

Report.

Wissenschaftsprojekte des FEhS-Instituts **1/2019**

ISSN 0948-4795 | 26. Jahrgang Nr. 1

- 3** Toxikologische Untersuchungen an
Eisenhüttenschlacken im Rahmen
der Reach-Registrierung
> Dr. K. Jochims, Dr.-Ing. R. Bialucha
- 5** Entwicklung einer Methode zur
Hydratationsphasenzuordnung
und Qualifizierung des Abdichtungs-
potentials von Giesspfannenschlacken
> Dr. rer. nat. D. Lohmann, Dr.-Ing. A. Ehrenberg
- 9** Zukünftige Nutzung von Elektroofen-
schlacken als Bauprodukt gemäss
Ersatzbaustoffverordnung
> D. Algermissen, M. Sc., T. Semleit, M. Sc.
- 18** Betontechnologische Beratung und
Qualitätskontrolle im Trinkwasserbereich –
Teil 2: Beschreibung der Betonoberfläche
> Dipl.-Ing. K. Bußmann
- 25** Daten zur Erzeugung und Nutzung
von Eisenhüttenschlacken 2018
> Dr.-Ing. Th. Merkel

TOXIKOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN AN EISENHÜTTENSCHLACKEN IM RAHMEN DER REACH-REGISTRIERUNG

Dr. K. Jochims (IASON consulting, Niederzier)

Dr.-Ing. R. Bialucha (FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.)

AUSGANGSSITUATION

Eisenhüttenhüttenschlacken wurden auf Basis umfangreicher Untersuchungen im Jahr 2010 registriert. Die damaligen Untersuchungen umfassten u. a. die Überprüfung von ökotoxikologischen und toxikologischen Effekten. Ergebnis dieser Studien war, dass Eisenhütteneschlacken ein ganz ähnliches Verhalten zeigen wie Naturgesteine und als nicht gefährlich eingestuft werden können. Zum Zeitpunkt der Registrierung fehlten allerdings noch Untersuchungen von Effekten bei Inhalation feinstkörniger, lungengängiger Partikel aus Eisenhütteneschlacken [1]. Solche sehr zeitintensiven Versuche (in vivo und in vitro) wurden inzwischen von Fachinstituten [2] durchgeführt und durch einen externen Berater (IASON consulting) begleitet. Die in vivo Versuche wurden in Edinburgh an Hüttensandmehl (ground granulated blast furnace slag – GGBS) durchgeführt, das im FEhS-Institut auf eine Feinheit von < 100 µm (Blaine-Wert: 4230 cm²/g) aufgemahlen wurde. Die in vitro Versuche wurden in Düsseldorf an allen registrierten Arten von Eisenhütteneschlacken sowie zum Vergleich an Naturgesteinen und Standards durchgeführt. Die wichtigsten Ergebnisse der Studien, die in sogenannten „executive summaries“ auf der ECHA-Webseite der entsprechenden Schlacken-

sorte zusammengefasst sind [3], werden nachfolgend vorgestellt. Detaillierte Beschreibungen der Versuche sollen darüber hinaus gesondert in Fachzeitschriften veröffentlicht werden.

CHARAKTERISIERUNG VON REGISTRIERTEN EISENHÜTTENSCHLACKEN

Eisenhütteneschlacken sind feste UVCB-Stoffe (aus dem Englischen: Unknown or Variable composition, Complex reaction products or Biological materials), die natürlichen Gesteinen – insbesondere vulkanischen Ursprungs – durchaus ähneln. Die physikochemischen Eigenschaften aller Eisenhütteneschlacken sind nahezu identisch, und ihr unkritisches toxikologisches und ökotoxikologisches Profil gleicht sich sehr. Ähnlichkeiten existieren auch in der mineralogischen Zusammensetzung von Eisenhütteneschlacken. Wichtig ist, dass alle mineralischen Bestandteile von Eisenhütteneschlacken auch in natürlichen Gesteinen vorkommen; bei der Stahlbearbeitung wird kein weiteres Element hinzugegeben. Eisenhütteneschlacken können nur sehr mäßig in Wasser ausgelaugt werden, weil Metalle in Schlacken mineralisch fest gebunden und daher weitgehend auslaugungsresistent sind. Außerdem beinhalten sie keine gefährlichen Faserstrukturen [4]. Im Grunde können Eisenhütteneschlacken

als künstliches Vulkangestein betrachtet werden. Zur Gruppe der Eisenhütteneschlacken gehören folgende 5 Schlackenarten: (1) Hochofenschlacke (ABS/GBS), (2) Konverterschlacke (BOS), (3) Elektroofenschlacke, (EAF C), (4) Edeltstahlschlacke (EAF S) und (5) sekundärmetallurgische Schlacke (SMS).

DURCHFÜHRUNG UND BEWERTUNG TOXIKOLOGISCHER UNTERSUCHUNGEN AN EISENHÜTTENSCHLACKEN

Es wurden verschiedene toxikologische Studien durchgeführt, in denen potenzielle Expositionswege von Eisenhütteneschlacken berücksichtigt wurden, wie die Inhalation in Atemluft befindlicher, feinsten Partikel (einatembarer Staub), eine orale Einnahme sowie Hautkontakt.

Auf Einmalgaben basierende Tierstudien zur Toxizität nach inhalativer, oraler oder dermaler Aufnahme von Eisenhütteneschlacke zeigten keinerlei akut toxische Symptome, weshalb es nicht erforderlich ist, Eisenhütteneschlacken als orale, dermale oder inhalative Gefahrstoffe einzustufen. Weder Warnhinweise noch Gefahrenhinweise werden benötigt. Zudem haben Eisenhütteneschlacken kein Irritations-/Sensibilisierungspotential oder sind erbgutschädigend. Umfangreiche Inhalationsstudien an Ratten (in vivo

Versuche) zeigten, dass die biologischen Reaktionen auf lungengängige Eisenhüttenschlackepartikel (einatembare Staub) in keiner Weise vergleichbar sind mit den bekannten irreversiblen Lungenschäden nach Inhalation von Quarzpartikeln; Quarzstaub diente als Positivkontrolle im Rattenexperiment. Insgesamt unterscheiden sich die mit Eisenhüttenschlacken erhobenen Tierdaten deutlich von denen, die für Quarz mit ähnlichen Dosierungen in toxikologischen Rattenstudien berichtet wurden.

Zusätzliche in vitro Untersuchungen zeigten, dass Eisenhüttenschlacken – vergleichbar mit natürlichen Mineralstoffen – keine signifikante Zelltoxizität in kultivierten Alveolarmakrophagen hervorrufen. Die Schlacken induzieren weder die Bildung von reaktiven Sauerstoffspezies (ROS), noch verursachen sie oxidativen Stress oder eine Entzündung im biologischen Testsystem. Im Gegensatz dazu verursachte Quarz in der Kontrollgruppe durchweg Anzeichen einer Entzündungsreaktion, begleitet von einer kräftigen Zytokinausschüttung aus den kultivierten Testzellen (proinflammatorische Zytokine), einer starken Aktivierung des Inflammationssom-spezifischen Signalweges sowie einer zudem beeinträchtigten Phagozytoseaktivität der Alveolarmakrophagen.

Die Auswertung der in vivo und in vitro Versuchsergebnisse lässt den Schluss zu, dass Eisenhüttenschlacken sich in der Tat wie natürliche Gesteine verhalten und demnach eine inerte Kategorie von UVCB-Substanzen sind. Biokinetische Tierversuche deuten darauf hin, dass die Rattenlunge das

inhalierbare, feste Aerosol an Eisenhüttenschlacke-Partikeln durch physiologische Reinigungsmechanismen einfach beseitigen kann.

Das toxikologische Programm für Eisenhüttenschlacken, welches im chemischen Sicherheitsbericht (Chemical Safety Report, CSR) als Teil des entsprechenden Registrierungs dossiers dokumentiert ist, erfüllt die Informationsanforderungen der Verordnung zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH). Es liegen für eine Einstufung und Risikobewertung ausreichende, vollwertige und verlässliche Informationen über mögliche gefährliche Eigenschaften von Eisenhüttenschlacken vor. Die Registranten von Eisenhüttenschlacken verweisen auf die Kriterien von Anhang XI und haben das Dossier an die Informationsanforderungen unter REACH entsprechend angepasst. Es ist aus toxikologischer Sicht gerechtfertigt, auf weitere Daten aus einer Toxizitätsstudie mit wiederholter oraler Gabe sowie Studien zur Reproduktions-/Entwicklungstoxizität bzw. Missbildungen zu verzichten, da unnötige Studien bei Wirbeltieren vermieden werden sollen. Diese präklinischen Studien sind aufgrund (i) der physikochemischen Eigenschaften von Eisenhüttenschlacken, die natürlichen Gesteinen ähneln, (ii) vergleichbarer Elementgehalte wie sie in der Umwelt vorkommen, (iii) ihrer geringen Wasserlöslichkeit sowie (iv) Extraktionsresistenz, und schließlich (v) des Fehlens von Toxizität bzw. systemischer Bioverfügbarkeit von Metallen nicht zielführend. Eisenhüttenschlacken werden seit mehr als zwei Jahrhunderten als Baustoff eingesetzt,

und daher gibt es langjährige Erfahrungen bezüglich möglicher Auswirkungen auf den Menschen. Eisenhüttenschlacken haben keine PBT-Eigenschaften (persistent, bioakkumulierbar und toxisch) oder vPvB-Eigenschaften (sehr persistent und sehr bioakkumulierbar). Sowohl in Zellkulturen (in vitro Versuche) mit Eisenhüttenschlacken als auch in Tierstudien via Inhalation (in vivo Versuche), die als der wahrscheinlichste Expositionsweg für den Menschen infrage kommt, wurde keine spezifische Gefahr entdeckt, was sehr gut zu den Ergebnissen früherer Untersuchungen mit Eisenhüttenschlacken passt.

Zusätzliche Tierversuche sind also nicht notwendig, da Eisenhüttenschlacken sich toxikologisch ähnlich wie natürliche Gesteine verhalten. Auch auf sonstige weitere Untersuchungen kann aufgrund der vorliegenden unbedenklichen Ergebnisse verzichtet werden.

Zusammenfassend zeigen die Resultate der toxikologischen Untersuchungen, dass von Eisenhüttenschlacken eine spezifische Gefährdung für den Menschen nicht ausgeht. <<<

LITERATUR

- [1] Sokol, A.; Bialucha, R.: REACH-Registrierung von Eisenhüttenschlacken – aktueller Stand, Report des FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V., 25 (2018) Nr. 2, S. 21-23
- [2] Prüfinstitute: Charles River Laboratories Preclinical Services, Tranent (PCS-EDI) Edinburgh, EH33 2NE, UK
IUF – Leibniz-Institut für umweltmedizinische Forschung gGmbH, Aufm Hennekamp 50, D-40225, Düsseldorf, Germany
- [3] "executive summaries" auf der ECHA-Webseite: <https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/registered-substances>
- [4] Drissen, P.: Art und Kornform staubförmiger Partikel aus der Aufbereitung von Eisenhüttenschlacken, Report des FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V., 16 (2009) Nr. 2, S. 5-8

ENTWICKLUNG EINER METHODE ZUR HYDRATATIONSPHASENZUORDNUNG UND QUALIFIZIERUNG DES ABDICHTUNGSPOTENTIALS VON GIESSPFANNENSCHLACKEN

Dr. rer. nat. D. Lohmann, Dr.-Ing. A. Ehrenberg

EINLEITUNG

Die Anforderungen an den Einsatz von Stahlwerksschlacken als Baustoff im Verkehrsbau haben auch vor dem Hintergrund der Diskussion um die Ersatzbaustoffverordnung deutlich zugenommen. Insofern ergibt es einen Sinn, sich wissenschaftlich mit alternativen Einsatzmöglichkeiten von Eishüttenschlacken zu beschäftigen. Für Gießpfannenschlacken bieten sich aufgrund ihrer Anteile an hydratisierbaren Bestandteilen und den damit einhergehenden zusätzlich abdichtenden Eigenschaften zwei Einsatzmöglichkeiten an, die schon seit längerem erfolgreich umgesetzt werden:

- als mineralische Dichtungsschicht in der Basisabdichtung einer Deponie
- als mineralische Dichtungsschicht in der Oberflächenabdichtung einer Deponie

In Bezug auf die Verwendung von Stahlwerksschlacken als Dichtungsmaterial sind insbesondere die durch die freien reaktiven Oxide CaO_{frei} und MgO_{frei} sowie re-

aktiven Aluminiumverbindungen hervorgerufenen Volumenvergrößerungs- bzw. Porenabdichtungerscheinungen durch Hydroxidbildung und anschließende Carbonatisierung von grundlegender Bedeutung. Eine direkte selektive Erfassung des CaO_{frei} -Gehaltes, des MgO_{frei} -Gehaltes und des Gehaltes an hydratisierbaren Aluminiumverbindungen – alle drei Phasen sind potentielle Abdichtungsreaktanden – ist derzeit jedoch nicht möglich!

Für den planbaren und erfolgreichen Einsatz von Schlacken als Oberflächen- oder Basisabdichtung ist es aber unabdingbar die abdichtungsbestimmenden Prozesse bereits im Vorfeld quantifizieren zu können.

