

Report.

Wissenschaftsprojekte des FEHS-Instituts 2021

ISSN 2701-6684 (Print) | 2701-6706 (online) | 28. Jahrgang

- 3** Rückgewinnung von Chrom und Vanadium aus Elektroofenschlacken durch Rösten im Labormaßstab
> A. Morillon, PhD; D. Algermissen, M.Sc.; Dr.-Ing. P. Ivashechkin; Dipl.-Ing. G. Stubbe
- 11** Kalksandsteine mit metallurgischen Schlacken
> Dr.-Ing. A. Ehrenberg; Dr.-Ing. W. Eden
- 22** Die Ersatzbaustoffverordnung kommt – Abschluss einer unendlichen Geschichte?
> Dr.-Ing. Th. Merkel
- 27** Hochofenschlacke als Komponente in Baumsubstraten für Stadt- und Straßenbäume
> Dipl.-Geogr. M. Leson; Dr.-Ing. Th. Merkel; Dr. rer. nat. A. Sokol; Dipl.-Ing. Dipl.-Wirt.-Ing. H. Kurkowski
- 37** Daten zur Produktion und Nutzung von Eisenhüttenschlacken im Jahr 2020
> Dr.-Ing. Th. Merkel
- 39** Erzeugung hochwertiger Produkte durch Behandlung von Elektroofenschlacke
> D. Algermissen, M.Sc.; Dr. rer. nat. A. Sokol; P. Müller, M.Sc.; Professor Dr.-Ing. R. Deike; Dipl.-Oec. H.-J. Rauen; Dipl.-Ing. H. Tabani; Dr.-Ing. M. Foppe
- 58** Zyklische Hochtemperaturstabilität von Beton mit Hüttensand und Hochofenstückschlacke als industriellen Gesteinskörnungen aus der Eisen- und Stahlindustrie
> Dr.-Ing. V. Feldrappe; Dr.-Ing. A. Ehrenberg

RÜCKGEWINNUNG VON CHROM UND VANADIUM AUS ELEKTROOFENSCHLACKEN DURCH RÖSTEN IM LABORMASSSTAB

A. Morillon, PhD; D. Algermissen, M.Sc.
(FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.)

Dr.-Ing. P. Ivashechkin, Dipl.-Ing. G. Stubbe
(VDEh-Betriebsforschungsinstitut GmbH [BFI]), Düsseldorf

ABSTRACT

Das Projekt CHROMIC wurde im Rahmen des europäischen Forschungs- und Innovationsprogramms Horizon 2020 von 2016 bis 2020 gefördert, um verschiedene Möglichkeiten zu untersuchen, kritische Elemente wie Chrom (Cr), Vanadium (V), Molybdän (Mo) oder Niob (Nb) aus Schlacken zu extrahieren. Untersucht wurde der gesamte Rückgewinnungsprozess von der Vorbehandlung (Mikrowellenbehandlung und/oder Zerkleinerung), dem Rösten im Ofen bzw. in der Mikrowelle mit Oxidationsmitteln bei hoher Temperatur, dem Auslaugen, der Extraktion der Zielelemente aus dem Eluat und den möglichen Nutzungsmöglichkeiten des verbleibenden Materials nach der Extraktion. Die verschiedenen Prozessketten wurden auf der Grundlage ihrer Umweltauswirkungen und wirtschaftlichen Machbarkeit bewertet. In diesem Beitrag wird ein Teil der Arbeit, die sich mit der Extraktion der Elemente Cr und V aus Elektrolichtbogenofen der Baustahlerzeugung befasst, durch Modellierung und Rösten mit Natriumhydroxid (NaOH) als Oxidationsmittel im Laborofen untersucht.

EINLEITUNG

Die Stahlindustrie ist bestrebt, durch die Nutzung aller bei der Stahlherstellung erzeugten Materialien das Ziel der Abfallfreiheit zu erreichen. Im Laufe der Jahre wurden enorme Ressourcen eingesetzt, um dieses Ziel zu erreichen. Im Jahr 2018 wurden in Europa etwa 22,6 Mio. t Stahlwerksschlacken produziert, von denen mehr als 80 % in verschiedenen Anwendungen (z. B. Zement, Beton, Straßenbau, Wasserbau, Dün-

gemittel, metallurgische Verwendung usw.) verwendet wurden [1]. Die Schlacke wird von den Stahlwerken speziell behandelt, um die gewünschten chemischen und physikalischen Eigenschaften zu erzielen, die für die jeweiligen Anwendungen erforderlich sind.

