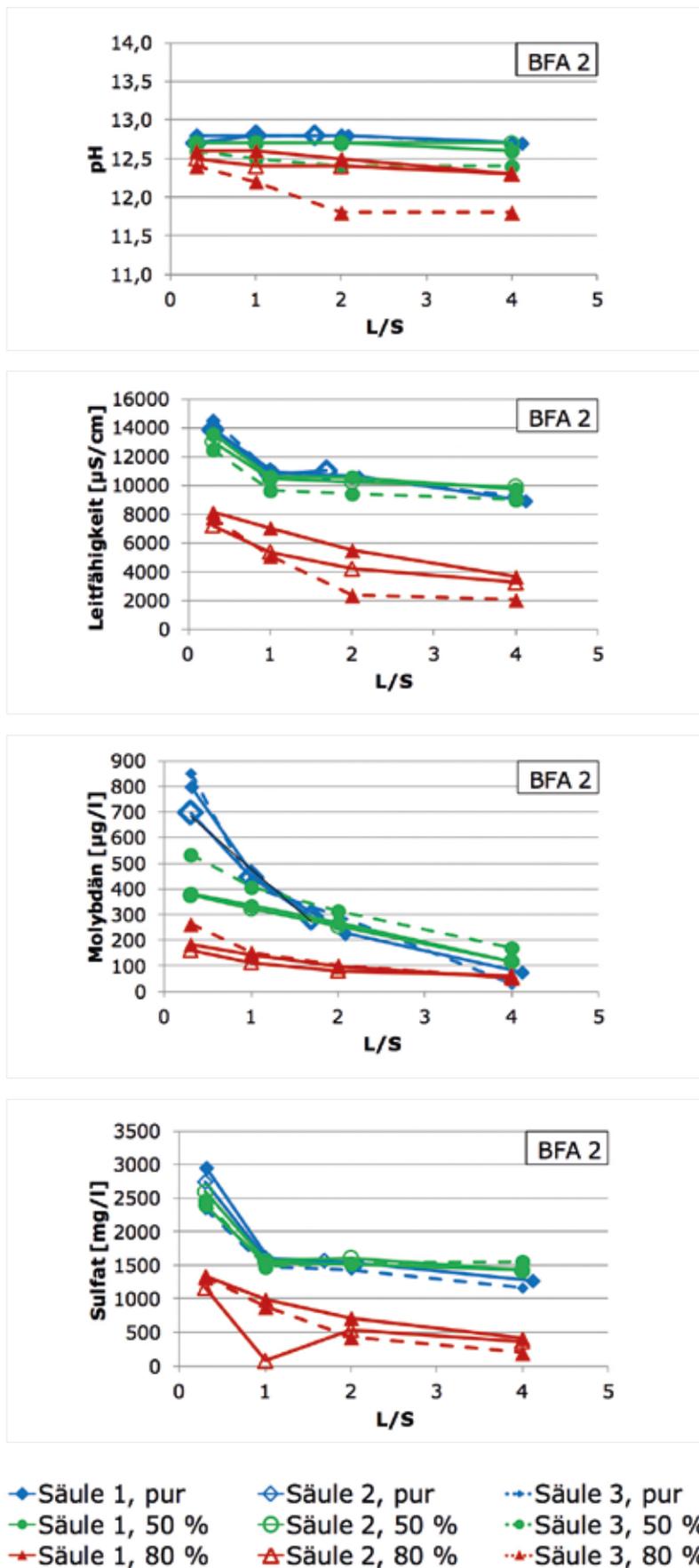


Bild 3: Ergebnisse zu den Säulenversuchen mit BFA 2

Um eine möglichst homogene Füllung mit der Proben-Sand-Mischung zu erreichen, wurden die Säulen in kleinen Einheiten befüllt. Allerdings konnte vor allem bei einer Mischung mit 80 % Quarzsand vor der Elution optisch kaum beurteilt werden, ob es während der Befüllung zu Entmischungen gekommen war. Inhomogenitäten bei der Befüllung zeigten sich bei einigen Proben erst bei angefeuchteter Probe während der Versuchsdurchführung oder durch Konzentrationsunterschiede zwischen den 3-fach-Versuchen. Durch die Verwendung einer feinen Quarzsandkörnung mit einem erweiterten Kornband (z. B. 0,1 bis 1,2 mm) könnte die Möglichkeit bestehen, die Entmischung zu minimieren. Auswirkungen auf den Einbau sowie auf die Eluatergebnisse sollten in weiteren Versuchen untersucht werden.

GLHC-VERFAHREN

In Bild 4 sind beispielhaft GLHC-Versuche mit LDS 1 bzw. BFA 1 dargestellt. Während die Versuche mit der LDS 1 sicher durchführbar waren, kam es bei der BFA 1 zu einer Volumenzunahme, wodurch der innere Glaszylinder Risse bekam und die Probe sich zudem nach oben hin ausdehnte. Da die Auslaugung gemäß der Vorschrift [8] nur über die Probenoberfläche stattfinden sollte, die bei den Versuchen mit BFA 1 stark verändert wurde, können diese Versuche eigentlich nicht ausgewertet werden. Die Ergebnisse werden dennoch aufgeführt, um die Auswirkungen der Volumenvergrößerung darstellen zu können.

Bei den Versuchen mit der LDS 1 (Bild 5) wurden mit zunehmender Versuchszeit mehr Calciumionen gelöst, was einen stetigen Anstieg des pH-Wertes, der Leitfähigkeit sowie der kumulativen flächenbezogenen Calciumfreisetzung zur Folge hatte. Dagegen wurden Parameter, die beispielsweise in der EBV für SWS geregelt werden (Cr, Mo, V, F), nur sehr wenig ausgelaugt, so dass die Konzentrationen unter oder nahe der jeweiligen Bestimmungsgrenze lagen und daher nicht gut darstellbar sind.

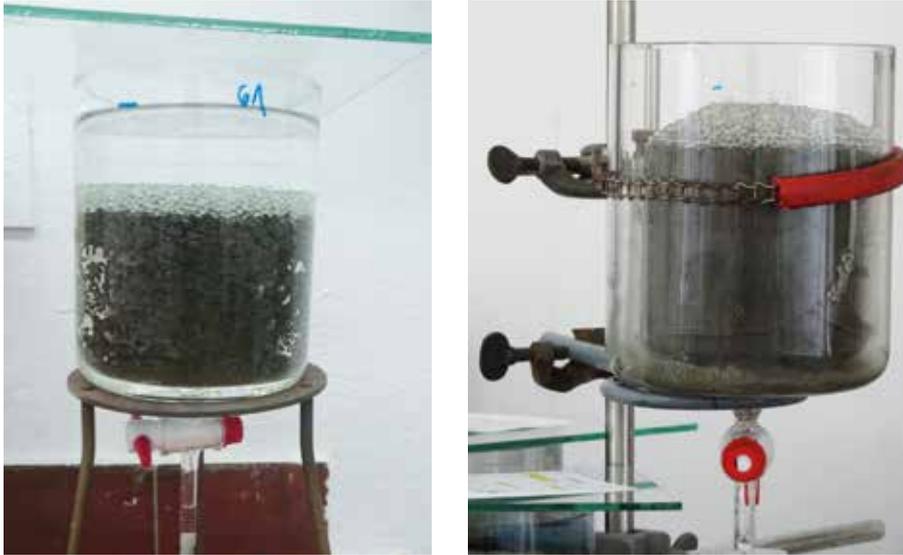


Bild 4: GLHC-Versuche mit LDS 1 (links) und BFA 1 (rechts)

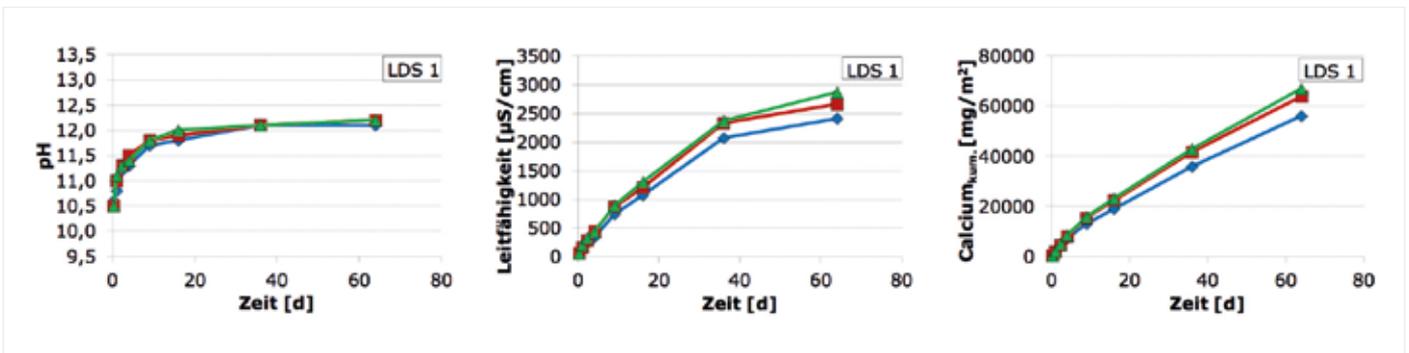


Bild 5: Eluatergebnisse zu den 3 GLHC-Versuchen mit LDS 1

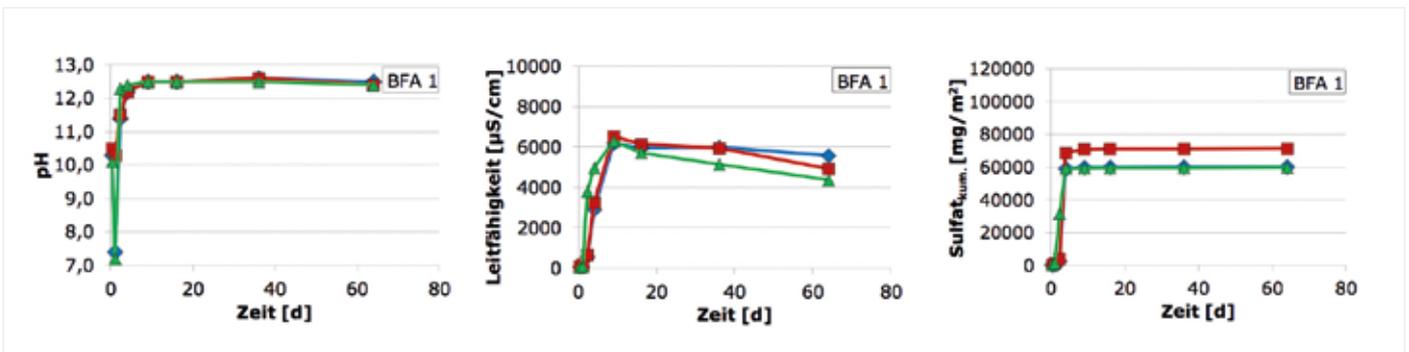


Bild 6: Eluatergebnisse zu den 3 GLHC-Versuchen mit BFA 1

Bei den Versuchen mit der BFA 1 (Bild 6) konnte nach dem zweiten Wasserwechsel eine Volumenvergrößerung beobachtet werden, die auch deutlich anhand der Eluatwerte nachvollzogen werden konnte. Sowohl die pH-Werte als auch die Leitfähigkeiten stiegen nach dem Bruch des inneren Glas-

zylinders stark an. Im besonderen Maße konnten Auswirkungen der Volumenzunahme auch bei dem Parameter Sulfat beobachtet werden. Bis zur vierten Fraktion wurde viel Sulfat gelöst, so dass die kumulierte flächenbezogene Freisetzung stark anstieg. Nachdem optisch keine weitere Volumen-

zunahme mehr festzustellen war, verringerte sich auch die Sulfat-auslaugung wieder, so dass die kumulierten Werte nur noch minimal anstiegen.

	LDS 1	LDS 2	SEKS 1	SEKS 2	BFA 1	BFA 2	SFA 1	SFA 2	GRS ^b 1	GRS ^b 2
Säule pur	↑	↑	↓	↑	↓	→	→	↑	↓	↓
Säule 50 % Sand	↑	↑	↓	↑	↑	↑	→	↑	↑	↓
Säule 80 % Sand	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
GLHC	↑	↑	↓	↑	↓	→	↑	↓	↑	↓

↑ durchführbar ↓ nicht durchführbar → nicht sicher durchführbar

Tabelle 1: Durchführbarkeit verschiedener Auslaugverfahren mit feinkörnigen Baustoffen

DURCHFÜHRBARKEIT DER ALTERNATIVVERFAHREN

In Tabelle 1 sind die mit den 10 feinkörnigen Baustoffen durchgeführten Auslaugversuche aufgelistet und bezüglich ihrer rein technischen Durchführbarkeit bewertet. Als durchführbar sind Versuche markiert, bei denen alle 3 Parallelversuche bis zum angestrebten Ende abgeschlossen werden konnten. Eine Bewertung der Analytik, die sich beispielsweise auf eine Konzentrationsveränderung bezieht, ist hier nicht miteingeflossen. Als „nicht durchführbar“ wurden Versuche bewertet, bei denen die Perkolatation bei mindestens 2 von 3 Versuchen nicht möglich war oder offensichtlich eine rein oberflächliche Auslaugung bei dem GLHC-Verfahren

durch Volumenvergrößerung der Probe nicht gegeben war. Als „nicht sicher durchführbar“ wurden die Versuche benannt, bei denen nur einer von 3 Versuchen nicht erfolgreich durchgeführt werden konnte.

Demnach konnten mit den beiden hier getesteten feinkalkreichen LDS die Säulenversuche gemäß Norm (DIN 19528) ohne Quarzsandzugabe sicher durchgeführt werden, so dass hier keine Empfehlung für ein alternatives Auslaugverfahren gegeben werden muss. Das Alternativverfahren Säulenversuch mit 80 % Quarzsandzugabe konnte mit allen feinkörnigen Baustoffen sicher durchgeführt werden, ohne dass es zu Verstopfungen oder gebrochenen

Glassäulen gekommen wäre. Dagegen ist das Säulenverfahren mit einer geringeren Quarzsandzugabe von 50 % nicht immer sicher durchführbar. Probleme gab es bei der SEKS 1, SFA 1 sowie bei dem GRS^b 2. Anhand dieser Ergebnisse könnte aus technischer Sicht pauschal nur für LDS und BFA eine Quarzsandzugabe von 50 % empfohlen werden, wobei ein Alternativverfahren für die hier getesteten LDS nicht nötig ist.