Im Rahmen des AiF-Forschungsvorhabens 19277 N wurde erstmalig ein Verfahren entwickelt, welches es ermöglicht, Materialien hinsichtlich ihrer zusätzlichen Abdichtungsfähigkeit auf Grund deren hydratisierbarer Anteile innerhalb kurzer Zeit zu klassifizieren.

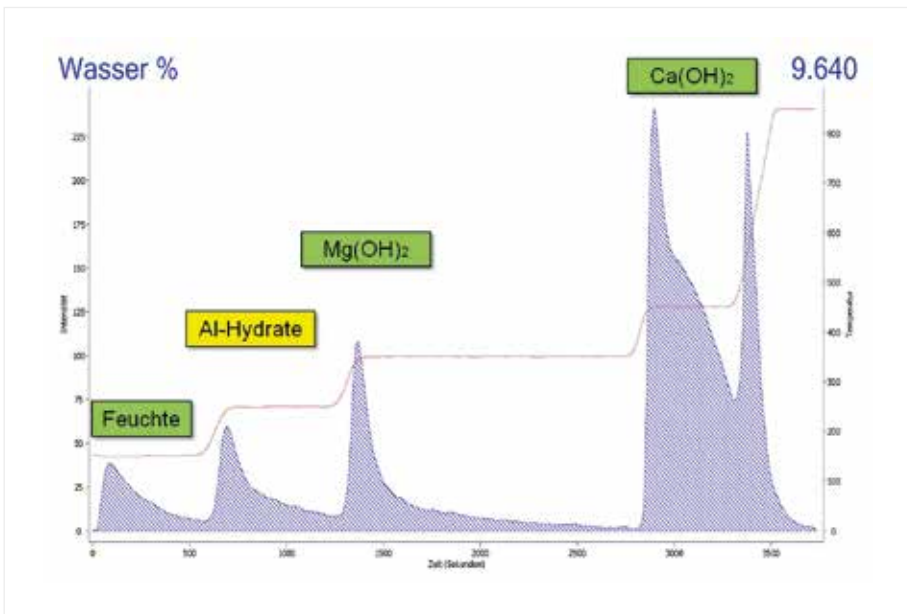


Bild 1: Verfahren zur selektiven Erfassung von gebundenem Wasser

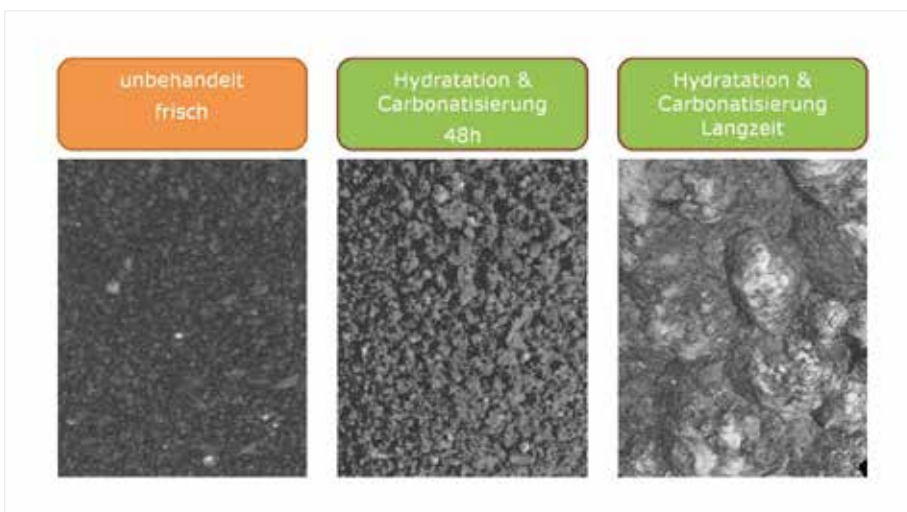


Bild 2: Vergleich von CT-Aufnahmen der Oberflächen zu den verschiedenen Behandlungsstufen

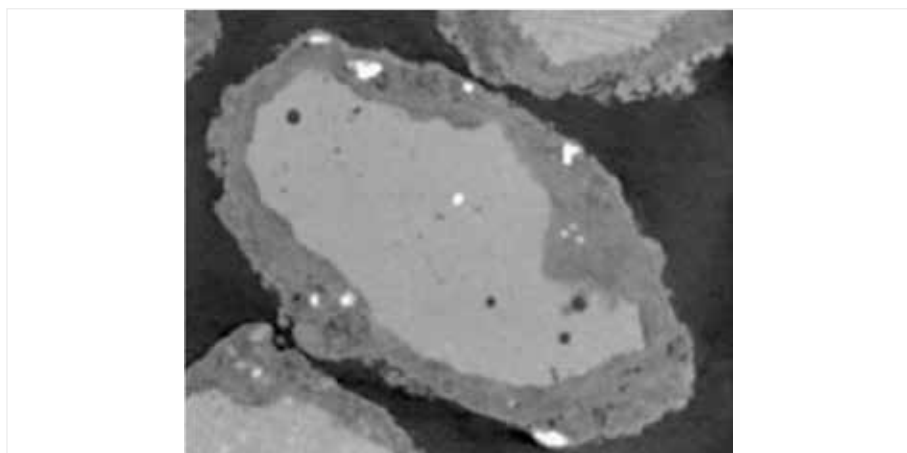


Bild 3: CT-Schichtaufnahme eines hydratisierten und carbonatisierten GPS-Korns

VERFAHRENSPRINZIP

Das entwickelte Verfahren besteht aus 2 Arbeitsschritten: die Hydratation der hydratisierbaren Anteile in dem vorliegenden Material und die anschließende Detektion des durch die Hydratation entstandenen gebundenen Wassers mittels IR-Spektroskopie. Durch den Vergleich mit dem originalen, nicht hydratisierten Material, kann der Anteil an abdichtenden Phasen (freies MgO, freies CaO, hydratisierbare Aluminiumphasen) berechnet werden (Bild 1).

Es wurden hinreichend gute Verfahrenskenndaten bezüglich der Präzision und der Richtigkeit des entwickelten Verfahrens ermittelt, so dass eine ausreichende Belastbarkeit und Validierung gegeben ist.

REAKTIVE GRUNDLAGE

Bild 2 zeigt die CT-Aufnahmen der Oberflächen einer Gießpfannenschlacke zu den verschiedenen Behandlungsstufen. Deutlich ist dabei die Bildung der Hydratations- und Carbonatisierungsprodukte zu erkennen, die u.a. für das Abdichten des Materials nach dem Einbau als Dichtungsschicht, z. B. in einer Deponie, verantwortlich ist.

Bild 3 zeigt die CT-Schichtaufnahme eines hydratisierten und carbonatisierten GPS-Korns. Deutlich ist die komplette Umschließung des Korns durch die Reaktionsprodukte zu erkennen. Die Zwischenräume wachsen auf diese Weise zu und dichten das Material ab.

ERMITTLUNG DER KENNDATEN UND EINSTUFUNG

Der Vergleich mit den Kenndaten des bisher zur Verfügung stehen-

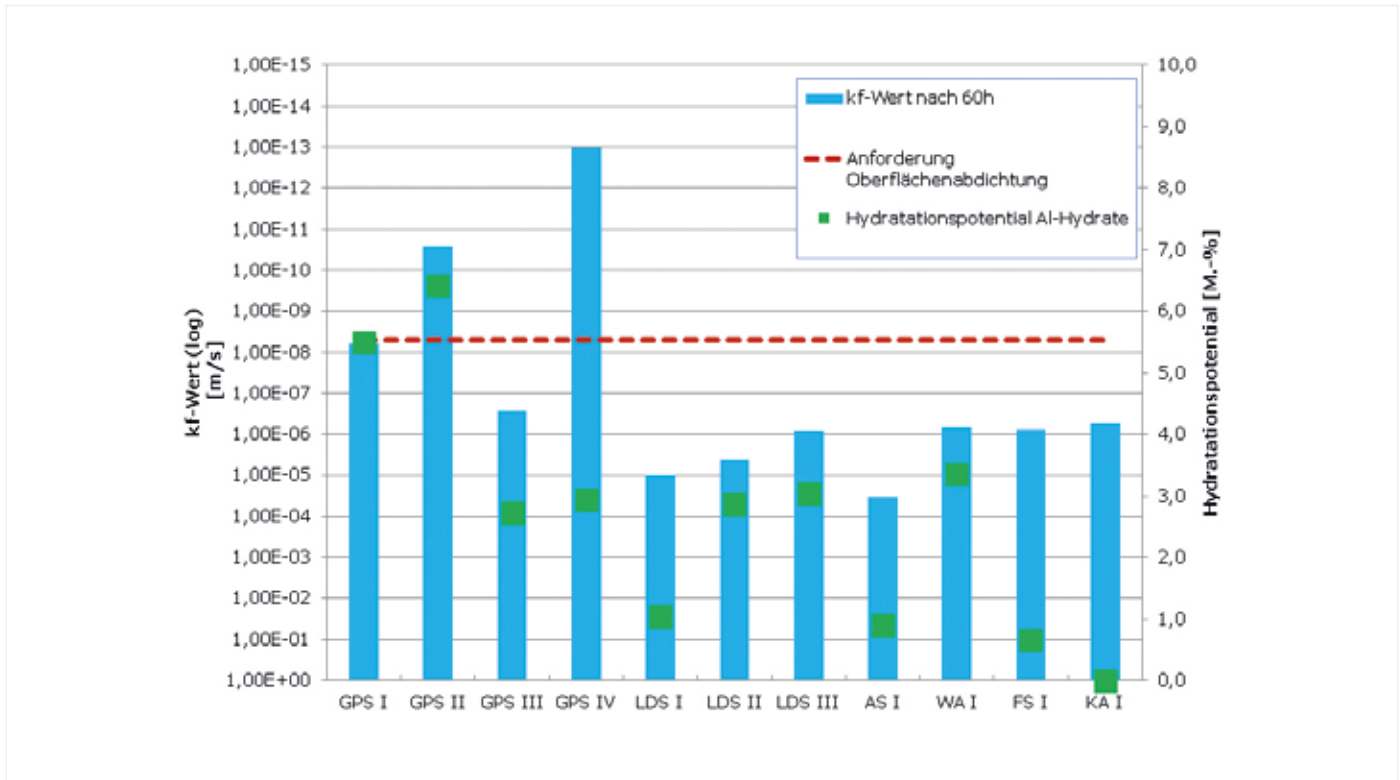


Bild 4: Gegenüberstellung der Durchlässigkeitskoeffizienten, gemessen nach 60h und dem Hydratationspotential der Aluminiumhydrate

den Verfahrens – der Ermittlung des Durchlässigkeitskoeffizienten (k_f -Wert) – in Bild 4 zeigt, dass das neue Verfahren, bezogen auf das Hydratationspotential, eine schnelle Einstufung in die Kategorien „besser geeignet“ oder „weniger geeignet“ liefern kann. Die ermittelten Werte ließen zwar keine strenge Korrelation zwischen den Hydratations- und damit auch Carbonatisierungspotentialen der Aluminiumphasen und den Durchlässigkeitskoeffizienten zu, jedoch ließen sich die Messwerte ausnahmslos in 2 Gruppen einteilen: Materialien mit einem Hydratationspotential der Aluminiumhydrate von >5 M.-% und Materialien mit einem Potential von <5 M.-%. Damit ergab sich der statistisch abgesicherte, qualitative Ansatz Materialien für eine

Verwendung als Dichtungsbau- stoff im Deponiebau als „besser geeignet“ einstufen zu können, die ein Hydratationspotential der Aluminiumhydrate von >5 M.-% besitzen. Die in Bild 4 dargestellte GPS IV war ein Sonderfall und darf nicht mit in die Betrachtung einbezogen werden.

Einen weiteren Vorteil des neuen Verfahrens bietet die Selektivität bezüglich der Einzelbetrachtung der abdichtenden Phasen innerhalb des Materials. Damit können abdichtende Eigenschaften (oder hydratisierungsbedingte Abdichtungserscheinungen) eines Materials im Idealfall einem oder mehreren der potentiellen Verursachern (freies CaO, freies MgO oder hydratisierbare Aluminiumphasen) zugeordnet werden.

ANDERE BAUSTOFFE

Angewendet wurde das Verfahren nicht nur bei GPS, sondern auch bei anderen Baustoffen verschiedenster Herkunft. Hierbei zeigte sich, dass dieses Verfahren eine grundlegende Universalität aufweist und sich damit nicht nur auf den Einsatz für bestimmte Materialgruppen beschränkt. Die in diesem Projekt untersuchten sonstigen Materialien erwiesen sich jedoch bezüglich der Abdichtungspotentiale als ungeeignet.

PRAXISVERSUCH

Für die praxisorientierte Anwendung dieses Verfahrens wurde eine GPS von einem Aufbereiter entnommen und zur weiteren Untersuchung zur Verfügung gestellt.