Die entstehende Schlacke besteht größtenteils aus Calciumsilikat, enthält aber je nach Stahlschrott und den bei der Herstellung verwendeten Rohstoffen sowie der gewünschten Stahlsorte verschiedene Spurenelemente. So finden sich in der Elektrolichtbogenofenschlacke aus der Baustahlerzeugung (EOS) etwa 2 M.-% Cr und 0,1 M.-% V [2]. Im Jahr 2014 wurden sowohl Cr als auch V von der Europäischen Union (EU) als kritische Rohstoffe eingestuft, da sie hauptsächlich importiert werden [3] (in der 2017 von der EU herausgegebenen Liste der kritischen Rohstoffe wurde Cr gestrichen [4], und im Jahr 2020 steht Cr ebenfalls nicht mehr auf der Liste der kritischen Rohstoffe [5]). Im Jahr 2016 begann das H2020-Projekt CHROMIC, um neue Verfahren zur Rückgewinnung kritischer Metalle aus Quellen (die derzeit möglicherweise nicht genutzt werden), die nur geringe Mengen der gewünschten Metalle enthalten, durch Auslaugung zu entwickeln. Das Projekt befasste sich mit der vollständigen Behandlung verschiedener Arten von Schlacken (aus der Stahl- und Ferrochromproduktion). Es wurden die physikalische Vorbehandlung der Schlacke, das traditionelle Rösten und das Mikrowellenrösten untersucht, um die gewünschten Elemente freizusetzen. Danach wurde die Schlacke ausgelaugt,

und es wurden verschiedene Extraktionsmethoden untersucht, um bestimmte Elemente gezielt zurückzugewinnen. Die angestrebten Elemente wurden mit einer Kombination aus selektiver Fällung, Lösungsmittelextraktion, speziellen Sorptionsmitteln und weiterer Aufbereitungstechnik extrahiert, um die Rückgewinnungsrate zu maximieren. Die extrahierten Elemente/Verbindungen wurden auf ihren wirtschaftlichen Wert hin untersucht. Das verbleibende Material (Schlamm) wurde auf seine Umweltverträglichkeit und seine mögliche Verwendung zur Minimierung der Deponierung untersucht. Die gesamten Prozessketten (unter Berücksichtigung verschiedener Vorbehandlungs-, Behandlungs- und Rückgewinnungstechnologien) wurden auf ihre ökologische und wirtschaftliche Machbarkeit hin untersucht. In diesem Beitrag wird ein Teil der im Rahmen des Projekts CHROMIC durchgeführten Arbeiten vorgestellt, die sich auf die Modellierung von Cr und Laborarbeiten zur Rückgewinnung von Cr und V aus EOS durch Röstung der Schlacke im Ofen unter oxidierenden Bedingungen konzentrieren. Das optimale Verfahren wurde später an verschiedenen Schlackentypen und in größerem Maßstab erprobt.

Da die unbehandelte EOS nur kleinste Mengen an Cr (aufgrund der Spinellbildung [6, 7]) oder V auslaugt, musste zur Änderung der Mineralogie ein umfangreicher Prozess ausgearbeitet werden, um die Freisetzung dieser Elemente aus der Schlacke zu erleichtern. Die Extraktion von Cr und V erfolgte durch Rösten der Schlacke bei hohen Temperaturen (600 °C bis 1.000 °C) mit einem Oxidationszusatz (z. B. NaOH), um das Auslaugen dieser Elemente zu forcieren. Durch Modellierung und Laborversuche wurden optimale Röstbedingungen für Temperatur, Oxidationsmittel und -menge ermittelt, um Cr und V aus der EOS durch Auslaugung freizusetzen.