Das GLHC-Verfahren war nur für die LDS sicher durchführbar, die aber auch mit dem Standardsäulenverfahren (ohne Quarzsandzugabe) untersuchbar war. Bei allen anderen feinkörnigen Baustoffgruppen besteht die Gefahr, dass

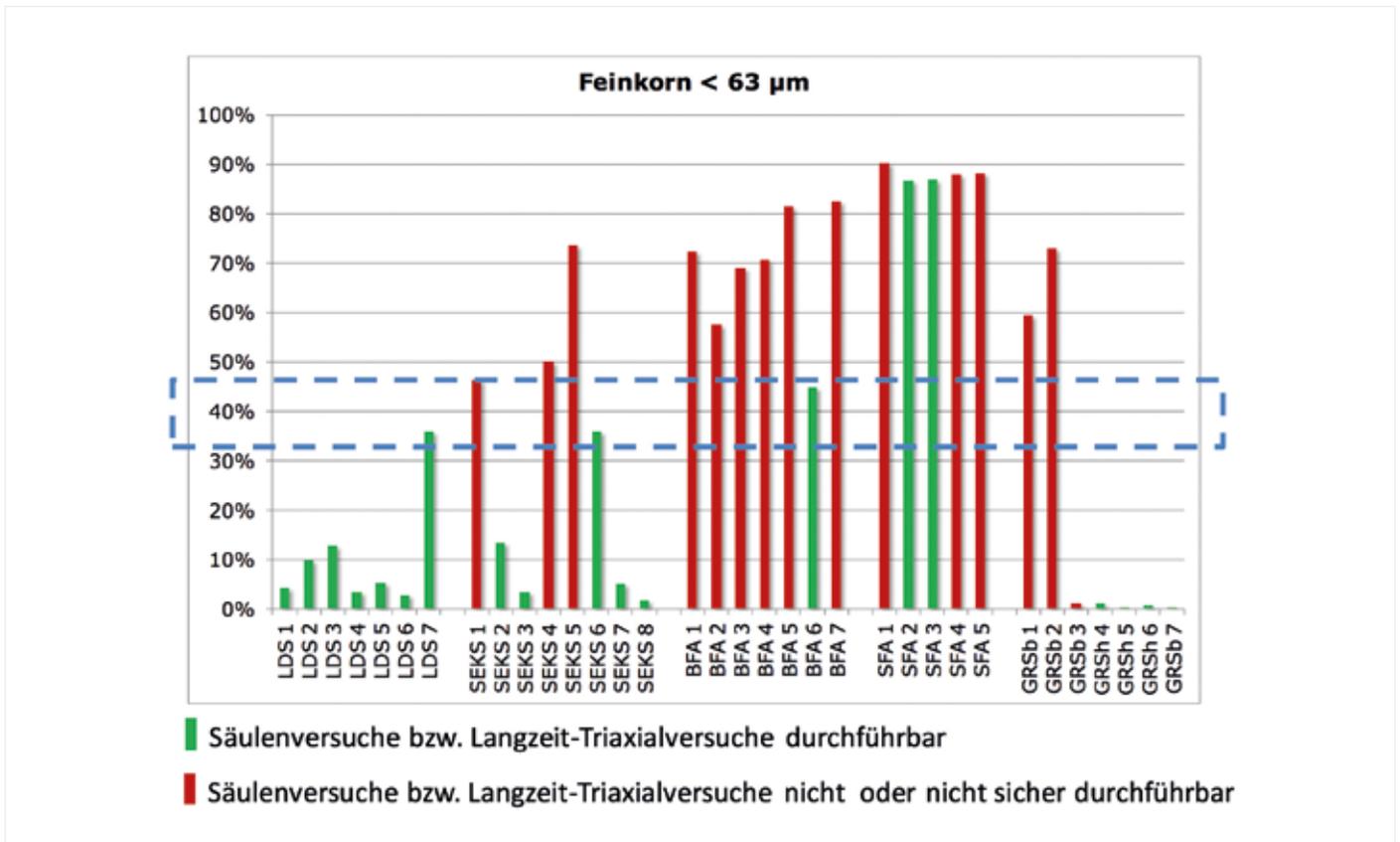


Bild 7: Durchführbarkeit von Säulenversuchen bzw. Langzeit-Triaxialversuchen in Abhängigkeit vom Feinkornanteil < 63 µm

durch Volumenvergrößerung der Versuch nicht sicher durchführbar ist.

ENTSCHEIDUNGSKRITERIUM

In den hier diskutierten Vorschriften [4, 8] werden nur grobe Hinweise auf die Untersuchung schwer perkolierbarer Stoffe gegeben. Daher wurden unterschiedliche Ansätze daraufhin geprüft, ob sie als Entscheidungskriterium für die Auswahl eines Standard- oder eines Alternativverfahrens geeignet sind. Als erste Annäherung kann eine minimale Wasserdurchlässigkeit von 10^{-8} m/s angenommen werden. Da die Bestimmung der Durchlässigkeit mindestens genauso aufwendig ist wie der Säulenversuch selbst, erscheint dieses Entscheidungskriterium nicht sinn-

voll. Eine schnell und einfach zu bestimmende Größe ist dagegen der Feinkornanteil < 63 µm, der im direkten Zusammenhang zur Durchlässigkeit des Probenmaterials steht. In Bild 7 sind die Feinkornanteile aller Proben aufgetragen. Gleichzeitig erfolgte eine Bewertung, ob die Säulenversuche oder Langzeit-Triaxialversuche durchführbar oder nicht bzw. nicht sicher durchführbar waren. Als nicht oder nicht sicher durchführbar wurden Versuche dann bewertet, wenn die Säulen verstopften bzw. zerbrachen oder wenn in den Langzeit-Triaxialversuchen die Durchlässigkeit stark abnahm. Für die Triaxialversuche wurden L/S-Verhältnisse von L/S = 10 : 1 angestrebt, die in einem Zeitrahmen erreicht werden sollten, der einem möglichen

Säulenversuch bis zu dem entsprechenden L/S-Verhältnis entsprach (ca. 200 h).

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass die Quantifizierung des feinkörnigen Anteils < 63 µm die einfachste und wirkungsvollste Methode ist, um eine Entscheidung für die Auswahl eines geeigneten Verfahrens zu treffen. Für freikalkreiche LDS, SEKS und BFA sollte der Anteil < 63 µm bei maximal 45 % liegen. Unabhängig von der Körnung sollte bentonitgebundener Gießereirestsand (GRS^b) ebenso wie SFA immer mit einem Alternativverfahren untersucht werden. Harzgebundene GRS (GRS^h) verhielten sich dagegen unproblematisch in den Perkolationsssäulen.

FAZIT UND AUSBLICK

Zusammenfassend betrachtet wurde das Ziel, eine Datenbasis bezüglich alternativer Auslaugverfahren für schwer perkolierbare Baustoffe zu schaffen, erreicht. Mit dem Parameter „feinkörniger Anteil“ wurde ein Entscheidungskriterium gefunden, um schnell ermitteln zu können, ob eine Probe mit einem Standard- oder einem Alternativverfahren zu untersuchen ist. Das Säulenverfahren sollte in weiteren Versuchen dahingehend verbessert werden, dass ein homogener Einbau eines Proben-Sand-Gemischs möglich ist. Weiterhin sollten Säulenversuche mit unterschiedlichen Quarzsandzugaben (zwischen 50 und 80 %) durchgeführt werden, um eine optimale Mischung zu finden, die auf der einen Seite genügend durchlässig ist, auf der anderen Seite aber nicht zu veränderten Konzentrationen in den Eluaten führt.

Sowohl die Säulenversuche mit Quarzsandzugabe als auch die GLHC-Versuche lieferten nicht immer zufriedenstellende Ergebnisse, so dass weiterer Forschungsbedarf besteht. Bei den Säulenversuchen mit 50 % Quarzsandzugabe konnten einige Proben nicht untersucht werden. Mit 80 % Zugabe wurden zum Teil die Konzentrationen stärker beeinflusst, so dass eine optimale Quarzsandmenge in einem Bereich zwischen diesen Werten ermittelt werden sollte. Bei einigen Proben kam es trotz sorgfältigen Einbaus zu Entmischungen, was eventuell über eine feinere Quarzsandkörnung minimiert werden könnte. Weitere Säulenversuche sollten diesen Sachverhalt anhand unterschiedlicher Quarzsandkörnungen klären.

Die Versuchszeiten werden durch die Quarzsandzugabe stark verkürzt, so dass die Versuche zum Teil bereits nach einem Viertel der ursprünglichen Zeit abgeschlossen werden konnten. Auch dies könnte einen entscheidenden Einfluss auf die Eluatkonzentrationen haben und sollte in einem anschließenden Vorhaben untersucht werden.

DANKSAGUNG

Das IGF-Vorhaben Nr. 18938 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 aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. <<<

LITERATUR

- [1] Arlt, K. J.: Einsatzmöglichkeiten von eisenhüttenmännischen Nebenprodukten für die Abdichtung von Monodeponien am Beispiel der Halde der Dillinger Hütte. In: Oberflächenabdichtungen von Deponien und Altlasten '99. Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis, Erich Schmidt Verlag, Berlin 1999
- [2] Drissen, P.; Mudersbach, D.: Entwicklung von Baustoffen aus Edeltahlschlacken für Flächensanierung und Deponiebau; Report des FEhS - Institut für Baustoff-Forschung e.V., 19 (2012), Nr. 1, S. 1-6
- [3] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen (Hrsg.): Technische Lieferbedingungen für Böden und Baustoffe im Erdbau des Straßenbaus – TL BuB E-StB 09, 2009
- [4] DIN 19528: 2009-01: Elution von Feststoffen – Perkulationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen
- [5] Susset, B.; Maier, U.: Weiterentwicklung von Kriterien zur Beurteilung des schadlosen und ordnungsgemäßen Einsatzes mineralischer Ersatzbaustoffe und Prüfung alternativer Wertevorschläge – Zwischenbericht, Januar 2011; Universität Tübingen, im Auftrag des BMU
- [6] Verordnung zur Einführung einer Ersatzbaustoffverordnung, zur Neufassung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung und zur Änderung der Deponieverordnung und der Gewerbeabfallverordnung. Bundesrats-Drucksache 566/17
- [7] DIN 19529: 2015-12: Elution von Feststoffen – Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen mit einem Wasser-Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg
- [8] CEN/TS 16637-2:2014: Construction products – Assessment of release of dangerous substances – Part 2: Horizontal dynamic surface leaching test
- [9] Lin, X.; Linnemann, V.; Vollpracht, A.: Vergleichbarkeit der Auslaugraten von Materialien mit und ohne Sandmischung nach dem Säulenverfahren (DIN 19528). Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen. Straßenbau (2017), Heft S 110

LEISTUNGSFÄHIGE DÜNGEKALKE AUS HOCHOFEN- UND STAHLWERKSCHLACKEN ZUR BODENVERBESSERUNG UND ERTRAGSSICHERUNG IN DER LANDWIRTSCHAFT

Dr. agr. M. Rex, Dr. agr. U. Pihl

EINLEITUNG

Zur Sicherung eines optimalen Bodenzustands und zur Erhaltung der Bodenfruchtbarkeit ist die regelmäßige Kalkung unerlässlich. Dem Landwirt stehen dazu eine Reihe unterschiedlicher Kalktypen zur Verfügung. Im Düngemittelgesetz und in der Düngemittelverordnung (DüMV) sind Mindestvoraussetzungen für das Inverkehrbringen von Düngekalken festgelegt. Dabei wird zwischen verschiedenen Kalktypen unterschieden. In der Typenliste der DüMV werden 6 Typen aufgeführt: Kohlensaurer Kalk, Branntkalk, Mischkalk, Hüttenkalk und Konverterkalk sowie Kalkdünger, die in Anlage 1, Tabelle 6, Abschnitt 6.4 gesondert beschrieben werden. Unter diesem letzten Typ gruppieren sich zurzeit 23 Kalkdünger, die bei verschiedensten Prozessen als Nebenprodukte anfallen. Der bekannteste Vertreter dieser Gruppe ist der „Kalkdünger aus der Verarbeitung von Zuckerrüben (Carbokalk)“.

ANFORDERUNGEN AN DÜNGEKALKE

Alle diese Kalktypen müssen laut DüMV bestimmte Kriterien erfüllen, damit ihre Wirksamkeit gewährleistet ist. Diese müssen auf dem Warenbegleitschein der in

Verkehr gebrachten Ware deklariert werden und damit für den Kunden ersichtlich sein. Die DüMV schreibt vor, wie hoch der Mindestgehalt an basisch wirksamen Calcium- und Magnesiumverbindungen sein muss. Ferner ist die Art der Herstellung festgelegt. Für die Umsetzungsgeschwindigkeit von Kalken ist unter anderem die Feinheit der Kalke von Bedeutung, weshalb bei den meisten Kalktypen auch ein Mindestsiebdurchgang oder eine Mindestreaktivität gewährleistet sein muss. So entsteht Konverterkalk durch Eigenzerfall von nicht raumbeständigen Konverterschlacken und nachfolgender Absiebung auf die gesetzlich vorgeschriebene Kornobergröße. Bei einer sekundärmetallurgischen Behandlung des Stahls in sogenannte Pfannen mit dem Zusatz von Kalk fällt eine kalksilikatische Pfannenschlacke an, die ebenfalls nicht raumbeständig ist und zu Konverterkalk aufbereitet wird. Die aus dem Hochofenprozess stammende Schlacke liefert den ebenfalls als Düngekalk zugelassenen Hüttenkalk.