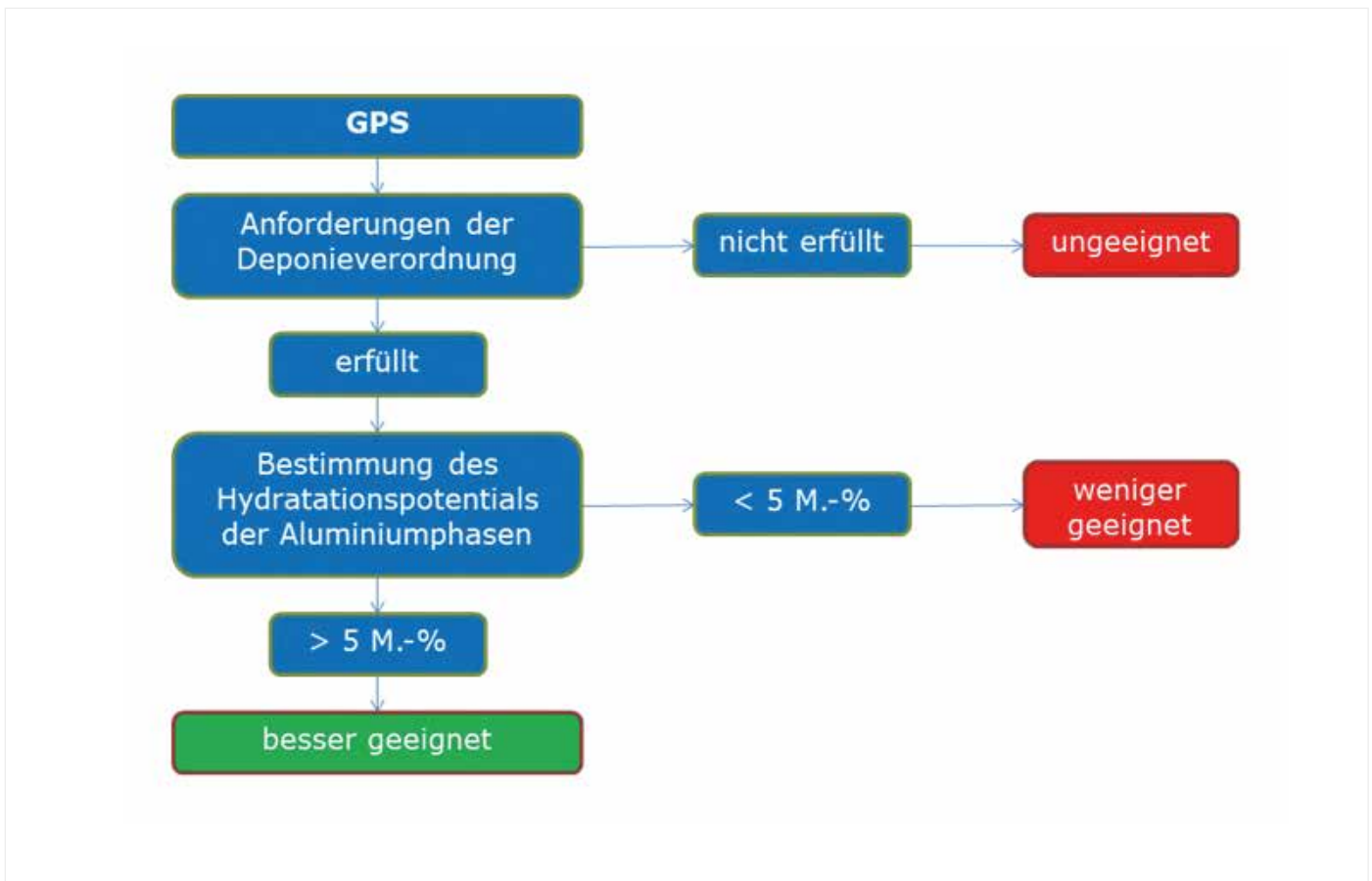


Bild 5: Handlungsempfehlung für die Einstufung einer GPS zur Verwendung als Dichtbaustoff in einer Deponie

Bild 5 zeigt die Handlungsempfehlung für die Einstufung einer GPS zur Verwendung als Dichtungsbaustoff in einer Deponie.

Die entnommene Werksschlacke wurde hydratisiert und mit dem neuen Verfahren analysiert. Aus den so ermittelten Ergebnissen wurde die Schlacke als „besser geeignet“ eingestuft. Daraufhin wurde bei dieser Werksschlacke der Durchlässigkeitskoeffizient bestimmt.

Es zeigte sich, dass die Einstufung in die Kategorie „besser geeignet“ über das neue Verfahren mit der Einstufung „ $< 5 \times 10^{-9}$ m/sec für Oberflächenabdichtungen“ auf

Grund des ermittelten k_f -Wertes übereinstimmt.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Es wurde ein Messverfahren entwickelt und eine Handlungsempfehlung abgeleitet, mit denen bereits auf dem Betriebsgelände eine Einstufung in eine der beiden Kategorien „besser geeignet“ oder „weniger geeignet“ als Deponieabdichtung erfolgen kann. So können Schlacken zeitnah einer entsprechenden weiteren Nutzung zugeführt werden.

DANKSAGUNG

Das hier vorgestellte IGF-Vorhaben Nr.: 19277 N der Forschungs-

vereinigung 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 ausdrücklich gedankt. <<<

ZUKÜNFTIGE NUTZUNG VON ELEKTROOFENSCHLACKEN ALS BAUPRODUKT GEMÄSS ERSATZBAUSTOFFVERORDNUNG

D. Algermissen, M. Sc.

(FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.)

T. Semleit, M. Sc. (Universität Duisburg-Essen, Institut für Technologien der Metalle)

EINLEITUNG

Für die Erzeugung von Rohstahl werden heute zwei wesentliche Prozessrouten genutzt: Zum einen der Prozess über einen Hochofen und einen LD-Konverter eines integrierten Hüttenwerks, zum anderen der Prozess mittels Elektrolichtbogenofen (ELO). Dabei ist der Hochofen auf den Einsatz von Eisenerz und Koks angewiesen, während der ELO mit bis zu 100 % Stahlschrott als Einsatzmaterial arbeitet. Dadurch kann ohne Qualitätseinbußen ein neues, hochwertiges Stahlprodukt in einem beinahe geschlossenen Rohstoffkreislauf mit einem zusätzlich deutlich geringeren Energieeinsatz und wesentlich geringeren CO₂-Emissionen [1] hergestellt werden. Damit gehört die Stahlerzeugung über den ELO zu einer der ressourceneffizientesten Technologien.

In beiden Verfahrensrouten ist Schlacke das unerlässliche metallurgische Werkzeug zur Reinigung des Stahls von Begleitelementen für die Stahlerzeugung [2]. Insgesamt werden bei der Stahlherstellung in Deutschland 14,0 Mio. t Schlacke erzeugt, von denen 5,5 Mio. t auf Stahlwerksschlacken, wie LD-, Elektroofen-, sekundärmetallurgische und Edelschlacken entfallen [3]. Heu-

te finden diese zu einem Großteil, sowohl ungebunden im Straßen- und Wegebau als auch gebunden im Asphalt, als Stückschlacken Verwendung. Durch die Substitution von Naturmaterialien werden die Ressourceneffizienz sowie die Energieeffizienz erhöht und durch die Verringerung der CO₂-Emissionen das Klima geschont. So konnten in den letzten 70 Jahren alleine im Verkehrsbau über 600 Millionen Tonnen natürliches Gestein eingespart werden.

Einerseits wird die Nutzbarkeit von Elektroofenschlacke (EOS) für die jeweilige Anwendung durch ihre physikalischen Eigenschaften z. B. Schlagzertrümmerungswert und Polierbarkeit bestimmt, so dass sie sich in gewissen Bereichen gegenüber Naturmaterialien als vorteilhafteres Baumaterial (z. B. Selbstverfestigung) auszeichnet [4]. Andererseits spielt die Eluierbarkeit von Begleitstoffen der EOS in Hinblick auf die Umweltverträglichkeit eine bedeutende Rolle. Ein dazu in Deutschland seit vielen Jahren gültiges Verfahren ist das S4-Schüttelverfahren [5-6], bei dem die Schlacke mit demineralisiertem Wasser in einem Wasser-/Feststoffverhältnis (W/F) von 10:1 für 24 h geschüttelt und im Anschluss das Eluat analysiert wird. Dies ermöglicht eine Aussage des

Einsatzes von EOS auf das Grundwasser und ist eine Grundvoraussetzung für deren Nutzung. Hier ist der offene Einbau ungebundener Schlacke von besonderer Bedeutung, da sie bei dieser Bauweise von Regenwasser durchströmt wird.

Gemäß der Kabinettsfassung der Ersatzbaustoffverordnung (EBV) [7] soll zukünftig gelten, dass

- das Schüttel-Elutionsverfahren weiterhin angewendet werden kann, allerdings mit einem veränderten Wasser-/Feststoffverhältnis von 2:1 [8]
- zur Untersuchung des Auslaugverhaltens maßgeblich das Aufwärtssperkolationsverfahren anzuwenden ist [9]
- alle Grenzwerte für die Einteilung in Anwendungsklassen neu festgelegt werden
- Molybdän als neuer Grenzwert mit aufgenommen wird.

Durch das zukünftig veränderte Schüttelverfahren mit dem geringeren Wasser-/Feststoffverhältnis oder das Aufwärtssperkolationsverfahren wird sich das Auslaugverhalten der Schlacken verändern, so dass die bisherigen Erfahrungen und diesbezüglichen Kenntnisse nur noch als bedingt gültig anzusehen sind.

Von daher ist es notwendig, dass insbesondere das Auslaugverhalten von Chrom, Vanadium und Molybdän aus den EOS unter Berücksichtigung der neuen Auslaugverfahren untersucht wird. Da Molybdän in den vergangenen Jahren für die Verwendbarkeit von EOS im Verkehrswegebau nicht reglementiert wurde, gibt es bislang wenig Erfahrungen, wie die Molybdänelution beeinflusst werden kann, um die spätere Konzentration im Eluat zu verringern

[10]. Zur sicheren Absenkung der Molybdänkonzentration im Eluat unter den Grenzwert der höchsten Anforderungsklasse SWS-1 ist es notwendig, Basiswissen über die Bindungsmechanismen von Molybdän aufzubauen, um über diesen Weg Methoden zur sicheren Einhaltung des Grenzwertes zu entwickeln.

Nach dem derzeitigen Regelwerk sind der pH-Wert, die elektrische Leitfähigkeit sowie die Konzentrationen von Chrom, Fluorid und Vanadium im Eluat [6] die entscheidenden Parameter anhand der die Schlacke hinsichtlich des Hauptanwendungsgebietes Straßenbau bewertet wird. Die Einhaltung dieser Grenzwerte wird heute von den Stahlproduzenten mit großem technischem und finanziellem Aufwand umgesetzt, um ein vermarktbare Produkt zu erhalten, welches der höchsten Anforderungsklasse entspricht [11]. Dies müsste auch zukünftig unter veränderten Grenzwerten sichergestellt werden. Denn der Markt der Anwendungsgebiete für die qualitativ niedrigeren Anforderungsklassen ist bereits heute nahezu gesättigt, sodass neue große Mengen an EOS nicht mehr verwertet werden könnten und spätestens nach Erreichen der Lagerkapazitäten in den Werken deponiert werden müssten.

AKTUELLER WISSENSSTAND

Zum Parameter Molybdän, welcher durch die geplante EBV erstmals in den Fokus des Umwelthaltens der vermarkteten Produkte der Eisen- und Stahlindustrie gelangt, gibt es derzeit kaum Erfahrungen über die Behandlungsmaßnahmen im schmelzflüssigen oder festen Zustand, um so die Elution

von Molybdän – insbesondere unter großtechnischen Bedingungen [12] – modifizieren zu können. Auch existieren in der internationalen Literatur nur wenige Informationen über die Möglichkeiten der Einflussnahme auf Molybdän in Stahlwerksschlacken oder anderen Nebenerzeugnissen [13-14].

Untersuchungen des FEhS-Instituts haben gezeigt, dass gemäß dem aktuellen Entwurf der EBV die EOS bei einem Großteil der Stahlwerke nicht die Anforderungsklasse SWS-1 einhalten würde. Bekannte Mechanismen, wie insbesondere bei reduzierten Schlacken aus der Edelstahlherstellung, die mittels Konditionierung durch ein metallurgisches Verfahren Chrom in Spinelle (feste Mineralphasen) einbinden und dessen Elution verhindern können, sind auf Molybdän nicht übertragbar.