METHODEN

Modellierung

Mit der Software FactSage® 5.3 wurden thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen zum Rösten von drei Arten chromhaltiger Schlacken mit Na₂CO₃ (Soda), NaOH und Natriumnitrat (NaNO₃) als Zusatzstoffe durchgeführt. Ziel war es, festzustellen, welche Röstadditive und Röstbedingungen die stabilen Chromverbindungen in eine auslaugbare Form umwandeln. Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass Na₂CrO₄ (im Feststoff [s] oder flüssig [liq]) die am besten auslaugbare Chromverbindung ist.

Die folgenden Parameter wurden für die Berechnungen verwendet:

- Schlackenmenge: 1 t
- Menge an Additiv: 200 kg/t (20 %); (0 kg/t zum Vergleich bei pO₂ = 1e⁻⁰¹ bar)
- Bereich der Rösttemperatur: 500 °C bis 1.200 °C (in Schritten von 100 K)
- Sauerstoffpartialdruck: 1e⁻⁰¹ bar (oxidierende Bedingungen, etwas weniger als Luft); 1e⁻⁰⁴ bar (leicht reduzierende Bedingungen); 1e⁻⁰⁸ bar (reduzierende Bedingungen; nur für Soda)

Laborversuche

Die in diesem Beitrag beschriebenen Arbeiten wurden mit einem Gemisch eines Schlackenaufbereiters an final aufbereiteter EOS durchgeführt. Für die Röstversuche wurde ein Labor-Muffelofen verwendet. Dazu wurden zunächst im kleinen Maßstab 100 g Elektrostahlschlacke pro Probe (Korngröße 2–4 mm bzw. < 1 mm) verwendet, die ohne oder mit NaOH-Zusatz (0 M.-%, 1 M.-%, 5 M.-%, 10 M.-%, 20 M.-% oder 40 M.-%) vermischt und in den kalten Ofen gegeben wurden. NaOH wurde aufgrund der besseren Ergebnisse im Vergleich zu den Zusatzstoffen der anderen Projektpartner verwendet. Das Material wurde im Ofen unterschiedlich lange geröstet (0 h, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 6 h, 8 h, 22 h oder 32 h) bzw. bei unterschiedlichen Temperaturen (600 °C, 800 °C oder 1.000 °C) behandelt. Nachdem die Schlacke für eine bestimmte Zeit erhitzt worden war, wurde sie aus dem Ofen entnommen und in einem Tiegel abgekühlt. Nachdem die Schlacke abgekühlt war, wurde sie homogenisiert und eine Teilprobe von 90 g für die Auslaugungsversuche entnommen.

Die chemische Zusammensetzung des analysierten Cr und V wurde gemäß DIN EN 13656 bestimmt.

Das in diesem Bericht verwendete Auslaugverfahren basiert auf der DIN EN 12457-4 mit einem Wasser/Schlacke-Verhältnis von 10:1. Die Korngröße der verwendeten Schlacke für die Auslaugung betrug 2–4 mm bzw. < 1 mm. Das resultierende Sickerwasser wurde mit ICP-OES (Varian Vista MPX und Spectro Ciro, mit einem analytischen Fehler von 3 %) auf Cr und V analysiert. Nach dem Röstprozess mit einem Oxidationsmittel wird angenommen, dass das verfügbare Cr, welches ausgelaut wurde, als Cr(VI) vorlag. Alle Ergebnisse in diesem Bericht werden als prozen-