REAKTIVITÄT VON DÜNGEKALKEN

Die Reaktivität eines Düngekalks hängt ab von dessen mineralogischer Zusammensetzung und der

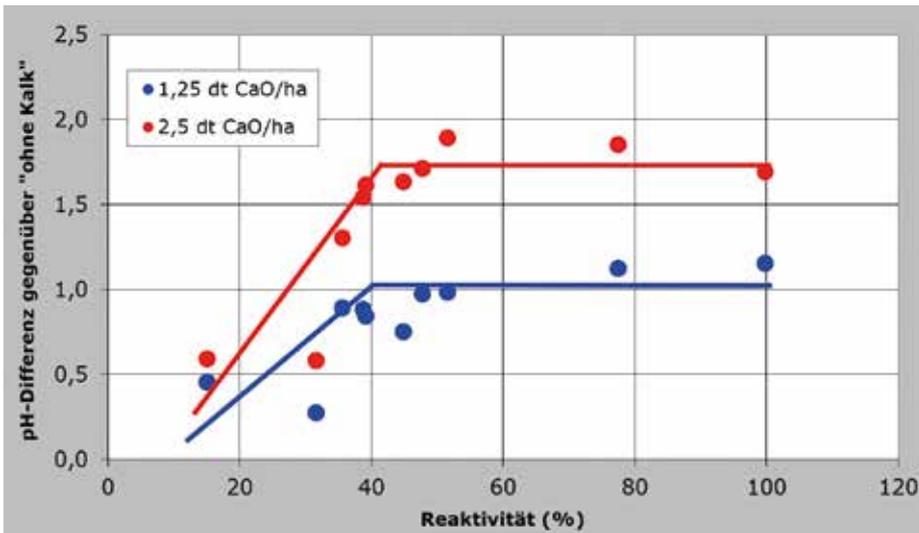


Bild 1: Beziehung zwischen der Reaktivität von Kalken und deren Kalkwirkung im Boden (120 Tage nach Kalkdüngung)

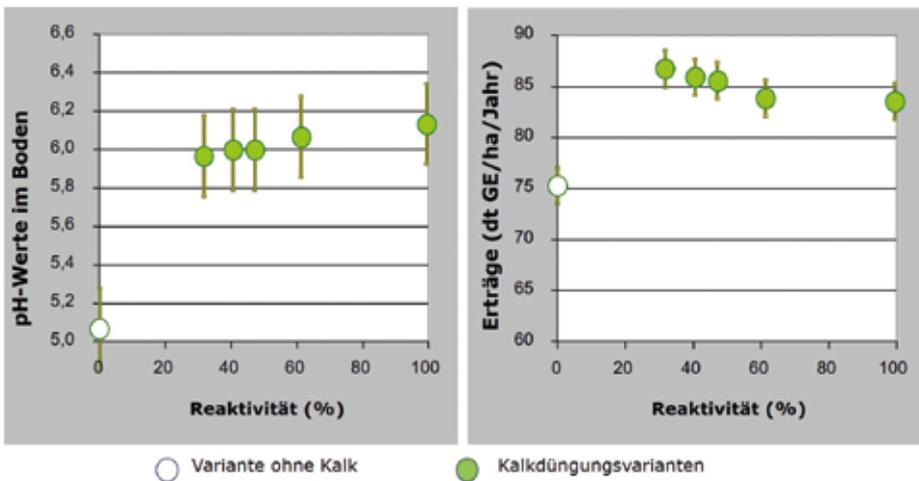


Bild 2: Beziehung zwischen der Reaktivität von Kalken und deren Wirkung auf den pH-Wert des Bodens und die Erträge im 7-jährigen Feldversuch Weilburg

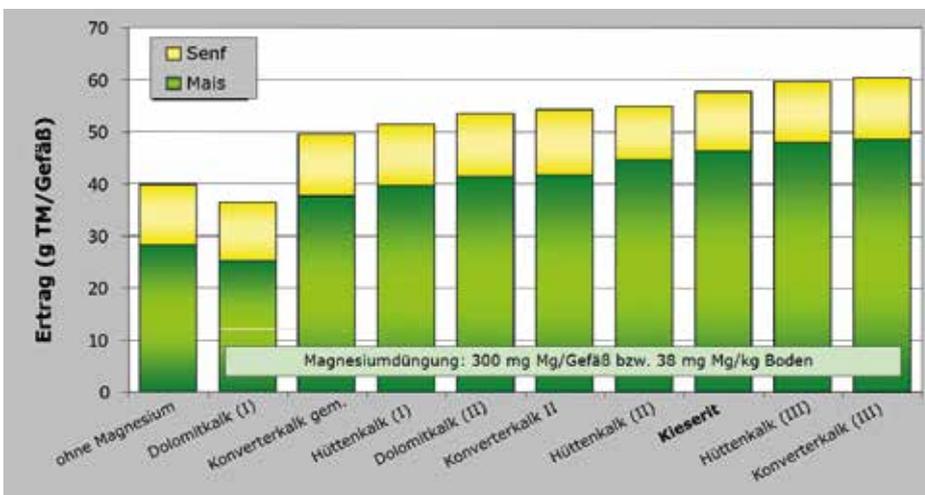


Bild 3: Vergleich der Düngewirkung verschiedener magnesiumhaltiger Kalkdünger mit einem wasserlöslichen Magnesiumdünger (Kieserit)

Feinheit. Sie wurde für Kohlensäure Kalke als Labormethode in Ergänzung zum Mindestsiebdurchgang eingeführt, um die bis 1987 übliche Unterteilung in Kreide, weiche und harte Gesteine abzulösen, und zur Abgrenzung von besonders reaktionsträgen Kalken.

Die Bestimmung der Reaktivität erfolgt als Labormethode, in der die Auflösung der basisch wirksamen Bestandteile in verdünnter Salzsäure innerhalb von 10 Minuten gemessen wird. Die in diesem Zeitraum gelöste Menge an neutralisierter Salzsäure wird in die entsprechende Kalkmenge umgerechnet und in Prozent angegeben.

Auch für Konverterkalke wurde ein Mindestumsatz eingeführt, der in der DüMV als „Löslichkeit von Calcium und Magnesium bewertet nach Umsetzung in verdünnter Salzsäure“ bezeichnet wird, prinzipiell aber nach der gleichen Methodik wie die Reaktivität bestimmt wird. Die Einführung dieses Parameters diente hier lediglich zur Abgrenzung reaktionsträger Schlacken, die nicht als Düngemittel geeignet sind.

Für zahlreiche zugelassene Düngelalke wird eine Mindestreaktivität von 30 % vorgeschrieben, für Kohlensäure Magnesiumkalke mit mehr als 25 % $MgCO_3$ eine Mindestreaktivität von 10 %. Für Konverterkalke gilt analog eine Löslichkeit von mindestens 30 %.

Gelegentlich wird die Reaktivität als das wesentliche Merkmal für die Wirksamkeit und den Wert eines Düngelalks herangezogen. Dies ist jedoch zu einseitig betrachtet und führt zu einer falschen Bewertung, denn die im Labor bestimmte Re-

aktivität steht nicht immer in Beziehung zur Wirkung des Kalks im Boden.

Untersuchungen der Wirkung von Düngekalken unterschiedlicher Reaktivität auf den Boden zeigen, dass oberhalb von ca. 40 % Reaktivität keine signifikanten Unterschiede in der pH-Wirkung der Kalken mehr bestehen (Bild 1).

Auch im langjährigen Feldversuch zeigten sich keine wesentlichen Unterschiede in der Wirkung von Kalken unterschiedlicher Reaktivität über 30 % auf die pH-Werte des Bodens. Auf einem Lehmboden bei Weilburg (Bodenart: stark toniger Schluff) wurden 5 verschiedene Kalken mit jährlicher Düngung über 7 Jahre eingesetzt, deren Reaktivitäten zwischen 32 % und 99 % lagen. Dennoch wiesen die mittleren pH-Werte der letzten Versuchsjahre keine signifikanten Unterschiede auf. Demgegenüber zeigten die Erträge zwischen den Kalkformen hochsignifikante Unterschiede, die jedoch nicht mit der Reaktivität der Kalken konform gingen (Bild 2).

Zur Beurteilung der Leistung von Düngekalken, die die gesetzlich geforderte Mindestreaktivität erfüllen, sind daher in erster Linie die Kalkform und deren Gehalt an basisch wirksamen Bestandteilen, in der Deklaration ersichtlich als Neutralisationswert (NW), nicht jedoch deren Reaktivität maßgebend.

DIE WIRKUNG VON MAGNESIUM

Zahlreiche Kohlensäure und silikatische Kalkformen enthalten Magnesium in basisch wirksamen Verbindungen. Der DüMV entsprechend wird der gesamte Kalkge-

halt als Summe aus CaO und MgO angegeben. Wegen des geringeren Atomgewichts des Magnesiums im Vergleich zum Calcium entspricht 1 kg MgO der Kalkwirkung von 1,4 kg CaO. Je höher der Magnesiumgehalt eines Düngekalks ist, umso mehr übersteigt die tatsächliche basische Wirksamkeit oder der Neutralisationswert die Summe der Gehalte an CaO und MgO, die laut DüMV anzugeben sind. Bei der chemischen Bestimmung des Neutralisationswertes wird dies jedoch berücksichtigt. Somit ist der Neutralisationswert der geeignetste Maßstab für den Vergleich der Neutralisationsleistungen der verschiedenen Düngekalke.

Das Magnesium erfüllt in Düngekalken zwei Funktionen: zum einen die Neutralisierung von Bodensäuren und zum anderen die Wirkung als wichtiger Pflanzennährstoff. Magnesiumhaltige Kalken eignen sich daher besonders gut zur Auf- und Erhaltungskalkung kalkbedürftiger Böden und gleichzeitig zur Anhebung bzw. Erhaltung des Magnesiumstatus im Boden. So werden dem Boden mit einer Erhaltungskalkung von 3 t/ha/drei Jahre Konverterkalk 43 feucht-körnig pro Jahr 50 kg MgO je Hektar zugeführt. Das entspricht weitgehend der Magnesiumabfuhr durch Ernteprodukte und Auswaschungsverluste je Jahr und Hektar. Eine Anreicherung von Magnesium im Boden findet im Rahmen einer Erhaltungskalkung mit Konverterkalk somit nicht statt.

Die Wirksamkeit des Magnesiumanteils in den silikatischen Kalken ist aufgrund des thermischen Aufschlusses im Entstehungsprozess und der silikatischen Bindungsform voll gegeben und ver-

gleichbar ertragswirksam wie ein wasserlöslicher Magnesiumdünger (Bild 3).

Auf Böden, die sehr hoch oder sogar extrem hoch mit Magnesium versorgt sind, tritt bei einer Kalkung mit magnesiumhaltigen Kohlensäuren Kalken oder Konverterkalken die Wirkung des Magnesiums als Pflanzennährstoff in den Hintergrund. Die basische Wirkung des Magnesiums bleibt aber voll erhalten!

Die mögliche Sorge negativer Auswirkungen bei der Düngung magnesiumhaltiger Kalken ist selbst auf solchen bereits extrem hoch mit Magnesium versorgten Böden – wie Standorte mit naturgemäß hohen Magnesiumgehalten zeigen – unbegründet. Kalkungsmaßnahmen mit magnesiumhaltigen Kalken bleiben auch auf hoch mit Magnesium versorgten Böden ökonomisch sinnvoll, sofern CaO und MgO finanziell gleich bewertet werden können, wie das etwa beim Konverterkalk der Fall ist. Hier hat das Magnesium (MgO) den gleichen monetären Wert wie das Calcium (CaO), und das, obwohl die basische Wirksamkeit des Magnesiums sogar höher zu bewerten ist als die des Calciums (x 1,4).

	Gesamt- % SiO ₂	CAL-löslich ¹⁾ % SiO ₂	H ₂ O-löslich ²⁾ % SiO ₂	Anteil am Gesamt-SiO ₂	
				CAL-löslich	H ₂ O-löslich
Gesteinsmehle	34 ± 11	1,1 ± 1,5	0,4 ± 0,2	4 ± 5	1 ± 1
Hüttenkalke	33 ± 3	21,1 ± 12,6	0,9 ± 0,2	63 ± 33	3 ± 4
Konverterkalke	14 ± 5	9,5 ± 4,7	5,2 ± 1,4	68 ± 11	41 ± 11

1) Einwaage/Lösungsverhältnis: 36 mg/500 ml CAL-Lösung
2) Einwaage/Lösungsverhältnis: 144 mg/500 ml Wasser (14 Tage Inkubation)

Tabelle 1: Gesamtgehalte und lösliche Gehalte von Kieselsäure in Düngekalken und Gesteinsmehlen

WICHTIGE NEBENBESTANDTEILE IN DÜNGEKALKEN AUS EISENHÜTTENSCHLACKEN

Daneben enthalten Kalke aus Eisenhüttenschlacken weitere nützliche Elemente oder für die pflanzliche Ernährung essenzielle Spurennährstoffe. So enthält Konverterkalk etwa 10 % Kieselsäure und Nährelemente wie z. B. Mangan, Kupfer und Zink. Entscheidend für die Wirksamkeit dieser Elemente sind deren Bindungsform im Düngemittel und der Zustand des Bodens. Durch die Schmelztemperatur im Hochofen bzw. Konverter sind die Nähr- und Nutzstoffe der kiesel-sauren Kalke zu einem großen Anteil aufgeschlossen und wirksam.

LÖSLICHKEIT DER KIESELSÄURE

Auch bei der Kieselsäure verschiedener kiesel-säurehaltiger Düngemittel gibt es erhebliche Unterschiede in deren Verfügbarkeit. Der Gesamtgehalt an Kieselsäure (SiO₂) im Düngemittel sagt nichts aus über deren Wirksamkeit. Wichtig ist die Löslichkeit. So ist Kieselsäure, die als Quarzsand vorliegt, im Boden praktisch unlöslich.

Die überwiegende Bindungsform der Kieselsäure im Konverterkalk ist dagegen Dicalciumsilikat. Löslich-

keitsuntersuchungen an silikatischen Düngekalken und siliziumreichen Bodenhilfsstoffen zeigten, dass die Kieselsäure im Konverterkalk eine gute Löslichkeit sowohl in CAL-Lösung (Calcium-Acetat-Laktat-Lösung) als auch in Wasser aufweist, während die SiO₂-Löslichkeit von Gesteinsmehlen demgegenüber nur gering ist (Tabelle 1). Die CAL-Lösung wird bei der Bodenuntersuchung auf pflanzenverfügbares Phosphat und Kalium eingesetzt.

Die Löslichkeit der Kieselsäure aus Konverterkalken spiegelt sich auch in der besseren Silizium-Aufnahme durch die Pflanzen entsprechender Vergleichsuntersuchungen im Gefäßversuch wider (Bild 4).