Dabei zeigt sich in der Literatur, dass die geringen Gehalte an Molybdän in der Schlacke dazu führen, dass diese in den Mineralphasen kaum lokalisiert werden können. Erschwert wird dies zudem durch die große Anzahl an Oxidationsstufen, in welchen Molybdän vorliegen kann (-2 bis +6) [15]. In Abhängigkeit vom pH-Wert und dem Redoxpotential liegt es jedoch meist als +4 oder +6 wertig vor [16]. Im Gegensatz zu anderen Metallen verbleibt Molybdän bevorzugt in der Metallschmelze mit Gehalten um die 0,005-0,05 M.-% [17]. Da im Prozess des ELO nicht alle Resteisenpartikel ausreichend Zeit haben, aufgrund ihrer höheren Dichte von der Schlacke in die Metallschmelze überzugehen, verbleibt ein gewisser Anteil in der Schlacke, sodass in der erstarrten Schlacke Metallpartikel vom Mik-

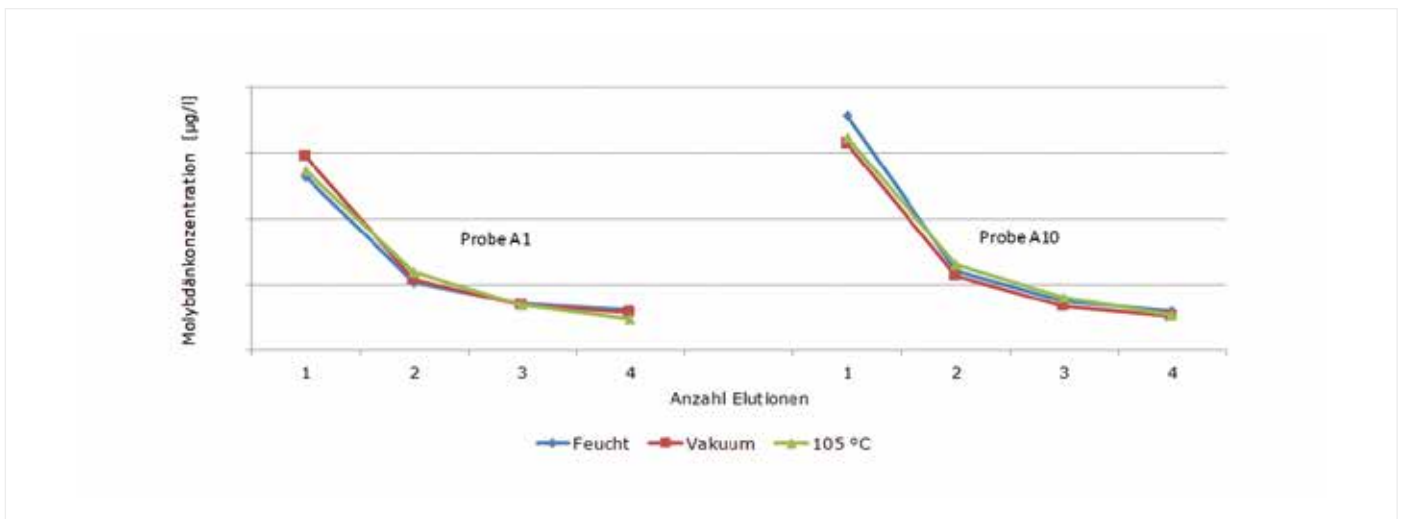


Bild 1: Mehrfachelution mit unterschiedlichen Trocknungsarten zwischen den Elutionen

ro- bis Millimeterbereich zu finden sind. Diese Partikel können ebenfalls zur Elution beitragen.

Im Rahmen anderer Untersuchungen zu Einsatzmöglichkeiten von EOS im Straßenbau in Schweden wurden mehrere Schlacken mit einem W/F-Verhältnis von 10:1 und 2:1 in einem Versuchsaufbau eluiert. Trotz der geringeren Feststoffanteile zeigte sich hier bei allen 10 untersuchten EOS, dass im W/F Verhältnis 10:1 mehr Molybdän ans Wasser abgegeben wurde als im W/F 2:1. Da dies jedoch im Rahmen eines Versuchsaufbaus zur Simulation einer Straße eruiert wurde, können die Ergebnisse nicht direkt auf das Schüttelverfahren übertragen werden [18]. Es zeigt jedoch wie unterschiedlich die Ergebnisse zur Molybdänauslaugung zwischen den Untersuchungen sind.

In einer weiteren Studie im Rahmen einer Dissertation [19-20] wurde das Elutionsverhalten u. a. von Molybdän auf Basis unter-

schiedlicher Abkühlungsgeschwindigkeiten betrachtet. Schnelle Abkühlungen führten dabei meist zu einer verringerten Auslaugung, was jedoch nicht in allen Fällen zutrifft und dadurch lediglich Indizien existieren. Da die EOS in der Studie wiederaufgeschmolzen wurde, kann nicht sicher davon ausgegangen werden, dass diese dabei in ihren Eigenschaften nicht ungewollt verändert wurde, insbesondere da durch die Verwendung eines Graphittiegels eine reduzierende Wirkung auf die Schlacke ausgeübt wurde.

Es kann zusammengefasst werden, dass in der heutigen Literatur keine Konditionierungsmöglichkeiten, weder auf chemischer noch auf mineralischer Basis, der schmelzflüssigen EOS beschrieben sind, um die Elution zu verringern.

AUSWASCHBARKEIT

Aus Voruntersuchungen ist bekannt, dass Molybdän ein Element ist, welches durch mehrfache Elu-

tion ausgewaschen werden kann. Dadurch erwiesen sich Versuche in anderen Forschungsvorhaben mittel Waschapparaturen für Molybdän als vorteilhaft [21]. Bei einer Probe war auffällig, dass eine Trocknung zwischen den Waschvorgängen zu einer erneuten, deutlichen Erhöhung der Molybdänauslaugung führt. Deshalb wurden an zwei Proben Versuche mit unterschiedlichen Trocknungsarten zwischen den einzelnen Elutionen durchgeführt.

Zwischen den 4 Elutionen (Bild 1) wurde entweder nicht getrocknet (feucht, blau), mittels Vakuum getrocknet (rot) sowie bei 105 °C in Luftatmosphäre getrocknet (grün). Dabei ist zu erkennen, dass es trotz der Hinweise aus den Voruntersuchungen keine deutlichen Unterschiede zwischen den verschiedenen Verfahren gibt. Dieser Weg wird deshalb zunächst nicht weiterverfolgt. Dennoch wird bestätigt, dass ein Waschen eine Verringerung der Molybdänelution bewirkt. Nach der ersten

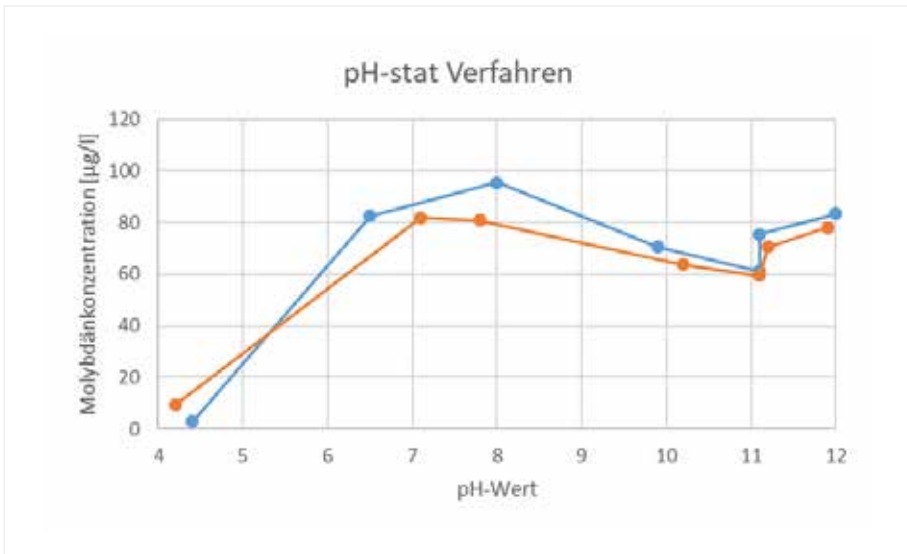


Bild 2: Einfluss des pH-Werts auf die Löslichkeit von Molybdän



Bild 3: Duktil verformte Metallpartikel in den Fraktionen >250 µm

Elution konnte bereits die Auslaugung um über 60 % verringert werden. Betrieblich würde dies für die Mengen in einem Elektrostahlwerk jedoch neben einem deutlich erhöhten Platzbedarf, eine Kreislaufführung mit großen Mengen Wasser sowie eine kostenintensive Waschwasserreinigungsanlage zur Folge haben.

ABHÄNGIGKEIT VOM PH-WERT

Je nach pH-Wert des Eluenten während der Elution gehen unterschiedlich große Mengen an Molybdän in das Eluat über. Um diese Zusammenhänge aufzuzeigen, bietet sich das pH-stat Verfahren an [gemäß CEN/TS 14997]. Dazu wurden zwei EOS ausgewählt, welche bei pH-Werten von 4 – 12 untersucht wurden.

In Bild 2 zeigt sich, dass maßgeblich im EOS-typischen pH-Wert Bereich von 11 - 12 ein Sprung zu sehen ist, der bei einer statistischen Auswertung größerer Probenmengen das Auffinden von Korrelationen erschweren kann. Bei sehr niedrigen pH-Werten von 4 besitzt die Löslichkeit ein Minimum, während das Maximum im eher neutralen Bereich von 7 – 8 liegt.

TRENNUNG DER FRAKTIONEN METALLISCH, OXIDISCH MAGNETISCH UND OXIDISCH NICHT MAGNETISCH

Basierend auf Voruntersuchungen zur magnetischen Trennung der Fraktionen, wurde ein Verfahrensschema entwickelt, um die Fraktionen **metallisch, oxidisch magnetisch** und **oxidisch nicht magnetisch** zu erhalten.

Die Trennung der **metallischen** und **oxidischen** Fraktion kann-



Bild 4: Trennrinne zur magnetischen Trennung der oxidischen Fraktion

te durch Aufbrechen und Mahlen erreicht werden. Aufgrund der Duktilität von Metall sowie der Brüchigkeit von Schlacke konnte das Material nach Siebung in zwei Fraktionen getrennt werden. Die so entstandenen Siebfraktionen wurden lichtmikroskopisch untersucht, um die Fraktionen als **metallisch** oder **oxidisch** einstufen zu können. Nachfolgend wurden die Fraktionen $>250\ \mu\text{m}$ als **metallisch** sowie die Fraktionen $<250\ \mu\text{m}$ als **oxidisch** eingestuft. Die duktilen metallischen Partikel sind in den größeren Fraktionen ($>250\ \mu\text{m}$) eindeutig identifizierbar, wie anhand von Bild 3 zu erkennen ist.

Die entstandene oxidische Fraktion wurde magnetisch getrennt, um eine oxidisch magnetisch und eine oxidisch nicht magnetische Fraktion zu erhalten. Die magnetische Trennung wurde in einer Vibrationsrinne mit angebrachten, höhenverstellbaren Dauermagneten (Bild 4) durchgeführt. Die

Vibrationsrinne arbeitet mit zwei sich überlagernden Schwingungen als Transport- und Vibrationsmechanismus, sodass eine homogene Verteilung des Materials über die gesamte Rinnenbreite gewährleistet ist und eine sehr genaue, trockene magnetische Trennung des feinen Materials stattfinden kann.

So konnten größere Probemengen getrennt und der personenbezogene Einfluss minimiert werden. Durch die Position und Anzahl der Magneten, die am Deckel der Rinne befestigt sind, wurde zusätzlich der Einfluss von Klemmkorn minimiert.

Die **oxidisch nicht magnetische** Fraktion zeigt gesamt betrachtet die niedrigste Molybdäusauflaugung, sodass die maßgeblichen Einflüsse durch die **magnetischen** Fraktionen **oxidisch** und **metallisch** erfolgen. Dies wurde anhand mehrerer Schlacken, regulär aus dem Betrieb sowie be-

trieblich mit Molybdän angereichert, verifiziert.

EINFLUSS DER GRANALIEN AUF DIE AUSLAUGUNG

Um die Auslaugung der metallischen Fraktionen weiter zu verfolgen, wurden Granalien aus technisch reinem Eisen und zulegiertem Ferromolybdän in einem Wasserstrudel erzeugt. Zur Darstellung eines Extremfalls wurde eine Eisenschmelze mit etwa 5 M.-% Molybdän erzeugt und im demineralisierten Wasser granuliert. Die Kugeln wurden bei $105\ \text{°C}$ getrocknet und – wie auch die Schlacke – gemäß Schüttelverfahren 2:1 ausgelaugt.