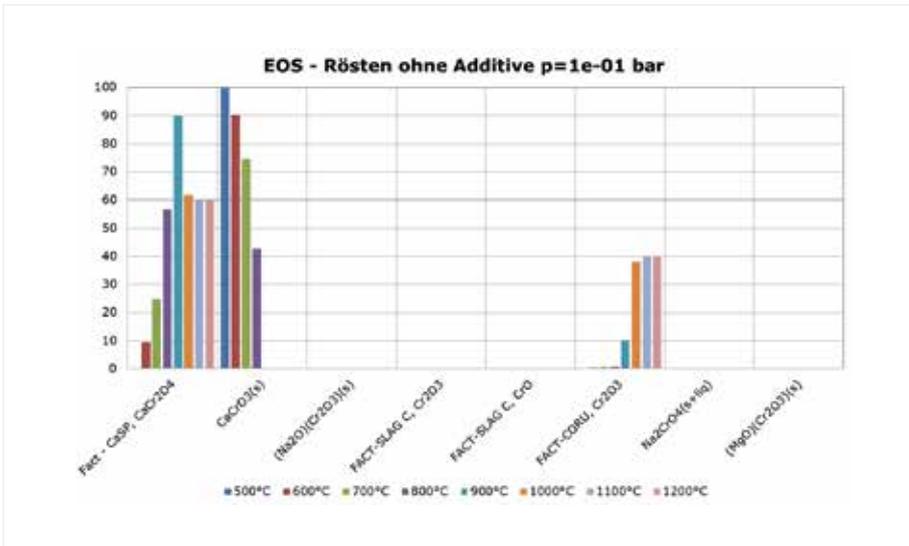


Bild 1: Modellierung zur Vorhersage der Chromverteilung in Edstahlschlacke ohne Additive ($p_{O_2} = 1e^{-01}$ bar)

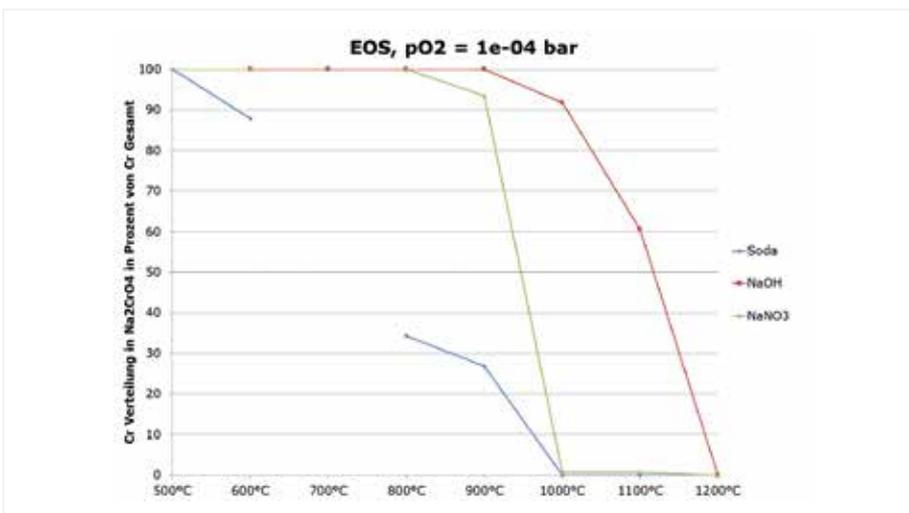


Bild 2: Chromverteilung in extrahierbarer Phase Na₂CrO₄ für EOS bei unterschiedlichen Rösttemperaturen mit verschiedenen Additiven bei $p_{O_2} = 1e^{-04}$ bar

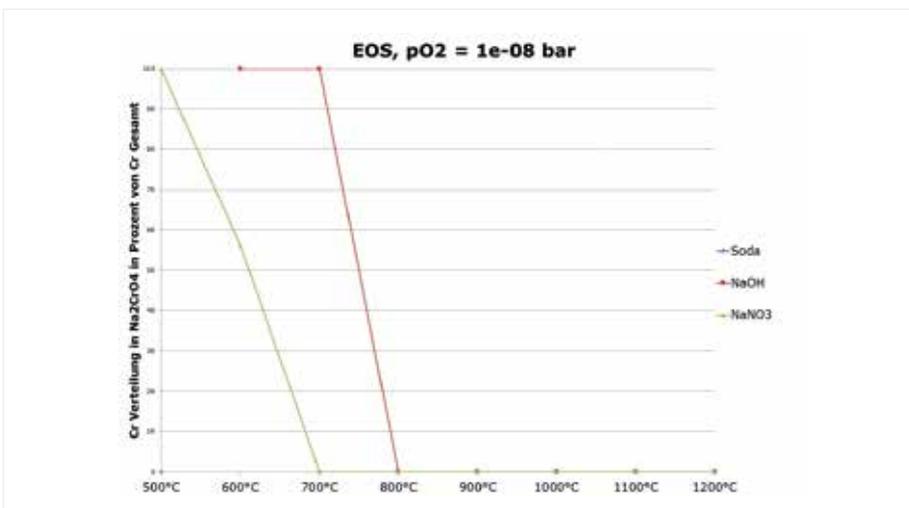


Bild 3: Chromverteilung in extrahierbarer Phase Na₂CrO₄ für EOS bei unterschiedlichen Rösttemperaturen mit verschiedenen Additiven bei $p_{O_2} = 1e^{-08}$ bar

tualer Anteil des ausgewaschenen Cr am gesamten möglichen Cr in der Ausgangs-Schlacke angegeben.