Untersuchungen des Bodens zahlreicher Kalkdüngungs-Feldversuche belegen, dass durch die silikatischen Kalke der Gehalt an wasserlöslicher Kieselsäure bei gleicher Wirkung auf den pH-Wert des Bodens (Tabelle 2) erhöht wird.

Aufgrund der höheren Löslichkeit des Siliziums in Konverterkalken werden mit Hüttenkalk vergleichbare Wirkungen auf die Silikatgehalte in Pflanzen und Böden erzielt, obgleich die Gesamt-Siliziumgehalte im

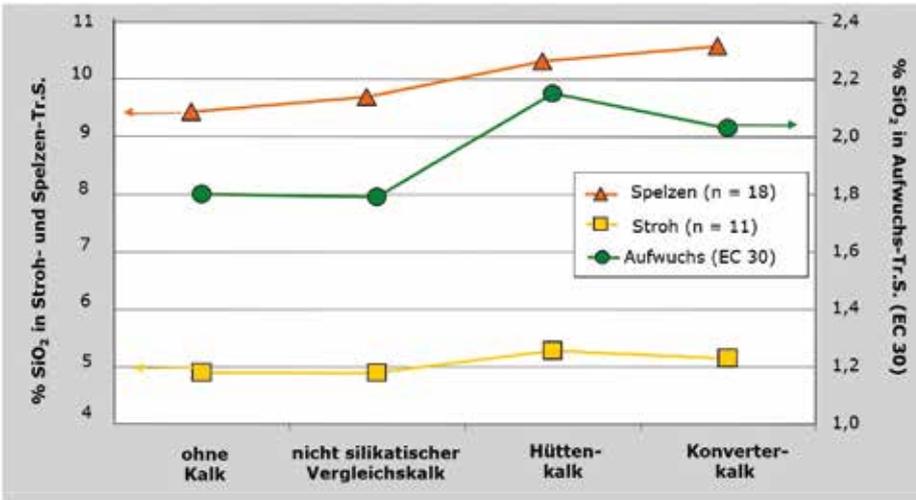


Bild 4: Kieselsäuregehalte in Sommerweizen – Ergebnisse aus Gefäßversuchen

Standorte	Versuchsjahre	ohne Kalk	nicht-silikatischer Vergleichskalk	Hüttenkalk	Konverterkalk
Wasserlösliche Kieselsäure im Boden (mg SiO ₂ /l)					
24	56	8,2	8,7	11,3	10,3
pH-Werte im Boden (pH-CaCl ₂)					
24	56	5,72	6,43	6,31	6,39

Tabelle 2: Wasserlösliche Silikatgehalte in Böden von Feldversuchen mit silikatischen und nicht silikatischen Düngekalken

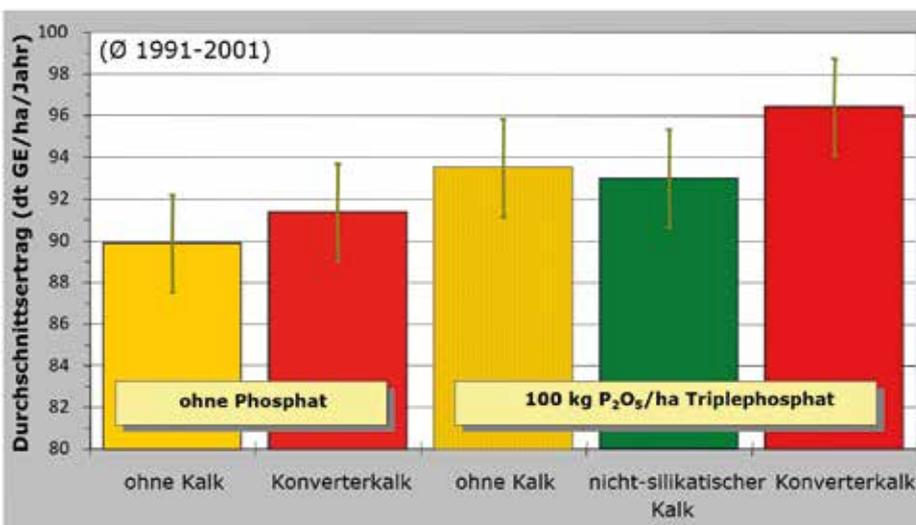


Bild 5: Einfluss der Kalkung mit Konverterkalk auf die Wirkung der Phosphatdüngung in den Versuchen Rosengarten und Dierstorf

Konverterkalk nur rund die Hälfte bis ein Drittel der SiO₂-Gehalte im Hüttenkalk betragen.

Die lösliche Kieselsäure im Boden erhöht dessen Strukturstabilität und verbessert die Wasserinfiltration und den Lufthaushalt, wodurch eine frühere Befahrbarkeit der Böden erreicht wird. Gleichzeitig vermindert das lösliche Silikat im Boden die Alterung von Bodenphosphaten und die Festlegung frisch gedüngter Phosphate. So kam in zwei Kalk- und Phosphat-Düngungsversuchen auf verschiedenen Standorten die Düngung von Triplephosphat nur in Kombination mit dem silikatischen Konverterkalk feucht-körnig zur Wirkung. Die P-Düngung zusammen mit dem nicht silikatischen Vergleichskalk erbrachte dagegen keine Ertragsverbesserung gegenüber der Konverterkalk-Düngung ohne Phosphat (Bild 5).

Darüber hinaus erhöht die von der Pflanze aufgenommene Kieselsäure ihre Resistenz gegenüber Pflanzenkrankheiten und Schädlingsbefall. Die Halmstabilität des Getreides wird erhöht und die unproduktive Transpiration vermindert.

POSITIVE ERTRAGSWIRKUNG

Die positive Ertragswirkung der Konverterkalke konnte in zahlreichen Versuchen (100 Versuchsernten insgesamt) von 14 Versuchstandorten in Deutschland mit allen relevanten Acker- und Futterbaukulturen belegt werden. Im Vergleich zu den ungekalkten Varianten konnten stets – zum Teil deutliche – Mehrerträge erreicht werden. Hierbei zeigten sich die silikatischen Kalke den nicht silikatischen Kalken aufgrund ihrer zu-

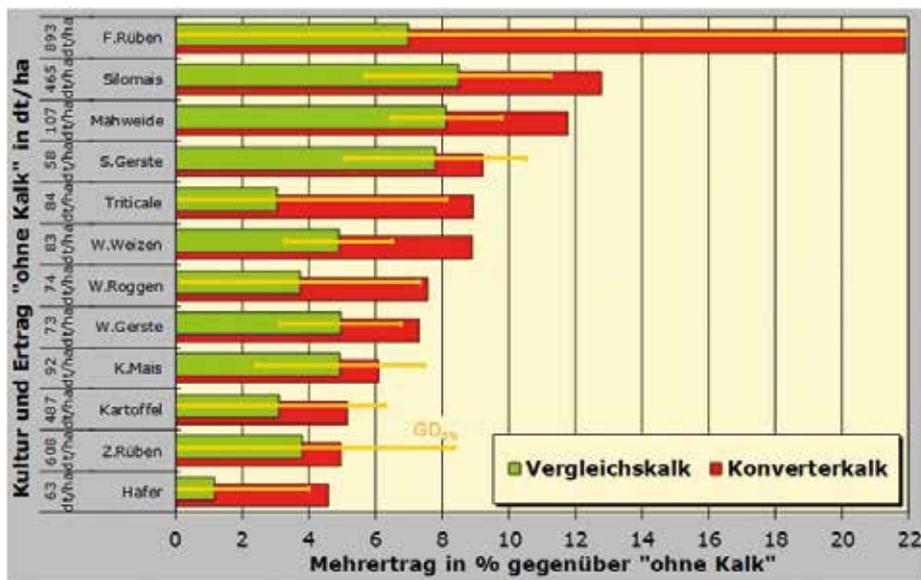


Bild 6: Wirkung unterschiedlicher Kalkdüngerformen auf die Erträge verschiedener Ackerbaukulturen

sätzlichen positiven Eigenschaften in den erzielbaren Mehrerträgen oftmals überlegen (Bild 6).

ZUSAMMENFASSUNG

Die Leistungsfähigkeit der Kalkdünger aus Hochofen- und Stahlwerksschlacken zeigt sich – insbesondere im Vergleich zu nicht silikatischen Kalkdüngern – neben der reinen Kalkwirkung zusätzlich in weiteren interessanten Aspekten. Als einzige Düngelkalle enthalten sie den Kalkanteil in kiesel-saurer Form und wirken so in einzigartiger Weise. Die hohen Anteile an freier, reaktiver Kieselsäure haben eine zusätzliche positive Wirkung auf die Bodenstruktur und die Aufnahme von Pflanzen-nährstoffen wie etwa Phosphat. Durch die vermehrte Aufnahme und Einlagerung in Pflanzen haben die kiesel-sauren Kalke einen positiven Einfluss auf die Pflanzenge-sundheit bzw. die Robustheit gegenüber pilzlichen und tierischen Schädlingen. Die neben den Hauptnährstoffen, wie Calcium

und Magnesium, enthaltenen Spu-renelemente, wie Mangan, Kupfer und Zink, tragen ergänzend zur essenziellen Versorgung der Pflan-zen mit den notwendigen Nährele-menten bei.

Mit den Kalkdüngern aus Eisenhüt-tenschlacken stehen dem Landwirt leistungsfähige Düngelkalle zur Verfügung, die nutzbringend zur Verbesserung und Erhaltung der Bodenfruchtbarkeit und zur Siche-rung hoher Pflanzenerträge und -qualitäten eingesetzt werden können. <<<

REACH-REGISTRIERUNG VON EISENHÜTTENSCHLACKEN – AKTUELLER STAND

Dr. rer. nat. A. Sokol, Dr.-Ing. R. Bialucha

Im Jahr 2010 wurden die Eisenhüttenschlacken bei der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) fristgerecht und erfolgreich als UVCB (Unknown or Variable Composition or Biological compound)-Stoffe registriert [1]. Die Registrierung erfolgte über das gemeinsame REACH-Eisenhüttenschlacken Konsortium (RFSC) unter der Führung des FEhS-Instituts als Konsortiummanager. Das RFSC fasst 155 stahl- und schlackenproduzierende Firmen sowie Aufbereitungsunternehmen zusammen und repräsentiert damit etwa 97 % der EU-27-Rohstahlproduktion.

Da die chemische Zusammensetzung der Eisenhüttenschlacken als UVCB-Stoffe – im Gegensatz zu „Stoffen mit definierter quantitativer und qualitativer Zusammensetzung“ – sehr variabel ist und Schwankungen unterliegen kann, ist die Angabe von typischen Spannweiten in der Zusammensetzung (Minimal- und Maximalwerte) aller in Europa produzierten Schlacken sehr schwierig. Aufgrund dieser Variabilität können UVCB-Stoffe in der Regel durch zusätzliche Parameter definiert werden, wie beispielsweise durch den Herstell-

lungsprozess. Darauf basierend wurden vom Working Committee des RFSC fünf Schlackenfamilien definiert (Tabelle 1). Diese wurden hauptsächlich über den Herstellungsprozess und die Mineralogie definiert. Als zusätzliche Information für die Mitglieder dienten ternäre Zusammensetzungsdiagramme, in denen die Bereiche für die Hauptparameter der in Europa hergestellten Schlacken eingetragen wurden (Bild 1). Auf die Angabe von allgemeinen Analysedaten und Spannweiten wurde zum Zeitpunkt der Registrierung bewusst verzichtet.

Mit ausgewählten typischen Schlacken aus jeder Schlackenfamilie wurden im Rahmen des Registrierungsprozesses zahlreiche Untersuchungen auf Toxizität bzw. Ökotoxizität durchgeführt. Nach Abschluss der Untersuchungen sowie nach Auswertung vorhandener Literatur konnten die Eisenhüttenschlacken als „nicht gefährlich“ eingestuft werden. Jeder in Tabelle 1 angegebenen Schlackenfamilie ist ein Lead-Registrant (federführender Registrant) zugeordnet, der jeweils das erste „Registrierungsdossier“ einreichte und so für die

Nr.	Abkürzung	EINECS Name	Deutsche Bezeichnung	EINECS-Nr. CAS-Nr.
1	GBS	Slag, ferrous metal, blast furnace (granulated)	Hüttensand	266-002-0 65996-69-2
	ABS	Slag, ferrous metal, blast furnace (air-cooled)	Hochofenstückschlacke	266-002-0 65996-69-2
2	BOS	Slag, steelmaking, converter	Konverterschlacke, LD-Schlacke	294-409-3 91722-09-7
3	EAF C	Slag, steelmaking, elec. furnace (carbon steel production)	EOS – Elektroofenschlacke (aus Qualitäts- und Massenstahlerzeugung)	932-275-6*
4	EAF S	Slag, steelmaking, elec. furnace (stainless/high alloy steel production)	Edelstahlschlacke – EDS (aus der Produktion von hochlegierten und nicht rostenden Stählen)	932-476-9*
5	SMS	Slag, steelmaking	Stahlwerksschlacke (i. W. sekundärmetallurgische Schlacken)	266-004-1 65996-71-6

* Die ursprünglich unter einheitlichen EINECS- und CAS-Nummern geführten Elektroofenschlacken wurden während der Registrierung in Elektroofenschlacken aus der Massen- und Qualitätsstahlerzeugung (EAF C) und Elektroofenschlacken aus der Edlestahlerzeugung (EAF S) geteilt. Von der ECHA wurden neue, unterschiedliche EINECS-Nummern zugeteilt; CAS-Nummern gibt es für diese beiden neuen Schlackenfamilien nicht mehr.

Tabelle 1: Registrierte Eisenhüttenschlacken

nachfolgenden Mitregistranten alle relevanten Daten (Definition, Verwendung, Studienzusammenfassungen und Studienergebnisse, Stoffsicherheitsbericht [CSR]) an die ECHA übermittelt hat.