Auslaugbarkeit

Die ICP-Messung des Eluats ergab, dass die im Labor erzeugten, hoch molybdänhaltigen Eisengranalien eine starke Auslaugung bis über mehrere mg/l an Molybdän aufweisen. Die unterschiedlichen Granaliengrößen wurden aufgrund der unterschiedlich großen Ober-

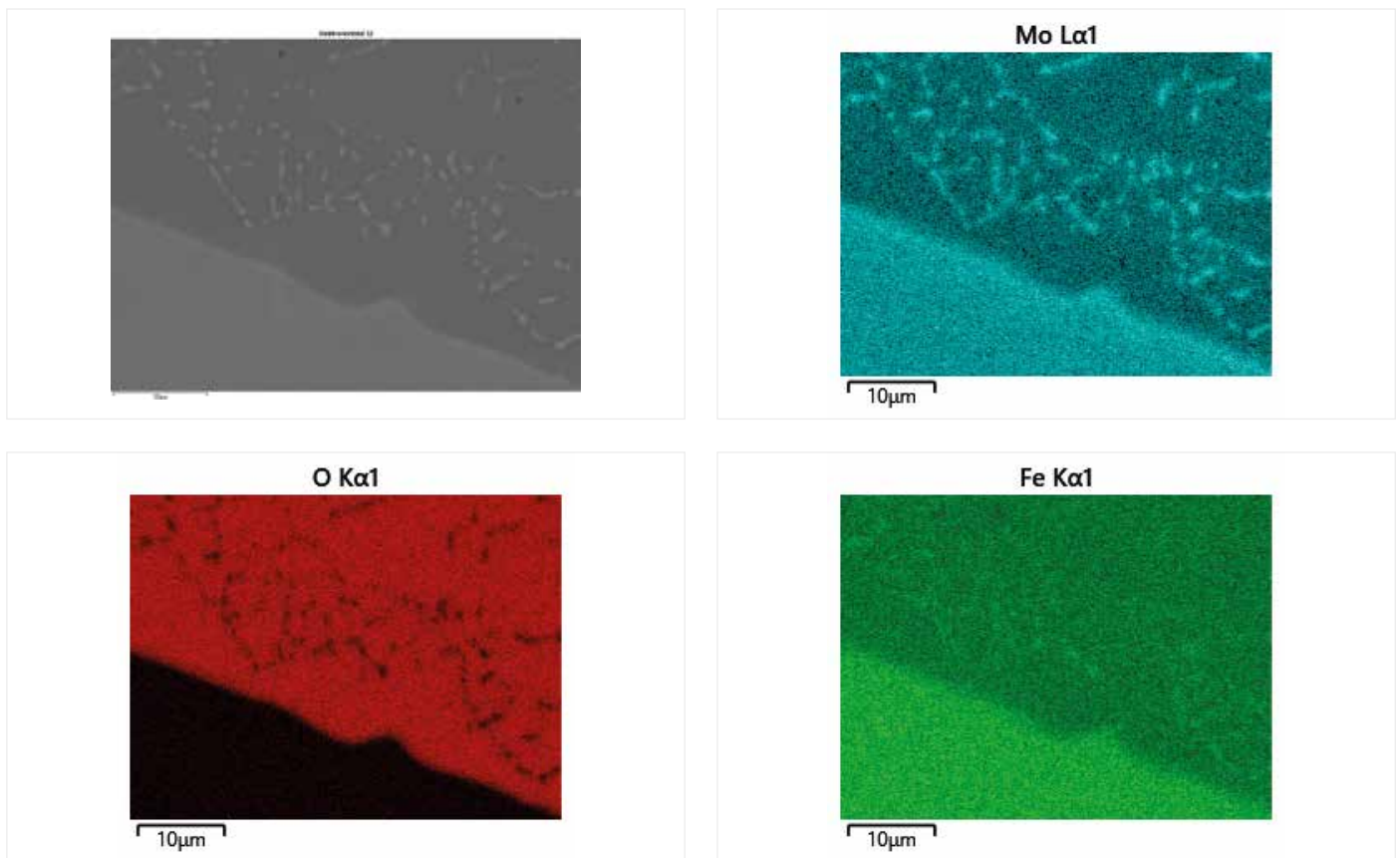


Bild 5: REM Elektronenbild und EDX Mapping von Molybdän, Sauerstoff und Eisen

fläche als Fraktionen ausgelaugt. Eine eindeutige Korrelation konnte hierbei jedoch nicht festgestellt werden.

Zur Verifizierung der Messmethodik wurden vor der ICP-Messung neben dem regulären Vorgehen (Filterieren bei 45 µm und Ansäuern des Eluats) auch feinere Filter von 20 µm eingesetzt sowie das Eluat ohne Ansäuern direkt gemessen. Die gemessenen Molybdänkonzentrationen unterschieden sich dabei um etwa 15 %, Tabelle 1.

Filter	45 µm	45 µm	20 µm
Ansäuern	ja	nein	nein
Molybdän	Referenz	-13 %	-15 %

Tabelle 1: Einfluss der Filtergröße und des Ansäuerns vom Eluat auf die gemessene Molybdänkonzentration

Um einen geringen Einfluss durch Abrasion zu zeigen, wurde ebenfalls eine mit 5 M.-% Molybdän dotierte Eisenschmelze erzeugt, in eine Kokille gegossen und als 20 mm Rundmaterial abgedreht. Mit einer Eintauchtiefe von 8,2 cm wurde dieser Stab über 24 h bei 40 Umdrehungen/min in demineralisiertem Wasser ausgelaugt. Die Molybdänkonzentration lag dabei auf einem sehr niedrigen Niveau, auch wenn die Oberfläche von etwa 50 cm² nicht mit der spezifischen Oberfläche der Granalien vergleichbar ist. Jedoch konnte bei den Granalien auch keine Korngrößenabhängigkeit zur Molybdänauslaugung gefunden werden.

Untersuchung der Granalien vor/nach Auslaugung

Die Untersuchung der Granalien

im Rasterelektronenmikroskop (REM) zeigt, dass sich eine oxidische Randschicht gebildet hat. Dort ist maßgeblich das Eisen homogen mit dem Sauerstoff beheimatet, jedoch beinhaltet die Oxidschicht noch metallische Eisen-Molybdän-Einschlüsse, wie im Mapping mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) deutlich wird (Bild 5). Lediglich im Übergangsbereich von etwa 3 µm zwischen Metall- und Oxidschicht liegen Eisen, Molybdän und Sauerstoff nebeneinander vor.

Diese Beobachtungen konnten bei allen untersuchten Granalien gemacht werden. Es ist zu vermuten, dass bei der Auslaugung die Oxidschicht gelöst wird und somit auch feinste Eisen-Molybdänpartikel in Lösung gehen. Diese Partikel

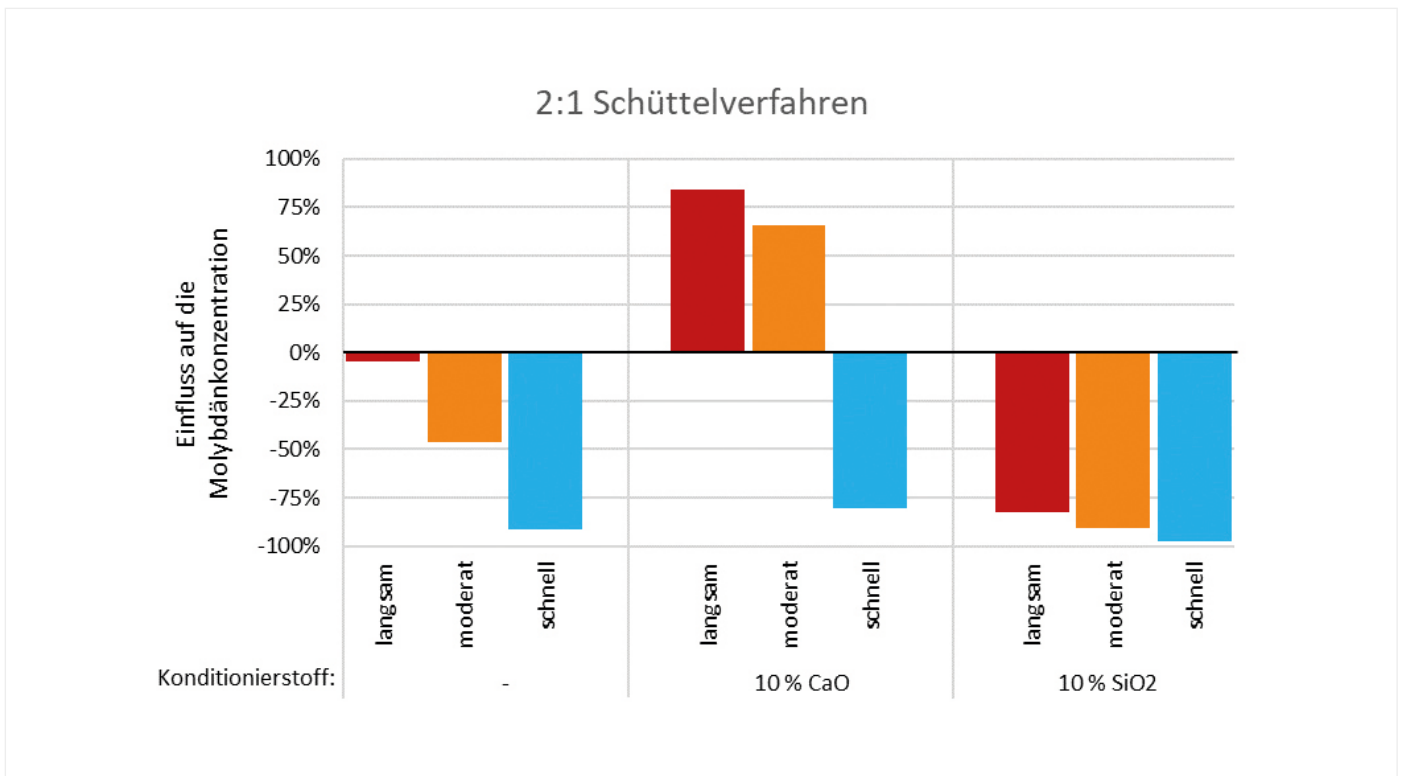


Bild 6: Laborversuche zum Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit sowie CaO- und SiO₂-Zugabe auf die Molybdänauslaugung der Schlacke

werden nur marginal durch den Eluat-Filter zurückgehalten und gehen durch ein Ansäuern zwanghaft in Lösung. Dadurch können bei der ICP-Messung diese hohen Konzentrationen entstehen.

KONDITIONIERUNG

Laborversuche

Da eine Verringerung der Molybdänauslaugung der erstarrten Schlacke in ihre Möglichkeiten begrenzt ist, wurden auch Untersuchungen zur Konditionierung im schmelzflüssigen Zustand durchgeführt. Mit dem Wissen um einen Beitrag von oxidierten Rohstahl-Granalien auf die Molybdän-Auslaugung wurden zunächst Schmelzversuche im Labor durchgeführt, um den Einfluss einer C/S-Basizitätsänderung sowie der Abkühlgeschwindigkeit zu ermitteln.

Dazu wurden Tiegel mit einer MgO-Masse als Schlackenkontakfläche gewählt, welche nur einen geringen Einfluss auf die chemische Zusammensetzung haben. Es wurden 15 Versuche durchgeführt. Dabei wurde die Abkühlgeschwindigkeit (langsam, mittel, schnell) variiert und die Basizität mittels Branntkalkzugabe erhöht sowie durch Quarzsandzugabe verringert. Die Konditionierstoffe wurden mittels Wolframstab zur Homogenisierung in die Schmelze eingerührt. Die Abkühlung erfolgte im Ofen (langsam), an Raumtemperatur (moderat) und durch Abgießen auf eine Stahlplatte (schnell).

In Bild 6 wird deutlich, dass sich eine schnelle Abkühlung ebenso wie die Zugabe von SiO₂-Trägern positiv auf die Molybdän-Auslau-

gung auswirkt. Die Kalkzugabe erhöht grundsätzlich die Auslaugung, was bei einer schnellen Abkühlung jedoch nur noch einen untergeordneten Einfluss hat.

Betriebsversuche

Während des Elektroofenprozesses ist die mögliche Einflussnahme begrenzt, da das Hauptprodukt Rohstahl in diesem Aggregat nicht in seiner Qualität gefährdet werden darf. Aus diesem Grund wurde eine Konditionierung im Schlackenkübel während des Abstichs gewählt.

Als Referenz wurde eine Probe vor dem Schlackeabstich über die Ofentür aus dem Elektrolichtbogenofen entnommen. Die SiO₂-Behandlung fand durch kontinuierliches Einbringen während des Schlackeabstichs statt. Die be-

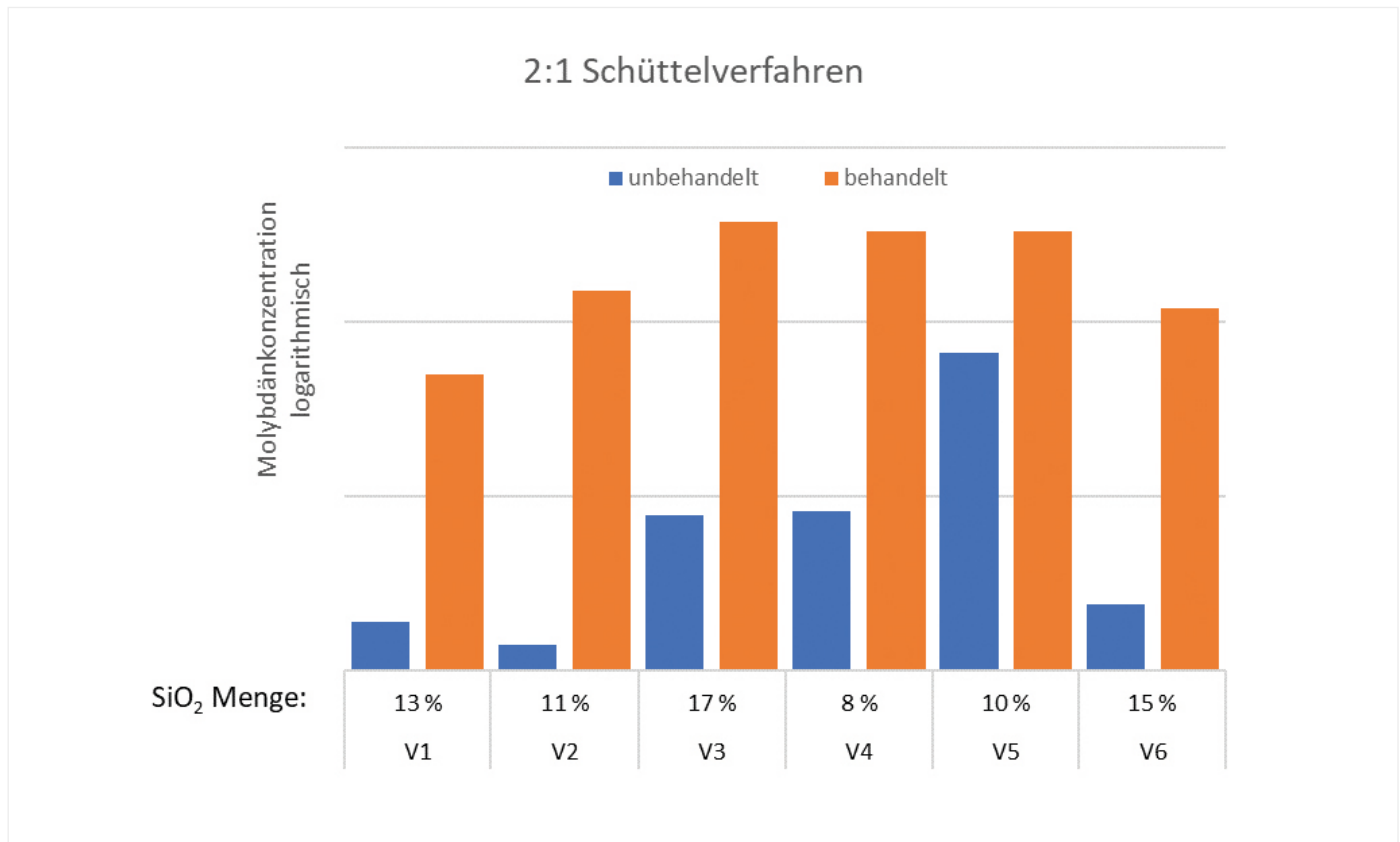


Bild 7: Vergleich der Mo-Auslaugung unbehandelte mit SiO₂-behandelter Betriebsschlacke

handelte Schlacke wurde im Kübel zum Schlackenbeet transportiert, anschließend gekippt und beprobt.

Die Auswertung in Bild 7 zeigt, dass die behandelte Probe bis zu über Faktor 100 mehr Molybdän auslaugt, als die unbehandelte Probe, dessen Molybdänkonzentration im Bereich der Nachweisgrenze liegt. Jedoch bedingte die Probenahme der unbehandelten Schlacke eine deutlich schnellere Abkühlung als im Kübel, da diese mehrfach über die Ofentür mit einem kleinen Probegefäß erfolgte. REM-Aufnahmen zeigten bei den schnell abgekühlten Proben eine homogene, diffuse Matrix, in der sich keine optisch separat erkennbaren Mineralphasen ausgebildet haben. Dagegen ist bei der lang-

sam abgekühlten Probe Molybdän maßgeblich mit dem Eisen beheimatet und sehr arm an Sauerstoff.

DISKUSSION UND ZUSAMMENFASSUNG

Die Arbeiten des kurz dargestellten Forschungsvorhabens waren auf die neuen Auslaugverfahren und Grenzwerte der zukünftigen EBV fokussiert. Da es bisher in der Literatur keine Beschreibung der Bindungsform von Molybdän in Stahlwerksschlacken und keine Behandlungsmaßnahmen zur Verringerung der Auslaugung bekannt sind, lag hier der Schwerpunkt des Projektes.

Die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen sowie der REM-Aufnahmen zeigen, dass

Molybdän eine hohe Affinität zum Eisen besitzt und deshalb vornehmend in der metallischen Matrix zu finden ist. Dies wird durch die Trennung in die drei Fraktionen metallisch, oxidisch magnetisch und oxidisch nicht magnetisch deutlich, da die oxidisch nicht magnetische Fraktion am wenigsten Molybdän auslaugt.

Weiterhin wurde deutlich, dass auch aus metallischen Granalien eine Auslaugung von Molybdän stattfindet. Dies geschieht maßgeblich, wenn sich eine Oxidschicht um die Granalien gebildet hat. In diese Matrix ist das metallische Molybdän eingeschlossen und kann beim abrasiven Schüttelverfahren herausgelöst werden. Dadurch tragen auch feinste

metallische Einschlüsse, die durchaus in Elektroofenschlacken auftreten können, zu einer Molybdän-auslaugung bei. Somit können Zusammenhänge der Mo-Auslaugung in der mineralischen Fraktion überlagert werden, sodass eine eindeutige Identifizierung sehr schwer fällt und bisher nicht erfolgen konnte.

Die Laborversuche mit Elektroofenschlacke zeigen, dass sich eine Erhöhung des CaO-Gehalts negativ auf die Molybdänauslaugung auswirkt, während eine SiO₂-Konditionierung einen positiven Trend zeigt. Jedoch ist der Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit deutlich größer. Somit konnte in den Laborversuchen bereits durch schnellere Abkühlung eine Verringerung der Auslaugung erwirkt werden. Durch Zugabe von Branntkalk wurde dieser Effekt verringert und durch Zugabe von SiO₂-Trägern verstärkt.

Auch die Betriebsversuche bestätigen diese Erkenntnis. Die Auslaugung der SiO₂ konditionierten, langsam erstarrten EOS lag unter durchschnittlichen Werten der Status-Quo Analyse, während die schnell abgekühlten Löffelproben der unbehandelten EOS eine Mo-Auslaugung nahe der Nachweisgrenze zeigen.

Die Ergebnisse müssen im Betrieb noch weiter verifiziert werden. Bei der stahlwerksgerechten Umsetzung dieser Maßnahmen müssen neben der schnellen Abkühlung weitere Aspekte berücksichtigt werden, wie eine möglichst große Korngröße der EOS, um die etablierten Märkte auch weiterhin bedienen zu können. Weiterhin stellt eine schnelle Abkühlung über die gesamte Schlackenmenge eine besondere Herausforderung dar, da Schlacke mit einer geringen Wärmeleitfähigkeit die Wärme, beispielsweise an eine Abkühlplatte, in Abhängigkeit der Schichthöhe nicht schnell genug abführen lässt.

DANKSAGUNG

Das AiF-IGF-Vorhaben 19252 N „NEo EBV“ 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. <<<

LITERATUR

- [1] Deike, R.: Die Bedeutung energieintensiver metallurgischer Betriebe unter dem Aspekt des Recyclings von Eisen, Stahl und NE-Metallen, TK-Verlag, 2016
- [2] Rekersdrees, T.; Schliephake, H.; Schulbert, K.: Aufbau und Prozessführung des Lichtbogenofens unter besonderer Berücksichtigung des Schlackenmanagements Mineralische Nebenprodukte und Abfälle, TK-Verlag (2014), S. 305-326
- [3] Merkel, Th.: Erzeugung und Nutzung von Eisenhüttenschlacken 2016 Report des FEHS - Institut für Baustoff-Forschung e.V., 24 (2017) Nr. 1, S. 15
- [4] Motz, H.; Mudersbach, D.: Zukunftstechnologien für Energie- und Bauwirtschaft am Beispiel der Schlacken aus der Elektrostahlherstellung, Schlacken aus der Metallurgie, Band 2, TK Verlag (2012), S.151-167
- [5] DIN 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)
- [6] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen: Technische Lieferbedingungen für Gesteinskörnungen im Straßenbau (TL Gestein-StB), Edition 2004/Version 2007
- [7] Verordnung zur Einführung einer Ersatzbaustoffverordnung, zur Neufassung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung und zur Änderung der Deponieverordnung und der Gewerbeabfallverordnung, BT-Drucksache 18/12213
- [8] DIN 19529: Elution von Feststoffen - Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg, 2009-1
- [9] DIN 19528: Elution von Feststoffen - Perkolationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen, 2009-1
- [10] Bialucha, R.; Sokol, A.: Untersuchungen zur Übertragbarkeit der Ergebnisse verschiedener Auslaugverfahren auf bestehende Bewertungsmaßstäbe, Straße und Autobahn 62 (2011) 12, S. 859-865
- [11] Schüler, S.; Markus, H.-P.; Algermissen, D.; Mudersbach, D.: Qualität der Elektroofenschlacke aus der Qualitätsstahlherstellung als Funktion der Metallurgie, Stahl und Eisen, 135 (2015), Nr. 3, S. 49-62
- [12] Matern, K.; Rennert, T.; Mansfeldt, T.: Molybdate adsorption from steel slag eluates by subsoils, Chemosphere 93 (2013), S. 2108-2115
- [13] Meima, J. et al.: Carbonation processes in municipal solid waste incinerator bottom ash and their effect on the leaching of copper and molybdenum, Applied Geochemistry Nr. 17 (2002), S. 1503-1513
- [14] Cornelis, G.; Johnson, C.; van Gerven, T.; Vandecasteele, C.: Leaching mechanisms of oxyanionic metalloids and metal species in alkaline solid wastes, Applied Geochemistry Nr. 23 (2008), S. 955-976
- [15] Mitchell, P.: Molybdenum in enzymatic and heterogenous catalysis, Journal of Inorganic Biochemistry, 28 (1986), S. 107-123
- [16] Fox, P.; Doner, H.: Accumulation, Release and Solubility of Arsenic, Molybdenum and Vanadium in Wetland Sediments, Journal of Environmental Quality, 32 (2003), S. 2428-2435
- [17] Heindl, A. et al.: EU 9 Entwicklung von nachhaltigen Entscheidungskriterien zur sicheren Ablagerung und Verwertung von Eisenhüttenschlacken. Schlussbericht des Forschungs- und Entwicklungszentrums für Sondertechnologien, 2005
- [18] Herrmann, I.; Andreas, L.; Lidström Larsson, M.; Gustafsson, B.: Reuse of Steel Industry Slags in Landfill Top Cover Constructions, Securing the Future, Skellefteå, 27.6. - 1.7. 2005, S. 409-416
- [19] Engstrom, F.; Tossavainen, M.: Characteristics of steel slag under different cooling conditions, Waste Management, Volume 27, Issue 10, 2007, S. 1335-1344
- [20] Tossavainen, M.: Leaching Results in the Assessment of Slag and Rock Materials as Construction Material, Doctoral Thesis, Luleå University of Technology, 2005:44
- [21] Algermissen, D. et al.: Control of slag quality for utilization in the construction industry (SLACON), European Commission RFCS Final Report RFSR-CT-2012-00006, 2016

BETONTECHNOLOGISCHE BERATUNG UND QUALITÄTSKONTROLLE IM TRINKWASSERBEREICH – TEIL 2: BESCHREIBUNG DER BETON- OBERFLÄCHE

Dipl.-Ing. K. Bußmann

EINLEITUNG

Auf die Dichtigkeit des Betongefüges, insbesondere des Zementsteingefüges nehmen vor allem der w/z-Wert sowie Art und Dauer der Nachbehandlung des Betons Einfluss. Die betontechnologisch relevanten und nachweisbaren Poren im Zementstein unterscheiden sich in erster Linie durch ihre Entstehung während der Hydratation des Zementes.

Die nach vollständiger Hydratation des Zements verbleibenden Kapillarporen wirken sich negativ auf die Dichtigkeit des Zementsteingefüges aus. Sie entstehen durch überschüssiges, nicht bei der Hydratation des Zementes verbrauchtes Wasser. Während der Hydratation des Zements verringert sich der Anteil an Kapillarporen, da die Hydratationsprodukte teilweise den Raum des verbrauchten Wassers einnehmen.

Im Gegensatz zu den Kapillarporen beeinträchtigen die Gelporen die Dichtigkeit des Zementsteingefüges nicht, da sie stets mit Porenlösung gefüllt sind und dadurch nahezu undurchlässig für Flüssigkeiten und Gase sind.

Wie bereits im Report des FEhS-Instituts 2/2018 berichtet, investieren die Wasserwerke Westfalen GmbH (WWW) zukunftsorientiert in Wasseraufbereitungsanlagen, um die Ansprüche an eine gleichbleibende hohe Wasserqualität langfristig zu gewährleisten.

Die Planung und die Herstellung der neuen Trinkwasseraufbereitungsanlage am Standort Westhofen in Schwerte wurde durch das FEhS-Institut betontechnologisch begleitet.

Die Hauptaufgabe der Betontechnologen des KompetenzForums Bau im FEhS-Institut war wesentlich mit dazu beizutragen, dass die Betonoberfläche der Innenseiten der Reinwasserbehälter möglichst poren- und lunkerfrei erstellt wird. Zur Verringerung des w/z-Wertes bzw. zur Erhöhung der Dichtigkeit des Betons im oberflächennahen Bereich wurde die Sohlplatte vakuumiert und flügelgeglättet und die Schalungsseite der Wände zum Trinkwasser mit wasserabführenden Schalungsbahnen zur Drainage von Überschusswasser belegt.