Bereits bei Einreichung der Registrierungsunterlagen im Jahr 2010 wurde der ECHA mitgeteilt, dass weitere Versuche (In-vitro- und In-vivo-Tests) bezüglich der Auswirkungen der Inhalation feinstkörniger Bestandteile durchzuführen sind. Diese Versuche wurden inzwischen abgeschlossen und haben gezeigt, dass – abgesehen von generellen Effekten feinst-, lungengängiger Partikel (Stäube) – keine negativen Effekte von den

Inhaltsstoffen der untersuchten Materialien ausgehen. Dabei waren die Ergebnisse von Eisenhüttenschlacken vergleichbar mit denen von Naturgesteinen.

Die REACH-Verordnung unterliegt einer kontinuierlichen Anpassung, wobei sich regelmäßig die Anforderungen ändern. Insbesondere die von der ECHA zur Verfügung gestellte Softwareanwendung (IUCLID), über die die Dossiers an die ECHA übermittelt werden müssen, erscheint regelmäßig in neuer Version. Somit waren seit der erstmaligen Einreichung der Dossiers im Jahr 2010 zahlreiche Updates notwendig, die sich als teilweise sehr zeitaufwendig herausgestellt

haben. Daneben muss auch der Chemical Safety Report (CSR) regelmäßig überarbeitet werden. Insbesondere wird nun von der ECHA gefordert, dass – entgegen der ursprünglichen Vorgehensweise des RFSC – auch für UVCB-Stoffe die Angabe von Spannweiten der Feststoffgehalte zwingend erforderlich ist. Darüber hinaus hat die ECHA Ende 2016 festgestellt, dass unter der gleichen Registrierungsnummer, unter der das RFSC die „Steelmaking slag“ (SMS) registriert hat, auch Schlacken aus anderen Industriezweigen registriert worden sind. Um zukünftig solche unerlaubten Vorgänge zu verhindern, war die Änderung und Präzisierung der Definition dieser

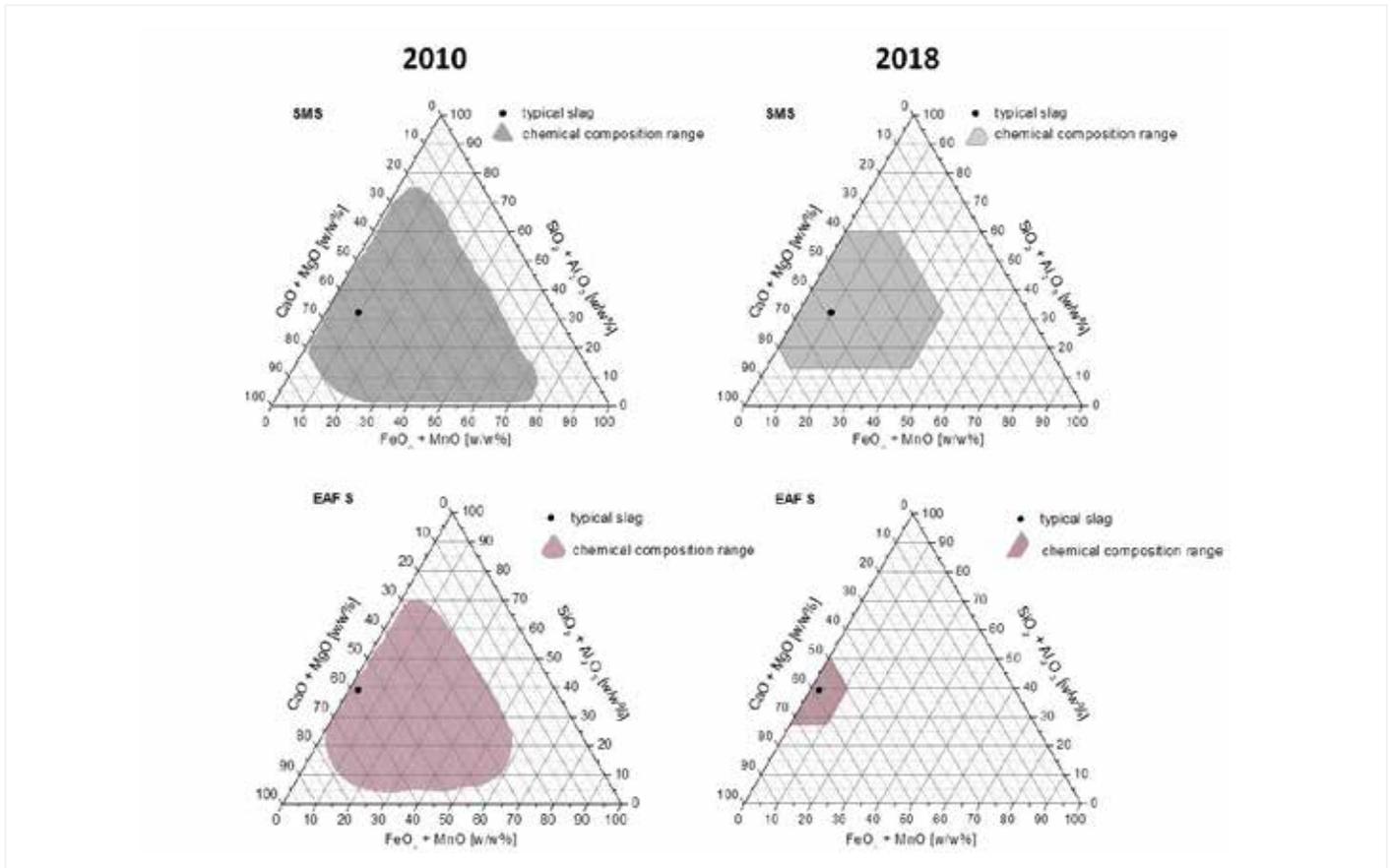


Bild 1: Ternäre Zusammensetzungsdiagramme für SMS und EAF S; 2010 (links) und 2018 (rechts)

Schlackenfamilie notwendig. Jetzt sind nur noch Schlacken aus der Nachbehandlung von Roheisen (Roheisenentschwefelungsschlacken) und Rohstahl (aus der Massen- und Qualitätsstahlerzeugung) enthalten.

Um der Forderung der ECHA nachzukommen, Spannweiten der chemischen Zusammensetzung für die 5 verschiedenen Schlackenfamilien anzugeben, wurde im Jahr 2016 eine umfangreiche Datenumfrage bei allen RFSC-Mitgliedern durchgeführt. Die Auswertung dieser Abfrage führte dazu, dass sich die Datenbereiche in den ternären Zusammensetzungsdiagrammen zum Teil wesentlich verändert haben

(vgl. Bild 1). Besonders stark wurde der Bereich für Edelstahlschlacken (EAF S) verkleinert, da extreme Ausreißerwerte sowie die Analysen nicht vermarkteter EAF S eliminiert wurden. Letztendlich konnten auf Basis dieser Datenumfrage auch Spannweiten in der chemischen Zusammensetzung festgelegt werden, die zusammen mit den ternären Diagrammen von den Lead-Registrants an die ECHA übermittelt wurden. Alle Elemente, die Gehalte im Feststoff > 1 % aufweisen (Gesamtgehalte, im Vollaufschluss ermittelt), sind nun als Minimal- und Maximalwerte angegeben. Die erwähnten Änderungen hat die ECHA Mitte 2018 akzeptiert. Den Mitgliedern des

RFSC-Konsortiums wird dringend empfohlen, die eigenen Dossiers bis spätestens Mitte Dezember 2018 zu aktualisieren. Eine generelle Dossier-Evaluierung durch die ECHA steht noch aus. <<<

LITERATUR

- [1] Bialucha, R.; Motz, H.; Sokol, A.: Registrierung von Eisenhüttenschlacken unter REACH, Report des FEhS - Institut für Baustoff-Forschung e.V., 17 (2010), Nr. 2, S. 1-5

VERARBEITUNGSVERHALTEN UND DAUERHAFTIGKEITSEIGENSCHAFTEN VON BETONEN MIT ALKALISCH AKTIVIERTEN HÜTTENSANDEN FÜR DIE BETONWARENINDUSTRIE

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

EINLEITUNG

Grundsätzlich ist eine hochwertige Nutzung von Hüttensand als anorganisches Bindemittel durch eine direkte Aktivierung mit alkalischen Anregern möglich und seit mehr als 100 Jahren bekannt [1–4]. Durchgesetzt hat sich in der Praxis allerdings im Wesentlichen die Anregung durch Portlandzementklinker und die Herstellung hüttensandhaltiger Zemente. In den 1950er bis 70er Jahren begannen vor allem in der Sowjetunion, später den skandinavischen Ländern umfangreiche Untersuchungen und Praxisanwendungen. Stand in der UdSSR [5–8] insbesondere ein hoher Zementbedarf einer unzureichenden Produktion, aber gleichzeitig massenhaft verfügbaren metallurgischen Schlacken gegenüber, wurde das Thema in der westlichen Welt nur vereinzelt verfolgt [9, 10]. Zwar ist aus Labor- und halbtechnischen Untersuchungen viel über die oft hohe Frühfestigkeit alkalisch aktivierter Hüttensande bekannt, jedoch fehlen belastbare Aussagen

sowohl zur Steuerungsmöglichkeit der Verarbeitungseigenschaften als auch zur Dauerhaftigkeit damit hergestellter Betone. Technische Umsetzungen fanden nur zeitlich wie lokal begrenzt statt [11].

Einer breiteren Einführung stand bisher, abgesehen von bauaufsichtlichen Regelungen, das Problem entgegen, dass die kontroversen Erfahrungen über das Abbindeverhalten und die Verarbeitungseigenschaften von sofort erstarrenden Löffelbindern bis zu Betonen reichen, die eine sehr lange Erhärtungszeit benötigen [12–15]. Im Gegensatz zu zementären Systemen, für die eine breite Palette an wirksamen Zusatzmitteln entwickelt wurde, fehlten Zusatzmittel für alkaliaktivierte Hüttensande. Und so fasst der aktuelle State-of-the-Art Report des zuständigen RILEM-TC 224-AAM das Problem wie folgt zusammen: „In conclusion, it can be seen from a survey of the available literature that the majority of the commonly-available admixtures which are

used in Portland cement-based materials ... are either ineffective or detrimental when added to alkali-activated binder systems“ [16].

ZIELSETZUNG UND UMSETZUNG

Ziel des Forschungsvorhabens, das zusammen mit der TU Berlin durchgeführt wurde, war es in erster Linie, unter Berücksichtigung des allgemeinen Stands des Wissens und eigener Erfahrungen [14, 15, 17–19], sowohl Kriterien für die Gewährleistung einer praxisnahen Verarbeitbarkeit von Betonen auf Basis alkalisch aktivierten Hüttensands abzuleiten als auch deren Dauerhaftigkeitseigenschaften bei unterschiedlicher Beanspruchung zu überprüfen. Während sich erstere in früheren Projekten der Forschungsstellen bereits als problematisch erwiesen hatte, konnten letztere bis dato nur ansatzweise überprüft werden, da z. T. bereits die Laborprobekörperherstellung nur unzureichend gelang (Bild 1).



Bild 1: Probekörperbeschaffenheit bei mangelnder Verarbeitbarkeit des Betons mit alkalisch aktiviertem Hüttensand [15]

Für die Untersuchungen kamen 2 Hüttensande sowie 1 Steinkohlenflugasche (SFA) zum Einsatz. Diese wurden mit 2 verschiedenen Kaliswassergläsern, deren Wasserglasmoduln bei 1,0 bzw. 0,7 lagen, sowie mit 40 M.-%iger Kalilauge (KOH) angeregt. Basierend auf Voruntersuchungen der TU Berlin wurden für die Herstellung der Mörtel und Betone 2 Fließmittel und 1 Verzögerer ausgesucht. In einem ersten Schritt wurden mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung und Auswertung Einflüsse der Bindemittelzusammensetzung sowie der Betontechnologie systematisch erfasst und statistisch auf ihre Signifikanz hin analysiert. Basierend auf dieser Auswertung wurden optimierte Betone hergestellt, an denen dauerhaftigkeitsrelevante Eigenschaften untersucht wurden. Abschließend wurden die Betonzusammensetzungen ökologisch bewertet, da alkaliaktivierte Systeme häufig mehr oder weniger pauschal als vorteilhaft beworben werden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Parameterstudie zur Verarbeitbarkeit und Frühfestigkeit von Mörteln

Mit einer Parameterstudie wurden die Einflüsse der Zusammensetzung des Bindemittelsystems auf die Verarbeitbarkeit und die Frühfestigkeit ermittelt. Dabei wurde für jeden der 3 Aktivatoren ein separater faktorieller Versuchsplan mit 17 Einzelversuchen aufgestellt. Die jeweiligen Systemgrenzen – Minimal- bzw. Maximalwerte – wurden basierend auf

	Einheit	HS „N“	HS „V“	SFA
Unlöslicher Rückstand		0,62	0,11	79,3
Glühverlust		0,12*	0,09*	4,72**
Al ₂ O ₃		15,1	10,9	25,8
CaO		38,8	35,6	3,2
FeO		0,35	0,32	n. b.
Fe ₂ O ₃		n. b.	n. b.	7,29
MgO		9,61	10,1	1,64
MnO		0,45	1,67	0,03
SiO ₂	[M.-%]	33,3	38,7	50,1
P ₂ O ₅		<0,01	0,04	0,48
TiO ₂		1,33	0,60	0,93
Na ₂ O		0,44	0,40	0,91
K ₂ O		0,59	1,36	2,03
S _{gesamt}		1,05	0,66	n.b.
SO ₃		0,170	0,110	0,65
S ²⁻		1,06	0,61	n. b.
Chlorid		0,011	0,005	<0,001
C+M+S		81,7	84,4	-
C/S	[-]	1,16	0,92	-
(C+M)/S		1,45	1,18	-
F-Wert***		1,75	1,28	-

* $\Sigma(H_2O + CO_2)$; ** 950 °C;
 *** $(CaO + 0,5 \cdot S^{2-} + 0,5 \cdot MgO + Al_2O_3) / (SiO_2 + MnO)$
 n. b. = nicht bestimmt

Tabelle 1: Charakterisierung der verwendeten Bindemittelkomponenten

Aktivator			WG 1	WG2	KOH
HS-Reaktivität (C+M)/S	Min	[-]	1,18 (HS „V“)		
	Max		1,45 (HS „N“)		
SFA-Gehalt	Min	[M.-%]	0		
	Max		20		
Alkalikonzentration des Aktivators	Min	[mol/kg]	2		
	Max		4		
Verflüssigerkonzentration	Min	[M.-% v. B.]	FM4		FM6
	Max		0	0	0
Verzögererkonzentration	Min	[M.-% v. B.]	VZ8		
	Max		1	0	0
			2	1	1

Tabelle 2: Auf Vorversuchen basierende Systemgrenzen der Parameterstudie



Bild 2: Entmischung des Mörtels N45T-31



Bild 3: Angesteifter Mörtel N45T-31

Vorversuchen definiert. Die Systemgrenzen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Prüfgrößen waren die Ausbreitmaße, die 4 und 20 Minuten nach Aktivatorzugabe ermittelt wurden, sowie die Mörteldruckfestigkeit nach einem Tag.

Die Ausbreitmaße der 17 im Rahmen des statistischen Versuchsplans untersuchten Mörtel mit Wasserglas WG1 waren mit Werten bis 290 mm hoch. Jedoch wiesen die Mörtel unabhängig vom verwendeten Hüttensand häufig starke Entmischungserscheinungen auf, wie beispielhaft in Bild 2 dargestellt ist. Gleichzeitig steiften 7 Mörtel innerhalb weiterer 4 bis 10 Minuten so stark an, dass eine Verarbeitung nicht mehr möglich war (Bild 3). Die Festigkeiten im Alter von einem Tag der verarbeitbaren Mörtel variierten zwischen 2 und 29 N/mm²!

Aufgrund der wenigen verwertbaren Daten war eine statistische Auswertung der Ergebnisse nicht möglich. Jedoch wiesen die Mörtel der Kombinationen

- reaktiverer Hüttensand „N“ (erweiterte Basizität = 1,45) und geringere Alkalikonzentration des Anregers WG1 (2 mol/kg)
- trägerer Hüttensand „V“ (erweiterte Basizität = 1,18) und höhere Alkalikonzentration des Anregers WG1 (4 mol/kg)

eine bessere Verarbeitbarkeit und eine höhere Druckfestigkeit auf.

Mit dem Wasserglas WG2 und der Kalilauge konnten bis auf vereinzelte Ausnahmen ausreichend verarbeitbare Mörtel hergestellt werden, so dass die jeweiligen Versuchspläne statistisch ausge-

Wasserglas WG2				KOH		
	a_4	a_{20}	$f_{c, 1d}$	a_4	a_{20}	$f_{c, 1d}$
R ²	99 %	100 %	98 %	97 %	98 %	99 %
s	5 mm	4 mm	1 N/mm ²	3 mm	3 mm	0,4 N/mm ²
Signifikante Faktoren	Erw. Basizität des Hüttensands; Gehalt an SFA; Alkalikonzentration des Aktivators; Gehalt an Verzögerer; Gehalt an Fließmittel*			Erw. Basizität des Hüttensands; Gehalt an SFA; Alkalikonzentration des Aktivators; Gehalt an Verzögerer; Gehalt an Fließmittel**		
* Nicht für a_{20}		** Nicht für a_4 und a_{20}				

Tabelle 3: Auswertung der statistischen Versuchspläne mit Güte der Modelle und signifikanten Einflussfaktoren

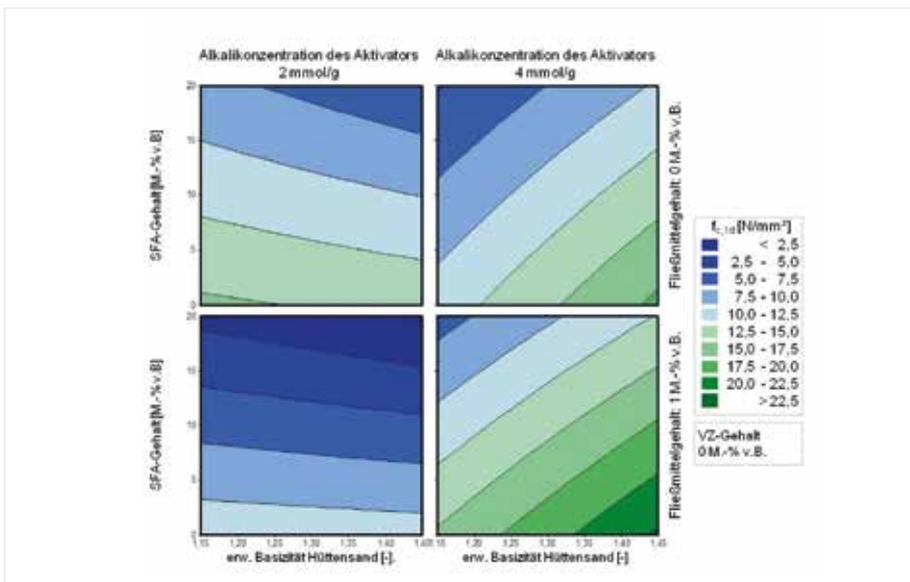
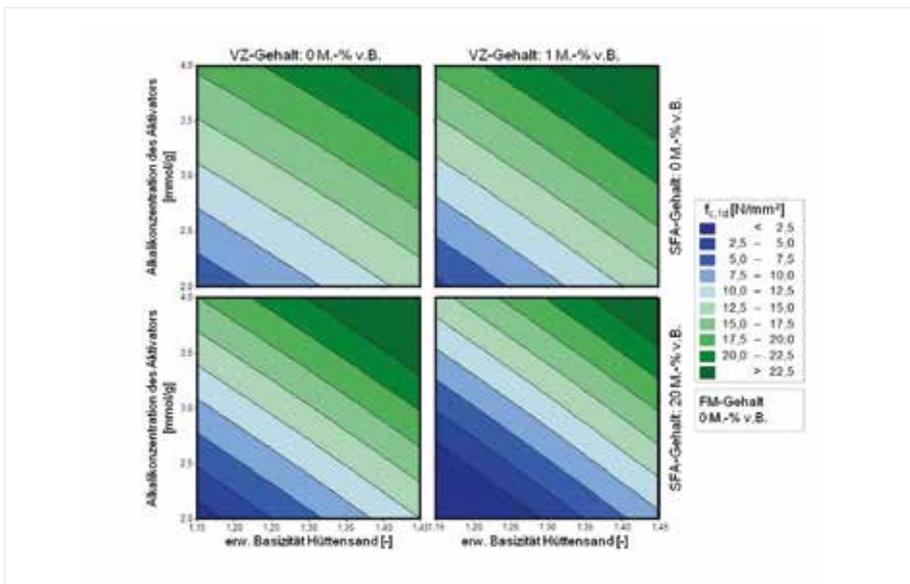


Bild 4: Prognostizierte 1 Tages-Mörteldruckfestigkeit von Bindemitteln, die mit Wasserglas WG2 (oben) und mit 40 %iger Kalilauge (unten) aktiviert wurden

wertet werden konnten (Tabelle 3). Mit den signifikanten Einflussparametern konnten so für die jeweiligen Größen – Ausbreitmaß bzw. Festigkeit – mathematische Modelle aufgestellt werden. Bild 4 zeigt beispielhaft die grafische Auswertung der Modelle für die Mörteldruckfestigkeit im Alter von einem Tag.

Die jeweiligen Modelle wurden mit zusätzlichen Versuchen überprüft, die nicht Bestandteil der statistischen Versuchspläne waren. Diese Überprüfung ist beispielhaft für die mit Kalilauge aktivierten Mörtel in Bild 5 dargestellt. Der Vergleich zwischen den gemessenen Ergebnissen und den prognostizierten Werten zeigt, dass mit den mathematischen Modellen die entsprechenden Größen mit hinreichender Genauigkeit prognostiziert werden können. Eine Optimierung der Bindemittel-Aktivator-Kombinationen, basierend auf diesen Modellen, war somit möglich. Als Ergebnis wurden für jeden Aktivator 2 Bindemittel-Aktivator-Kombinationen definiert, mit denen die betontechnischen Untersuchungen begonnen wurden (Tabelle 4).

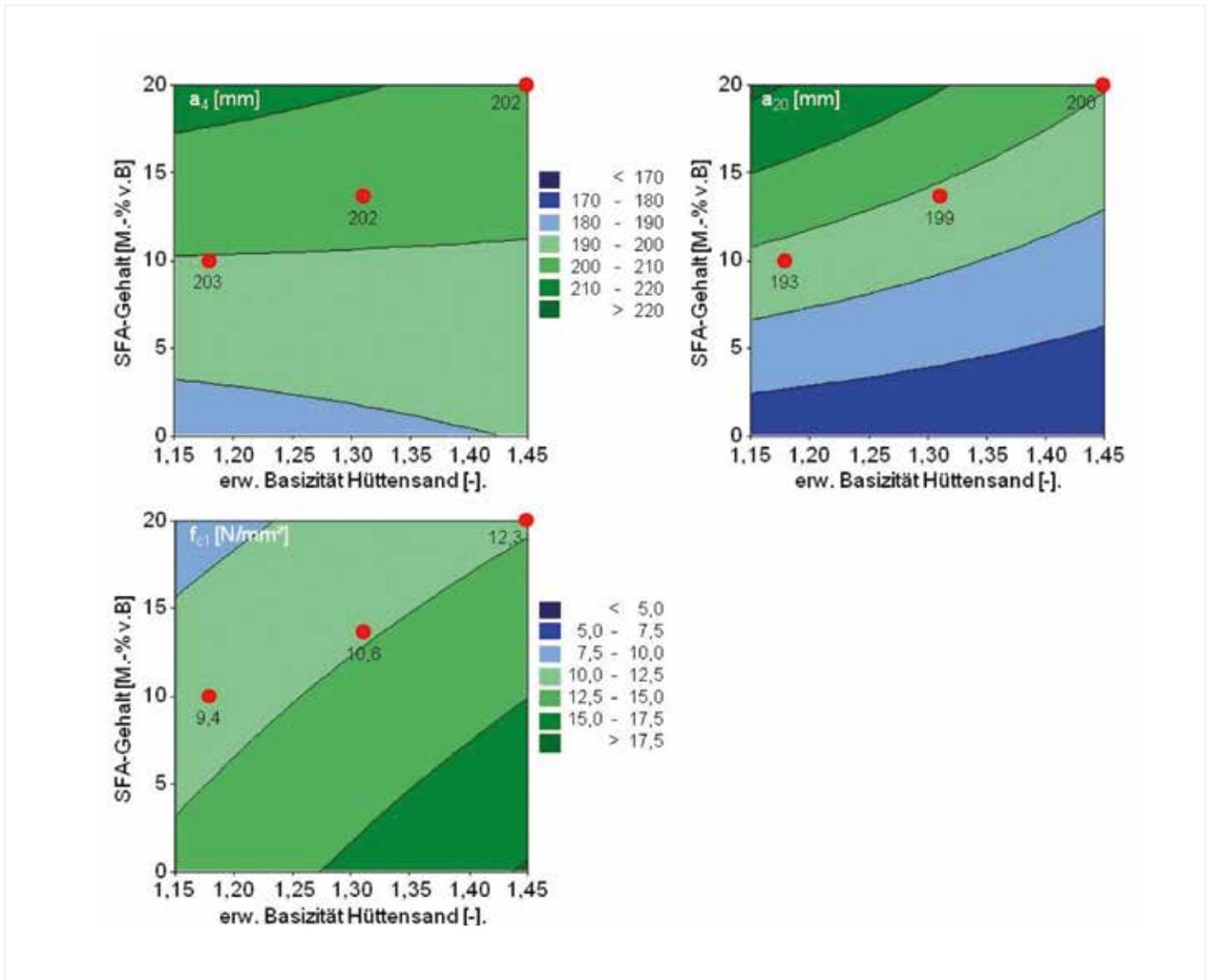


Bild 5: Überprüfung der statistischen Modelle mit zusätzlichen Mörtelversuchen

Beton		M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6
HS		„V“	„N“	„V“	„N“	„V“	„N“
SFA	[M.-% v.B.]	-	-	-	-	12	20
Aktivator		WG1		WG2		KOH	
K ₂ O		12,23	5,00	12,92	5,40	6,09	6,09
FM	[M.-% v.B.]	0	0	0,5	0	0	0
VZ		0	1,0	0	0,25	1,0	1,0

Tabelle 4: Definition der 6 Bindemittel-Aktivator-Kombinationen für die Betonversuche



Bild 6: Beton AP6-6: Probekörper für die Prüfung des Säurewiderstands

FRISCHBETONEIGENSCHAFTEN UND FESTIGKEITSENTWICKLUNG

Mit den 6 Bindemittel-Aktivatorkombinationen aus Tabelle 4 wurden Betone in Anlehnung an DIN EN 12390-2 hergestellt. Die Lagerung der nach einem Tag ausgeschalteten Betone erfolgte bis zur Prüfung bei 20 °C entweder abgedeckt über Wasser oder konservierend in Plastikfolie. Am Frischbeton wurde das Ausbreitmaß 4, 30 und 60 Minuten nach Aktivatorzugabe gemäß DIN EN 12350-5 bestimmt. Die Druckfestigkeitsentwicklung wurde bis zu einem Alter von 91 Tagen ver-

folgt. Sie wurde gemäß DIN EN 12390-3 bestimmt.

Wie schon während der Mörtelversuche festgestellt, ließen sich alle Betone anfänglich gut verarbeiten. Während das anfängliche Ausbreitmaß der Betone der mit Wasserglas aktivierten Hüttensande bei ≥ 700 mm lag, erreichten die Betone der mit Kalilauge angeregten Hüttensande auch bei vergleichbaren w/b-Werten nur ein Ausbreitmaß von rund 500 mm. Die Betone der wasserglasbasierten Kombinationen steiften aber innerhalb von 10 Minuten so stark an, dass sie nicht mehr

verarbeitbar waren. Im Gegensatz dazu war das Rücksteifverhalten der Betone der mit Kalilauge angeregten Kombinationen moderat. Zwar verringerten sich die Ausbreitmaße dieser Betone kontinuierlich, wie in Bild 7 dargestellt, jedoch waren die Betone 60 Minuten nach Aktivatorzugabe mit einem Ausbreitmaß von jeweils 350 mm immer noch gut verarbeitbar. Somit konnten auch qualitativ ausreichende Prüfkörper für die Dauerhaftigkeitsuntersuchungen hergestellt werden (Bild 6).