DURCHGEFÜHRTE UNTERSUCHUNGEN

Um die Porosität der Innenflächen des Trinkwasserbehälters besser beschreiben zu können, wurden im Herbst 2018 durch technische Mitarbeiter des FEhS-Instituts insgesamt 12 Betonbohrkerne mit einem Durchmesser und einer Länge von ca. 50 mm aus unterschiedlichen Bereichen der Sohle und der Wände der Reinwasserbehälter entnommen. Die Proben sind in der nachfolgenden Tabelle 1 mit Zuordnung aufgelistet.

Untersuchungsstelle	Probenbezeichnung	Bauteil	Entnahmebereich
1	BK 1.1	Sohle	vakuumierte Fläche
1	BK 1.2	Sohle	nicht vakuumierte Fläche
1	BK 1.3	Wand	Behälterinnenseite
1	BK 1.5	Wand	Außenseite
2	BK 2.1	Sohle	vakuumierte Fläche
2	BK 2.2	Sohle	nicht vakuumierte Fläche
2	BK 2.3	Wand	Behälterinnenseite
2	BK 2.5	Wand	Außenseite
3	BK 3.1	Sohle	vakuumierte Fläche
3	BK 3.2	Sohle	nicht vakuumierte Fläche
3	BK 3.3	Wand	Behälterinnenseite
3	BK 3.5	Wand	Außenseite

Tabelle 1: Probenzuordnung

Für die Untersuchung wurde von den aus dem Bauwerk entnommenen Bohrkernen die zu analysierende Oberfläche in Schichtdicken von 10 mm abgesägt.

Durch manuelle, schonende Aufbereitung wurden aus diesen Scheiben Bruchstücke mit 5 bis 8 mm Durchmesser hergestellt. Anhaftende Feinanteile wurden mit Isopropanol abgewaschen und die Bruchstücke für 24 Stunden unter Vakuum getrocknet.

Die Proben wurden zur Bestimmung des Porenvolumens und der Verteilung des Porenvolumens mit einem Quecksilberdruckporosimeter untersucht.

Für jede Probe wurde die aufbereitete Körnung 5/8 mm in ein Dilatometer eingefüllt, wobei typischerweise etwa 3,5 g eingewogen wurden. Das Verfüllen des Dilatometers mit Quecksilber und die Messung von Makroporen erfolgten mit einem hochauflösenden Porosimeter Pascal 140. Der Druckaufbau erfolgte schrittweise bis 400 kPa (=4 bar). Nach Druckabbau und Umsetzen des mit Quecksilber und Probe gefüllten Dilatometers in einen Autoklaven erfolgte die Mikroporen-Messung mit einem Pascal 440. Der Druckaufbau erfolgte schrittweise bis 200 MPa (=2.000 bar). Dabei wurden die zugänglichen Poren mit Durchmesser von 3,7 bis 50.000 nm (0,37 bis 50 µm) erfasst. Messwerterfassung und -auswertung erfolgte mit der Software Solid, Version 1.6.5 von Thermo Scientific.

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

UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE

An den zylindrischen Prüfkörpern wurde zunächst die Oberfläche und das Betongefüge optisch beurteilt. Die Oberflächen der Bohrkern 1.1, 2.1 und 3.1, die aus

Sohle, aus vakuierter Fläche



Sohle, aus nicht vakuierter Fläche



Wand, Behälterinnenseite mit wasserabführender Schalungsbahn



Wand, Außenseite



Bild 1: Betonoberflächen der Proben

vakuuierten und flügelgeglätteten Flächen der Sohle entnommen wurden, weisen eine glatte und optisch nahezu porenfreie Oberfläche auf. Dies gilt jedoch auch für die zylindrischen Prüfkörper 1.2, 2.2 und 3.2, die aus Bereichen entnommen wurden, in denen die Flächen flügelgeglättet wurden, bei denen eine Vakuumierung jedoch nicht möglich war.

An den Bohrkernen 1.3, 2.3 und 3.3, die aus den Wänden der Schalungsseite zum Trinkwasser entnommen wurden, ist die Gegenmatrize der wasserabführenden Schalungsbahn deutlich zu erkennen. Auch diese Oberflächen sind optisch fast porenfrei. Die Oberflächen der Bohrkern, welche von außen aus den Wänden entnommen wurden (BK 1.5, BK 2.5 und BK 3.5), weisen hingegen zahlreiche Poren an der Oberfläche auf [vgl. Bild 1].

Betrachtet man die gesamten Mantelflächen der zylindrischen Probekörper weist der Beton aller Proben ein optisch weitestgehend dichtes Gefüge mit vereinzelt Verdichtungsporen und einer homogen verteilten Betonzuschlagsmatrix auf.

In den nachfolgenden Tabellen 2 bis 5 sind die bestimmten kumulativen Porenvolumen und die differentiellen Porenverteilungen der Betonproben aus den Untersuchungen mittels Quecksilberdruckporosimetrie angegeben. Die kumulativen Verteilungen sind grafisch in den Diagrammen der Bilder 2 bis 4 dargestellt.

Die Gesamtporosität der oberflächennahen Zone der Proben aus

Porenradius in nm	Probe 1.1	Probe 2.1	Probe 3.1	Probe 1.1	Probe 2.1	Probe 3.1
	Differenzielle Porenverteilung in Vol.-%			Kumulatives Porenvolumen in Vol.-%		
> 3,7	1,96	1,67	2,36	9,57	10,07	9,88
> 7,5	0,98	0,90	1,02	7,61	8,39	7,52
> 10	4,53	5,30	4,60	6,63	7,49	6,50
> 30	0,80	0,86	0,67	2,10	2,19	1,89
> 100	0,29	0,36	0,33	1,31	1,33	1,23
> 300	0,29	0,17	0,32	1,02	0,96	0,90
> 1.000	0,18	0,20	0,13	0,73	0,79	0,58
> 3.000	0,18	0,12	0,10	0,55	0,59	0,45
> 7.500	0,19	0,27	0,10	0,36	0,47	0,35
> 25.000 (bis 50.000)	0,17	0,20	0,25	0,17	0,20	0,25

Tabelle 2: Differenzielle Porenverteilung und kumulative Porenvolumen der Proben aus der Sohle, vakuumierte Flächen

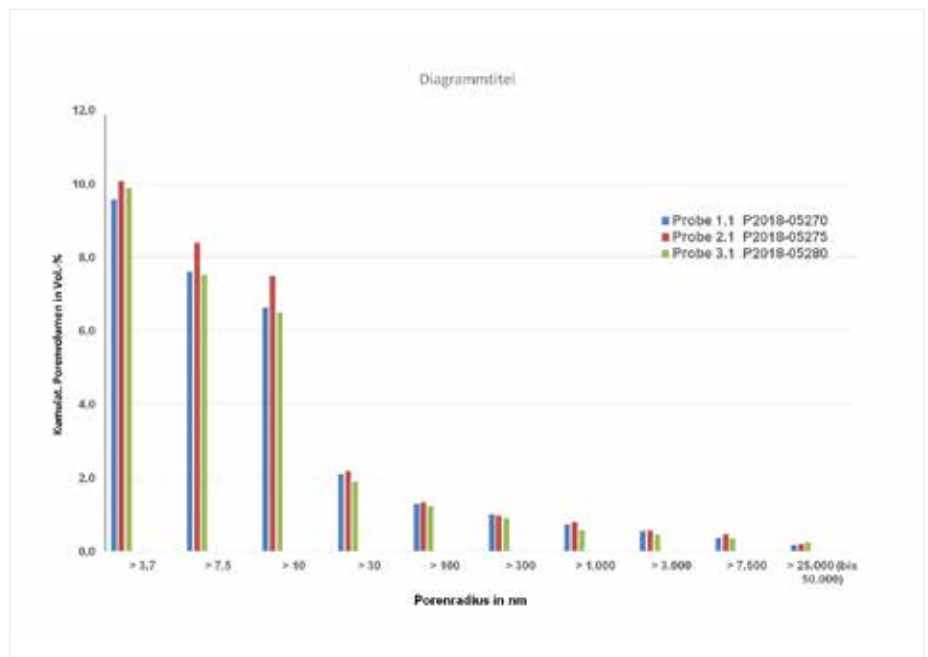


Bild 2: Kumulative Porenverteilung der Proben aus der Sohle, vakuumierte Flächen

der Sohle, deren Oberflächen flügelgeglättet und vakuumiert wurden, liegt bei durchschnittlich 9,8 Vol.-%. Bei den Proben, an denen nur eine maschinelle Flügelglättung und keine Vakuumierung an der Oberfläche durchgeführt wer-

den konnte, liegt die Gesamtporosität bei durchschnittlich 11,1 Vol.-%.

Betrachtet man jeweils nur den Porenvolumenbereich mit einem Porenradius von > 10 nm — die-

Porenradius in nm	Probe 1.1	Probe 2.1	Probe 3.1	Probe 1.1	Probe 2.1	Probe 3.1
	Differenzielle Porenverteilung in Vol.-%			Kumulatives Porenvolumen in Vol.-%		
> 3,7	2,68	1,60	3,04	13,26	9,02	11,12
> 7,5	1,56	0,84	1,03	10,58	7,42	8,08
> 10	6,74	4,70	5,00	9,03	6,58	7,05
> 30	0,84	0,59	0,80	2,28	1,88	2,05
> 100	0,41	0,30	0,37	1,44	1,29	1,25
> 300	0,31	0,25	0,21	1,03	0,99	0,88
> 1.000	0,13	0,20	0,21	0,72	0,74	0,67
> 3.000	0,13	0,14	0,15	0,59	0,54	0,46
> 7.500	0,27	0,17	0,17	0,46	0,40	0,31
> 25.000 (bis 50.000)	0,18	0,24	0,14	0,18	0,24	0,14

Tabelle 3: Differenzielle Porenverteilung und kumulative Porenvolumen der Proben aus der Sohle, nicht vakuumierte Flächen

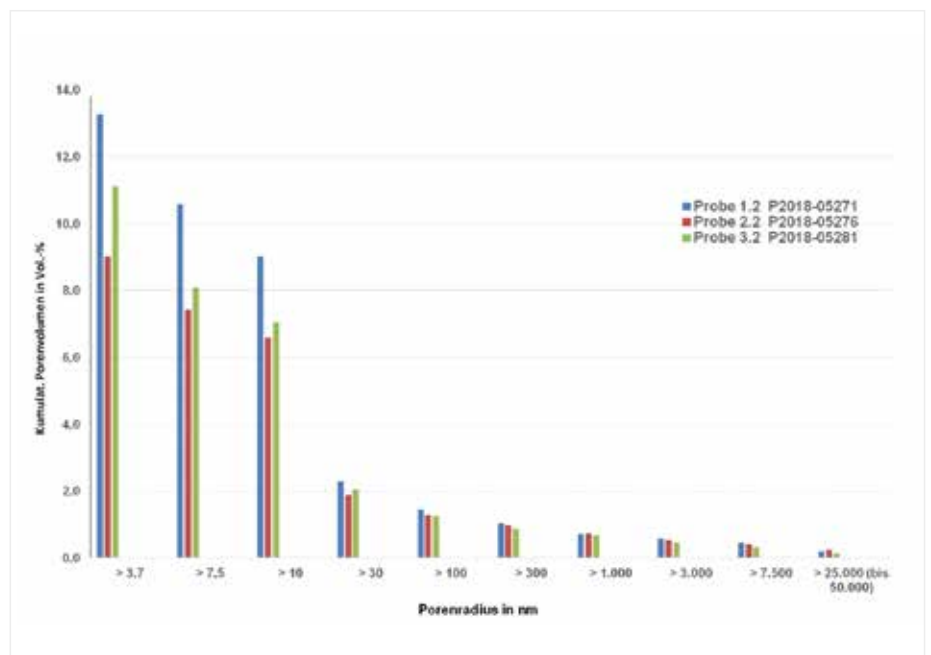


Bild 3: Kumulative Porenverteilung der Proben aus der Sohle, nicht vakuumierte Flächen

ser entspricht in etwa den Kapillarporenbereich und somit den Porenbereich der die Dichtigkeit beeinflusst und vernachlässigt den Bereich mit einem Porenradius von < 10 nm (entspricht in etwa den Gelporenbereich), – wurde die Porosität durch das Vakuumieren

im oberflächennahen Bereich von durchschn. 7,6 Vol.-% auf 6,9 Vol.-% vermindert. Diese Verbesserung entspricht eine Herabsetzung der Porosität um etwa 9,2 %.