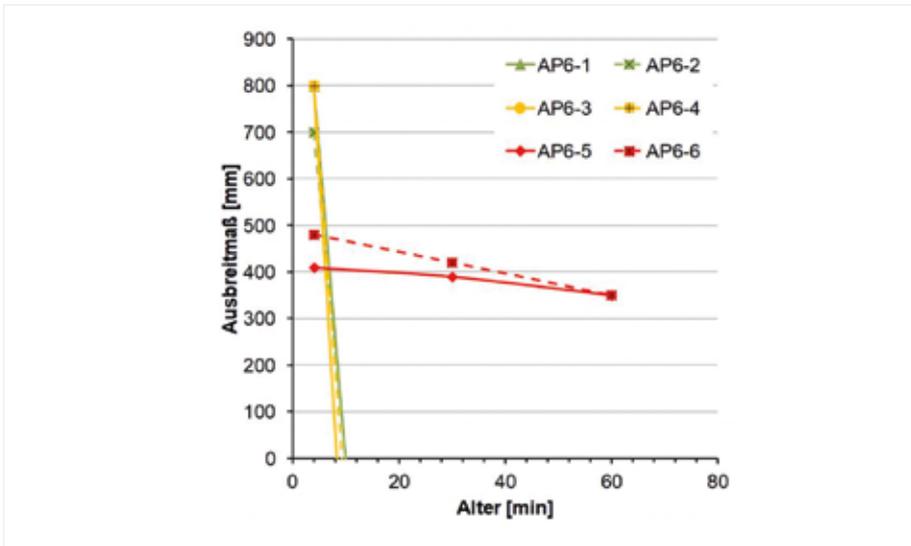


Bild 7: Ausbreitmaß der Betone

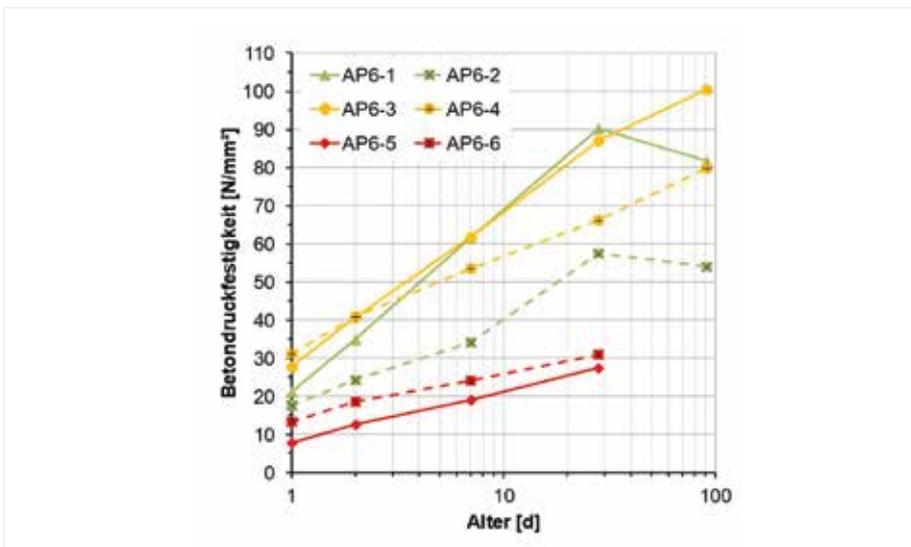


Bild 8: Festigkeitsentwicklung der Betone

In Bild 8 ist die Festigkeitsentwicklung der Betone dargestellt. Generell waren bei vergleichbaren Prüfaltern die Betondruckfestigkeiten der wasserglasbasierten Kombinationen deutlich größer als die der kalilaugebasierten Kombinationen. Wie bei Zementbetonen hinlänglich bekannt, war der Festigkeitsanstieg bei einer loga-

rithmischen Skalierung des Betonalters annähernd linear. Auffällig war jedoch, dass die Festigkeit der Betone, bei denen der Hüttensand mit Wasserglas WG1 aktiviert wurde, nach 91 Tagen abfiel.

Die Höhe der Frühfestigkeit bis zu einem Alter von 2 Tagen hing maßgeblich vom verwendeten

Wasserglas und weniger von der Reaktivität des Hüttensands ab. Nach 7 Tagen wurden unabhängig vom verwendeten Wasserglas höhere Festigkeiten mit dem weniger reaktiven Hüttensand „V“ erzielt. Bei den Betonen, die mit Kalilauge aktiviert wurden, führte hingegen die Verwendung des reaktiveren Hüttensands „N“ zu höheren Druckfestigkeiten.

DAUERHAFTIGKEITS- UNTERSUCHUNGEN

Als dauerhaftigkeitsrelevante Eigenschaften wurden der Carbonatisierungs-, der Frost-, der Sulfat-, der Chloridmigrations- sowie der Säurewiderstand berücksichtigt. Ferner wurde das Potenzial der Betone hinsichtlich einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) ermittelt.

Das Carbonatisierungsverhalten der nach 7-tägiger Nachbehandlung im Klimaraum bei 20 °C und 65 % r. F. gelagerten Betone zeigt Bild 9. Zur Einordnung der Ergebnisse wurde im Diagramm auch der Carbonatisierungsfortschritt von 2 Betonen mit CEM I- und CEM III/A-Zement, dessen Zusammensetzung den Mindestanforderungen der DIN 1045-2 genügte, dargestellt. Das Carbonatisierungsverhalten der alkalisch aktivierten Betone war bis zu einem Betonalter von 220 Tagen prinzipiell mit dem von Beton mit CEM III/A-Zement vergleichbar, wenngleich die Carbonatisierungstiefen der alkalisch aktivierten Betone tendenziell etwas höher lagen.

Mit dem Würfelverfahren in Anlehnung an DIN CEN/TS 12390-9 wurde der Frostwiderstand der Betone geprüft. Gemäß der Maßstäben des Deutschen Instituts

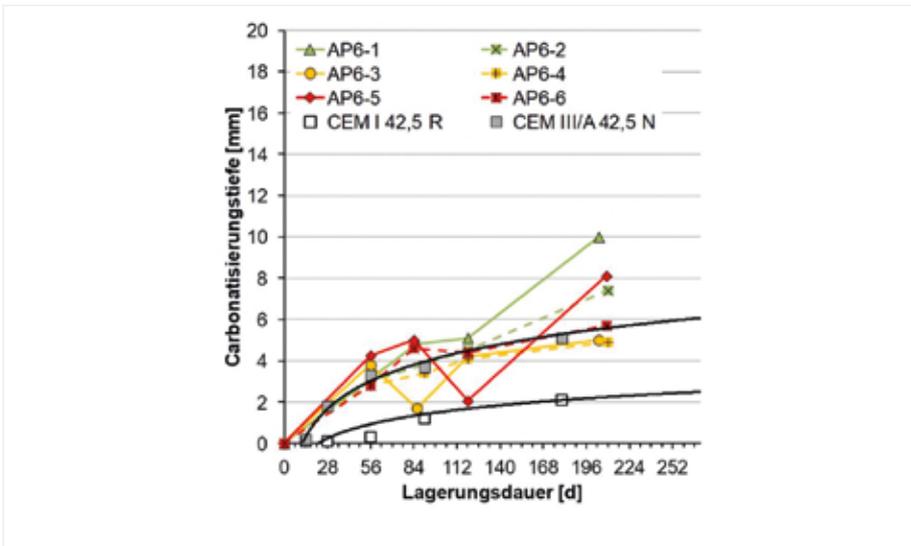


Bild 9: Carbonatisierung der im Klimaraum bei 20 °C und 65 % r. F. gelagerten Betone

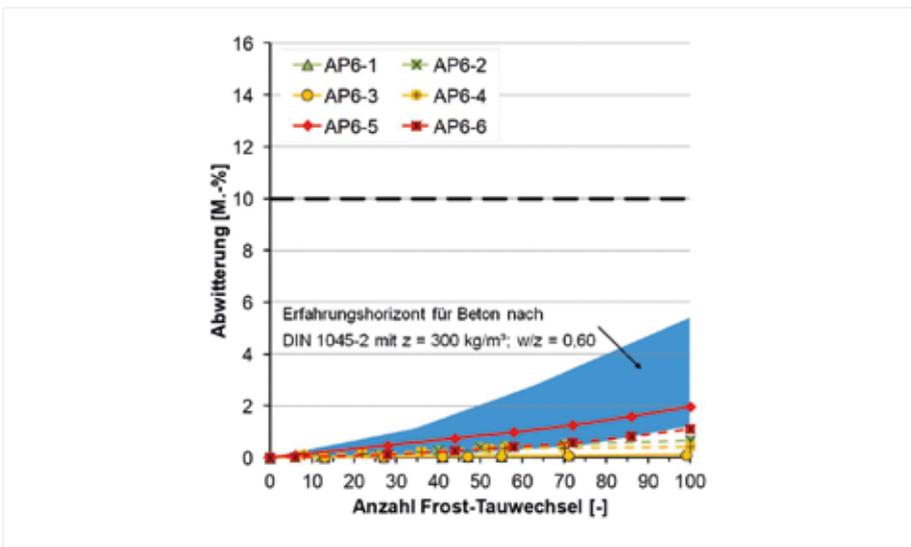


Bild 10: Abwitterung der Betone bei der Prüfung mit dem Würfelverfahren

für Bautechnik, die bislang bei der Zulassung von Zementen angelegt wurden, erfolgte die Prüfung mit 2 Frost-Tau-Wechseln (FTW) pro Tag. Alle Betone wiesen nach 100 FTW Abwitterungen auf, die deutlich unterhalb des Abnahmekriteriums in Höhe von 10 M.-% lagen (Bild 10). Auch im Vergleich

zu den langjährigen Erfahrungen mit Zementbetonen, die die Anforderungen der DIN 1045-2 bzgl. der Expositionsklasse XF3 erfüllten, waren die Abwitterungen gering. Es ist daher davon auszugehen, dass Betone mit alkalisch aktiviertem Hüttensand einen hohen Frostwiderstand aufweisen.

Der Chloridmigrationswiderstand wurde mit dem Schnellverfahren nach NT Build 492 ermittelt. Die Chloridmigrationskoeffizienten lagen zwischen 5 bis $15 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. Insbesondere war der Chlorideindringwiderstand der Betone, bei denen der Hüttensand mit Kalilauge aktiviert wurde, vergleichbar zu dem bekanntermaßen hohen Widerstand von Hochfenzementbeton.

Die Prüfung des Säurewiderstands erfolgte in Anlehnung an das Verfahren der MPA Berlin-Brandenburg am Feinbeton (8 mm Größtkorn) [20]. Die Versuche wurden mit konzentrierter Schwefelsäure (H_2SO_4) bei einem pH-Wert von 3,5 durchgeführt. In regelmäßigen Abständen wurden die Probekörper gebürstet, bevor anschließend deren Masseänderung infolge des Säureangriffs bestimmt wurde. Wie Bild 11 veranschaulicht betrug der Masseverlust nach 91 Tagen für die Betone mit wasserglasbasierten Kombinationen 5 bis 10 g. Der Masseverlust der Betone war tendenziell geringer als der eines Mörtels mit CEM III/B-Zement, der einen hohen Säurewiderstand aufweist. Hingegen wiesen die Betone, bei denen das Hüttensandmehl mit Kalilauge aktiviert wurde, zu diesem Prüfzeitpunkt mit Werten von ca. 29 g einen deutlich größeren Masseverlust auf. Auch bei einer Verlängerung der Prüfung auf bis zu 180 Tage nahm der Masseverlust der Betone weiter annähernd linear zu. Aus dem Masseverlust wurde unter der Annahme einer konstanten Zementstein- bzw. Feinmörtelrohddichte von $2,1 \text{ kg}/\text{dm}^3$ eine Abtragstiefe in Abhängigkeit von der Expositionsdauer berechnet (Bild 12).

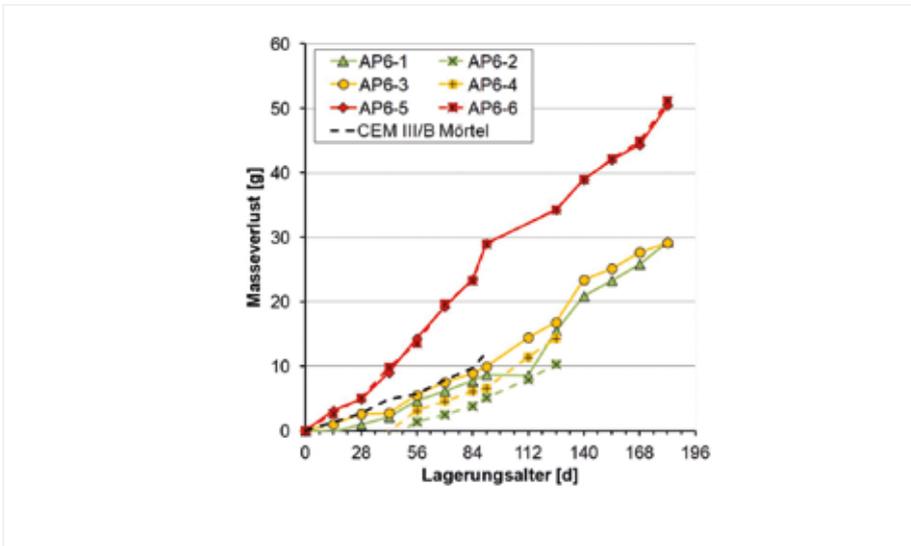


Bild 11: Masseverlust der bei pH 3,5 in Schwefelsäure gelagerten Betone

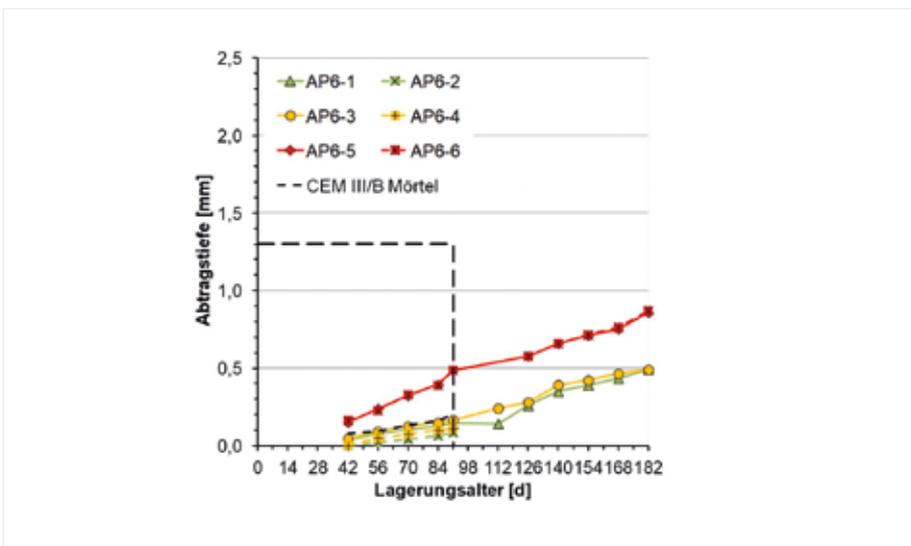


Bild 12: Berechnete Abtragstiefe der bei pH 3,5 in Schwefelsäure gelagerten Betone

Im Bild ist auch das bei der Emschergerossenschaft übliche Abnahmekriterium einer Schädigungstiefe von 1,3 mm nach 91 Tagen Säureexposition dargestellt. Die Unterschiede zwischen den Betonen, bei denen Hüttensand mit Wasserglas bzw. mit Kalilauge aktiviert wurde, blieben bestehen. Jedoch veranschaulicht Bild 12, dass die berechnete Abtragstiefe aller untersuchten Be-

tone deutlich geringer war als das Abnahmekriterium. Selbst bei einer Verlängerung der Prüfung auf bis zu 180 Tage wurde das Abnahmekriterium deutlich unterschritten.