Die Gesamtporosität der Randzone der Proben, bei denen die Wände

Porenradius in nm	Probe 2.1	Probe 1.1	Probe 3.1	Probe 1.1	Probe 2.1	Probe 3.1
	Differenzielle Porenverteilung in Vol.-%			Kumulatives Porenvolumen in Vol.-%		
> 3,7	0,74	0,50	0,69	8,71	7,62	8,11
> 7,5	0,41	0,36	0,44	7,97	7,12	7,42
> 10	3,08	3,35	3,40	7,57	6,76	6,98
> 30	1,81	1,33	1,29	4,49	3,41	3,58
> 100	0,82	0,56	0,59	2,68	2,08	2,28
> 300	0,69	0,31	0,47	1,86	1,52	1,69
> 1.000	0,43	0,56	0,41	1,17	1,21	1,22
> 3.000	0,15	0,12	0,31	0,74	0,65	0,81
> 7.500	0,31	0,32	0,26	0,59	0,53	0,51
> 25.000 (bis 50.000)	0,28	0,21	0,25	0,28	0,21	0,25

Tabelle 4: Differenzielle Porenverteilung und kumulative Porenvolumen der Proben aus der Wand, Behälterinnenseite

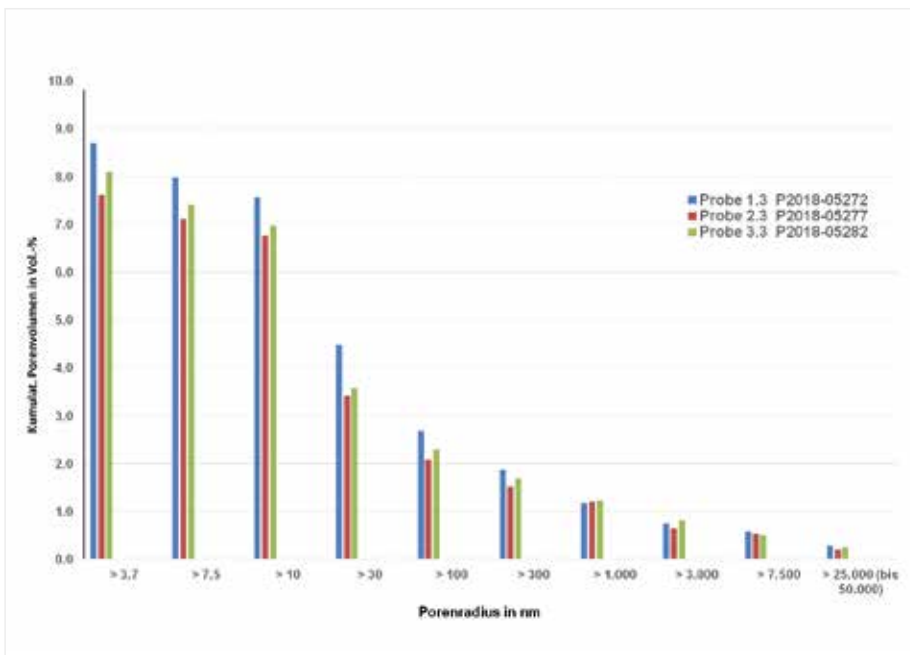


Bild 4: Kumulative Porenvolumen der Proben aus der Wand, Behälterinnenseite

zum Trinkwasser mit wasserabführenden Schalungsbahnen belegt wurden, liegt bei durchschnittlich 8,1 Vol.-%. Bei den Proben, die von außen aus den Wänden entnommen wurden, liegt die Gesamtporosität bei durchschnittlich 16,0 Vol.-%. Wertet man nur den Po-

renbereich mit einem Porenradius von > 10 nm aus, wurde die Porosität im oberflächennahen Bereich von durchschn. 14,4 Vol.-% auf 7,1 Vol.-% verringert. Dies entspricht einer Halbierung der Porosität.

Porenradius in nm	Probe 1.1	Probe 2.1	Probe 3.1	Probe 1.1	Probe 2.1	Probe 3.1
	Differenzielle Porenverteilung in Vol.-%			Kumulatives Porenvolumen in Vol.-%		
> 3,7	0,46	0,67	1,40	16,03	15,63	16,45
> 7,5	0,69	0,66	0,97	15,57	14,96	15,05
> 10	5,69	4,53	6,07	14,88	14,30	14,09
> 30	3,26	3,50	3,31	9,19	9,76	8,02
> 100	2,11	2,48	1,55	5,94	6,26	4,71
> 300	2,06	2,15	1,40	3,82	3,78	3,16
> 1.000	0,72	0,92	0,76	1,76	1,63	1,76
> 3.000	0,29	0,25	0,19	1,04	0,70	1,00
> 7.500	0,42	0,27	0,47	0,75	0,45	0,81
> 25.000 (bis 50.000)	0,33	0,18	0,34	0,33	0,18	0,34

Tabelle 5: Differenzielle Porenverteilung und kumulative Porenvolumen der Proben aus der Wand, Außenseite

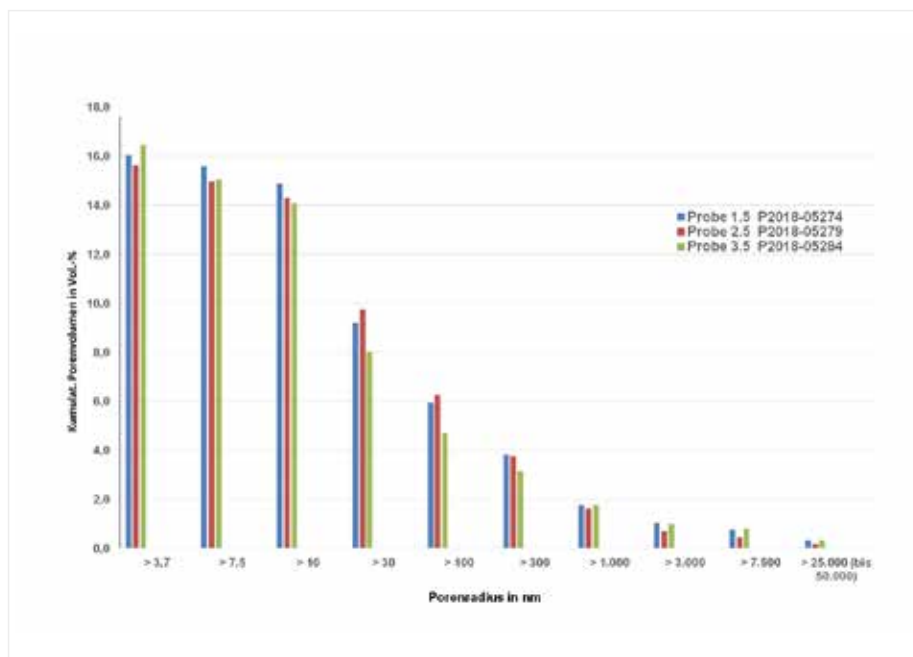


Bild 5: Kumulative Porenverteilung der Proben aus der Wand, Außenseite

ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE UND AUSBLICK

Der Einsatz der wasserabführenden Schalungsbahn auf der Schalungsseite zum Trinkwasser hat die Dichtigkeit der oberflächennahen Randzone des Betons deutlich verbessert. Im Vergleich zur Außenseite der Wände wurde die

Porosität um 50 % verringert. Die Betonoberfläche erhält durch die Belegung der Schalung mit der eingesetzten Spezialgewebbahn nachweislich eine deutlich höhere Dichtigkeit und somit eine verbesserte Gebrauchstauglichkeit sowie erhöhte Dauerhaftigkeit.

Im Bereich der Sohle konnte durch die Vakuumierung der Sohle die Gesamtporosität von 11,1 Vol.-% auf 9,8 herabgesetzt werden. Dies entspricht eine Verminderung der Porosität von ca. 11,7 %. Somit konnte auch durch diese Maßnahme die Dichtigkeit der Randzone des Betons erhöht werden.

Neben einer optimierten Betonzusammensetzung unter Einsatz eines Hochofenzementes CEM III/B 32,5 tragen die beschriebenen Maßnahmen zur Verringerung des Porenanteils an der Betonoberfläche wesentlich dazu bei, dass die hohen technischen und hygienischen Anforderungen aus dem Trinkwasserbereich bei dieser Aufbereitungsanlage dauerhaft erfüllt werden. Eine gleichbleibende hohe Wasserqualität ist somit sichergestellt.

Weitere zukunftsorientierte Projekte zur Wasseraufbereitung der Wasserwerke Westfalen GmbH sind bereits in Planung. Es wurde vom Auftraggeber bereits in Aussicht gestellt, dass auch diese Bauvorhaben durch Technologen des KompetenzForum Bau im FEhS-Institut betontechnologisch begleitet werden sollen. <<<

DATEN ZUR ERZEUGUNG UND NUTZUNG VON EISENHÜTTENSCHLACKEN 2018

Dr.-Ing. Th. Merkel

Seit vielen Jahrzehnten sind die als Nebenprodukte bei der Erzeugung von Eisen und Stahl gewonnenen Eisenhüttenschlacken (Hochofen- und Stahlwerksschlacken) als bewährte Baustoffe und Düngemittel am Markt etabliert. Die Daten zur Erzeugung und Nutzung im Jahr 2018 in Deutschland werden in den Tabellen 1 (Hochofenschlacke) und 2 (Stahlwerksschlacke) dargestellt. Zum Vergleich sind jeweils die Daten des Jahres 2017 mit angegeben.

Sowohl bei der Erzeugung von Hochofen- als auch von Stahlwerksschlacke sind im Vergleich zum Vorjahr nur geringe Veränderungen festzustellen. Insgesamt wurden 2018 etwa 13,2 Mio. t Eisenhüttenschlacken produziert. Zusätzlich wurden per Saldo ca. 0,2 Mio. t Lagerbestände abgebaut, etwa 0,7 Mio. t mussten deponiert werden. Damit konnten insgesamt ca. 12,7 Mio. t (entsprechend 96 % der produzierten Schlacke) vermarktet werden und haben entsprechend zur Schonung natürlicher Ressourcen beigetragen – ein Erfolg für die

Bestrebungen der Schlackenproduzenten und Aufbereitungsunternehmen, dem Markt genau die Produkte und Produktqualitäten zur Verfügung zu stellen, die nachgefragt werden.

Betrachtet man die Daten im Einzelnen, ist festzustellen, dass bei der Hochofenschlacke die Granulationsrate, also der Anteil der zu Hüttensand granulierten Hochofenschlacke, bei fast 90 % der Gesamtmenge liegt. Weiter auf hohem Niveau liegt daher auch die Nutzung von Hüttensand zur Herstellung von CEM-II- und CEM-III-Zementen – sicher das wichtigste Absatzgebiet der Hochofenschlacken, die damit durch die Reduzierung von Abbau und Brennen von Kalkstein zu Zementklinker einen wichtigen Beitrag auch zur CO₂-Einsparung leisten. Gleichzeitig hat auch der Einsatz der Hochofenstückschlacke als Gesteinskörnung bzw. Baustoffgemisch zur Herstellung von Asphalt, Betonen und Tragschichten ohne Bindemittel um fast 0,2 Mio. t zugenommen (0,89 Mio. t, Vorjahr 0,71 Mio. t), weshalb die

Menge der für eine spätere Nutzung zwischengelagerten Hochofenschlacke nochmals reduziert werden konnte.

Bei den Stahlwerksschlacken wurden insgesamt 5,39 Mio. t erzeugt, ähnlich wie bereits im Vorjahr (5,36 Mio. t). Vergleicht man die Verwendung in den verschiedenen Nutzungsgebieten, erkennt man jeweils einen geringfügigen Rückgang beim Einsatz als Kalk- und Eisenträger im metallurgischen Kreislauf (0,71 Mio. t, Vorjahr 0,73 Mio. t), bei der Nutzung als Kalkdüngemittel (0,37 Mio. t, Vorjahr 0,40 Mio. t) sowie auch beim Einsatz als Baustoff (2,34 Mio. t, Vorjahr 2,45 Mio. t). Lediglich der Einsatz als Deponiebaustoff oder als einfaches Schüttmaterial o. ä. ist angestiegen (0,41 Mio. t, Vorjahr 0,32 Mio. t). <<<

Erzeugung	2018	2017
Schlacke aus Oxygenstahlerzeugung	3,20	3,08
Schlacke aus Elektrostahlerzeugung	1,63	1,73
Schlacke aus Sonderverfahren	0,56	0,55
Summe	5,39	5,36

Nutzung	2018	2017
Metallurg. Kreislaufführung	0,71	0,73
Düngemittel	0,37	0,40
Baustoffe (Straßenbau, Erdbau, Wasserbau etc.)	2,34	2,45
Sonstiges	0,41	0,32
Summe	3,83	3,90
Zwischenlager	0,82	0,88
Deponie	0,74	0,58
Insgesamt	5,39	5,36

Tabelle 2: Erzeugung und Nutzung von Stahlwerksschlacke 2018/2017 (jeweils in Mio. t)

Erzeugung	2018	2017
Schlacke aus Stahlorheisenerzeugung	7,70	7,70
Schlacke aus sonstiger Roheisenerzeugung	0,09	0,08
Summe	7,79	7,78
davon: HS 6,97 HOS 0,82		
Lagerabbau	1,04	1,11
Summe	8,83	8,89

Nutzung	2018	2017
HOS für Gesteinskörnungen	0,29	0,20
HOS für Baustoffgemische	0,60	0,51
HS zur Zementherstellung	7,71	7,89
HS für andere Einsatzgebiete	0,11	0,16
Eigenverbrauch der Werke	0,12	0,13
Summe	8,83	8,89

Tabelle 1: Erzeugung und Nutzung von Hochofenschlacke 2018/2017 (jeweils in Mio. t)

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