ÖKOLOGISCHE BEWERTUNG DER BETONE

Eine Abschätzung der Ökobilanz der 6 untersuchten Betone wurde basierend auf den in der

„ECOINVENT“-Datenbank für Betonbestandteile angegebenen Daten vorgenommen. Diese Datenbank hat im Vergleich zu der in Deutschland für die Umwelt-Produktdeklarationen häufig verwendete Datenbank „GaBi“ den Vorteil, dass umfangreichere Daten, u. a. auch zu Wassergläsern, enthalten sind. Außerdem konnten aktuelle Daten, z. B. zum Globalen Erwärmungspotenzial (GWP) des Hüttensands von 0,328 t CO₂ / t Hüttensand [21], berücksichtigt werden.

Beispielhaft ist in Bild 13 das GWP der 6 Betone dargestellt. Das Diagramm enthält 2 Referenzen – Portlandzementbetone unterschiedlicher Druckfestigkeit, die in der „ECOINVENT“-Datenbank hinterlegt sind. Das GWP der 6 untersuchten Betone wurde erwartungsgemäß maßgeblich durch ihren Hüttensand- und Aktivatorgehalt beeinflusst. Der Beitrag des Hüttensands am GWP der Betone betrug 40 bis 70 %, der Beitrag der mengenmäßig nachrangigen Aktivatoren 26 bis 60 %. Die Gesteinskörnungen sowie die Zusatzmittel lieferten nur einen untergeordneten Beitrag.

Bei den wasserglasbasierten Kombinationen nimmt die Reaktivität des Hüttensands einen deutlichen Einfluss auf das GWP der Betone. Es war bei den Betonen mit dem reaktiveren Hüttensand „N“ (AP6-2 und AP6-4) deutlich geringer als bei den Betonen mit dem weniger reaktiven Hüttensand „V“ (AP6-1 und AP6-3), da bei diesen Betonen die Alkalikonzentration der Wassergläser geringer war. Der Unterschied des GWP war bei den Betonen mit Kalilauge aufgrund der vergleichbaren Betonrezeptur-

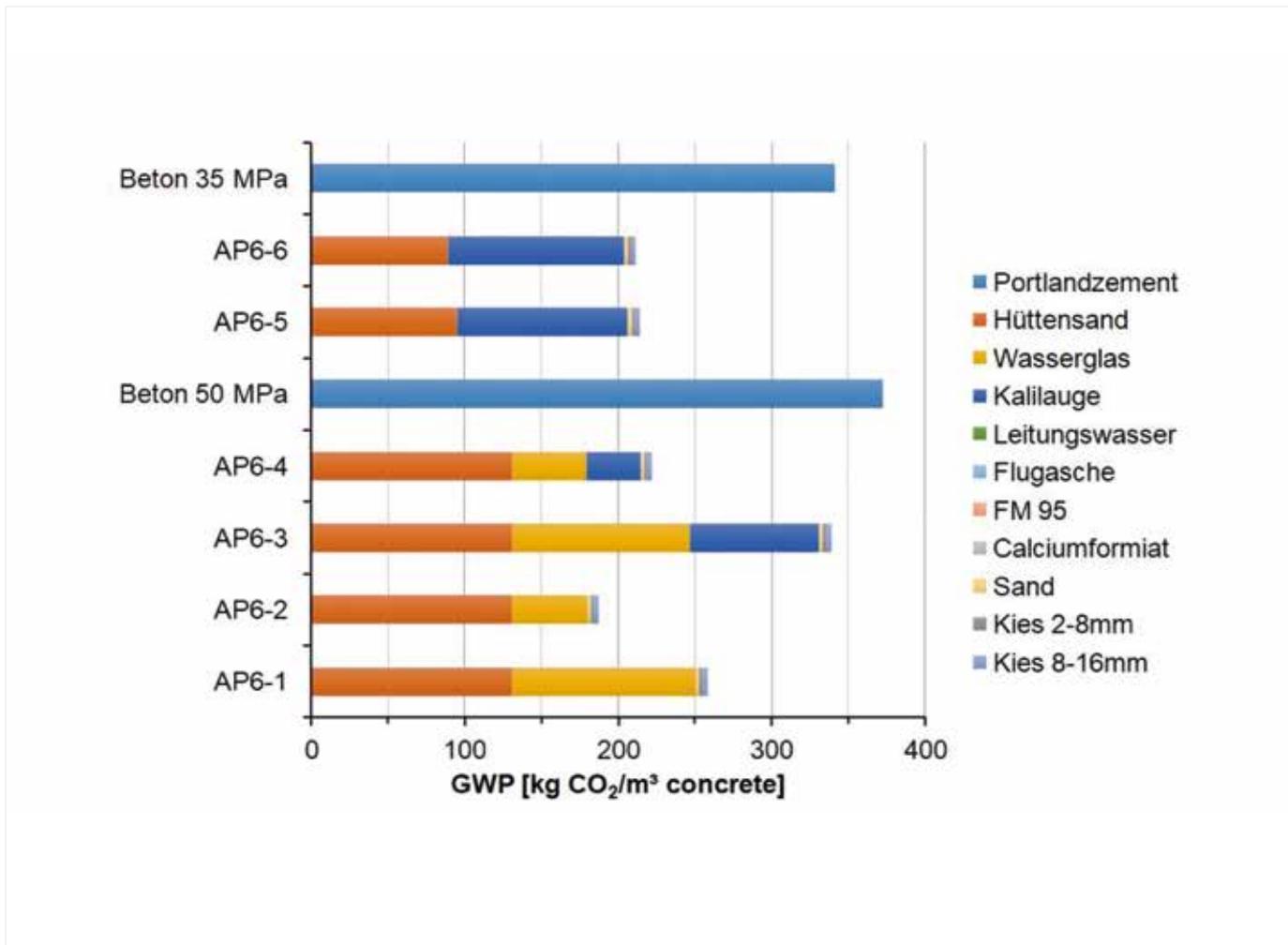


Bild 13: Globales Erwärmungspotenzial (GWP) der alkalisch aktivierten Betone im Vergleich zu Portlandzementbetonen

ren mit 2 kg CO₂/m³ Beton sehr gering. In jedem Fall war das GWP der 6 untersuchten Betone im Vergleich zu den Referenzbetonen auf Portlandzementbasis signifikant geringer. Das Einsparpotenzial, bezogen auf den jeweils ähnlich festen Referenzbeton, lag bei minimal 10 % für den Beton AP6-3 und maximal 50 % bei dem Beton AP6-2.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung und Auswertung konnten verschiedene Betonzusammensetzungen auf Basis alkalisch aktivierter Hüttensande definiert werden, die gut verarbeitbar waren und eine ausreichend hohe Druckfestigkeit aufwiesen. Jedoch bleibt festzuhalten, dass die Einstellung der Verarbeitbarkeit alkalisch aktivierter Betone nach wie vor sehr komplex und nur mit aufwändigen Vorversuchen gelingt. Eine einfache Handlungsempfehlung für die Herstellung solcher Betone, wie sie eigentlich angestrebt wurde, kann auch mit den neuen Erkenntnissen noch nicht gegeben werden.

Die untersuchten Betone wiesen eine hohe Frühfestigkeit auf. Der zeitliche Verlauf der Festigkeitsentwicklung war mit dem von Zementbeton vergleichbar. Wurden aus gut zu verarbeitenden Betonen Probekörper hergestellt und angemessen nachbehandelt, konnten die Laborversuche zeigen, dass diese Betone eine hohe Dauerhaftigkeit bei diversen in DIN 1045-2 definierten Expositionen haben.

Mit Hilfe der „ECOINVENT“-Datenbank wurden einige ökologische Eigenschaften der 6 Betone abgeschätzt. Neben ihrer technischen Leistungsfähigkeit wiesen sie gegenüber Portlandzementbeton ein signifikant geringeres

entwickelt war mit dem von Zementbeton vergleichbar. Wurden aus gut zu verarbeitenden Betonen Probekörper hergestellt und angemessen nachbehandelt, konnten die Laborversuche zeigen, dass diese Betone eine hohe Dauerhaftigkeit bei diversen in DIN 1045-2 definierten Expositionen haben.

Mit Hilfe der „ECOINVENT“-Datenbank wurden einige ökologische Eigenschaften der 6 Betone abgeschätzt. Neben ihrer technischen Leistungsfähigkeit wiesen sie gegenüber Portlandzementbeton ein signifikant geringeres

GWP auf. Dabei ist die Höhe des Einsparpotenzials abhängig von den Betonausgangsstoffen. Mit dem reaktiveren Hüttensand „N“ wurde eine höhere Reduktion des GWP erreicht als mit dem Hüttensand „V“, da weniger Aktivator für die Anregung im Beton verwendet werden musste.

senforschung 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. <<<

DANK

Das IGF-Vorhaben 18856 N der Forschungsvereinigung VDEh-Gesellschaft zur Förderung der Ei-

LITERATUR

- [1] Stephan, D.; Tänzer, R.; Braun, T.; Schmidt, M.: Alkalische Aktivierung – Eine Alternative zu klinkerhaltigen Bindemitteln. *Cement International* 8 (2010), Nr. 1, S. 72–85, Nr. 2, S. 74–81
- [2] Shi, C. et al.: *Alkali-activated Cements and Concretes*. New York 2006
- [3] Purdon, A.O.: The action of alkalies on blastfurnace slag. *Journal of the Society of Chemical Industry* 59 (1940), Nr.9, S. 191–202
- [4] Kühl, H.: Slag cement and process of making the same. US-Patent 900939, 13.10.1908
- [5] Glukhovky, V.D.: *Soil Silicates*. Kiev 1959
- [6] Krivenko, P.V. (ed.): 1st International Conference of Alkaline Cements and Concretes. Kiev 1994
- [7] Krivenko, P.V.: *Alkaline cement: From research to application*. International Geopolymer Conference, Melbourne 2002
- [8] Talling, B.; Brandstettr, J.: Present state and future of alkali-activated slag concretes. 3rd International Conference of Fly Ash, Silica Fume, Slag and natural Pozzolans in Concrete, Trondheim 1989
- [9] Andersson, R. et al.: *Alkali-activated slag*. Stockholm 1988
- [10] Davidovitz, J.: *Geopolymer*. 2nd ed., Saint-Quentin 2008
- [11] Forss, B.: F-Cement, a new low-porosity slag cement. *Silicates Industries* 48 (1983), Nr. 3, S. 79–82
- [12] Fernandez-Jimenez, A.; Puertas, F.: Setting of alkali-activated slag cement – Influence of activator nature. *Advances in Cement Research* 13 (2001), Nr. 3, S. 115–121
- [13] Cheng, J.J.: A study on the setting characteristics of sodium silicate – activated slag pastes. *Cement and Concrete Research* 33 (2003), Nr. 7, S. 1005–1011
- [14] FEhS-Institut: Alkaliaktivierte Bindemittel auf der Grundlage von Eisenhüttenschlacken. Abschlussbericht des IGF-Forschungsvorhabens 14070 N (2008)
- [15] FEhS-Institut, Universität Kassel: Alkalisch aktivierte Hüttensande für die betontechnische Anwendung unter aggressiven Bedingungen. Abschlussbericht des IGF-Forschungsvorhabens 15800 BG (2011)
- [16] Provis, J.L.; van Deventer, J. (ed.): *Alkali Activated Materials. State-of-the-Art Report*, Volume 13, RILEM TC 224-AAM, Heidelberg u. a. 2014
- [17] Kalt härtende Keramik durch nanotechnologische Gefügeoptimierung. Abschlussberichte der Projektpartner zum BMBF-Projekt 03X0067, 2013
- [18] Stephan, D.: Kalt härtende Keramik durch nanotechnologische Gefügeoptimierung. Vortrag beim BMBF-Technologiegespräch „Nanotechnologie und Neue Werkstoffe für die Bautechnik“, Frankfurt, 21.11.2013
- [19] Tänzer, R.; Buchwald, A.; Stephan, D.: Effect of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag. *Materials and Structures* 48 (2015), Nr. 3, S. 629–641
- [20] DAFStb (Hrsg.): Sachstandbericht Verfahren zur Prüfung des Säurewiderstands von Beton, DAFStb-Schriftenreihe Heft 620, 2016
- [21] Ehrenberg, A.: Eisenhüttenschlacken – über die Bewertung ihrer ökologischen Auswirkung. *Cement International* 15 (2017), Nr. 2, S. 66–77

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
www.fehs.de



INSTITUT FÜR
BAUSTOFF
FORSCHUNG

FEHS