MODELLIERUNG

Am BFI wurden thermodynamische Modellierungen der Schlacke durchgeführt, um vorherzusagen, bei welcher Temperatur und mit welchen Zusatzstoffen Cr aus der Schlacke ausgelaugt wird. Die Ergebnisse der thermodynamischen Modellierung zeigen, dass die gewählte Menge an Zusatzstoffen in jedem Fall für eine vollständige Reaktion von Cr in der Schlacke ausreicht. Ohne jegliche Zusätze führt das Rösten der EOS unter oxidierenden Bedingungen ($p_{O_2} = 1e^{-01}$) zu einer Chromverteilung hauptsächlich zu CaCrO₃ bei niedrigeren Temperaturen zwischen 500 °C und 800 °C (beginnend mit einer 100 % Cr-Verteilung bei 500 °C) mit einem Übergang zu CaCr₂O₄ in einer Ca-Spinell-Phase (Fact-CaSP) (mit einer maximal 90 % Cr-Verteilung bei 900 °C) und weiter zu Cr₂O₃ in einer Oxidlösungsphase mit Korundstruktur (FACT-CORU), in die fast 40 % des Chroms bei Temperaturen von 1.000 °C und darüber verteilt sind (Bild 1). Es wird angenommen, dass alle diese Verbindungen weniger auslaugbar sind als Na₂CrO₄.

Bei Verwendung von NaOH als Röstzusatz wird bei oxidierenden Bedingungen ($p_{O_2} = 1e^{-01}$ bar) das gesamte Chrom bei allen Temperaturen in gut auslaugbares Na₂CrO₄ überführt. Das gleiche Verhalten gilt auch noch bei dem niedrigeren Sauerstoffpartialdruck von $1e^{-04}$ bar (Bild 2). Bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1e^{-08}$ bar wird das Cr bei NaOH nur bei niedrigen Temperaturen von

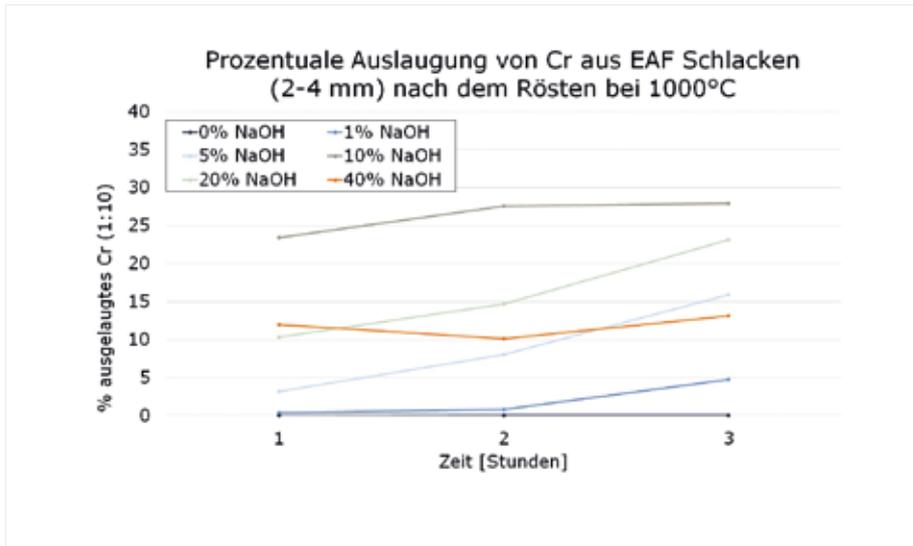


Bild 4: Anteil an extrahiertem Cr aus EOS mit unterschiedlichen Mengen (0 M.-%, 1 M.-%, 5 M.-%, 10 M.-%, 20 M.-% und 40 M.-%) von Röstmittel (NaOH)

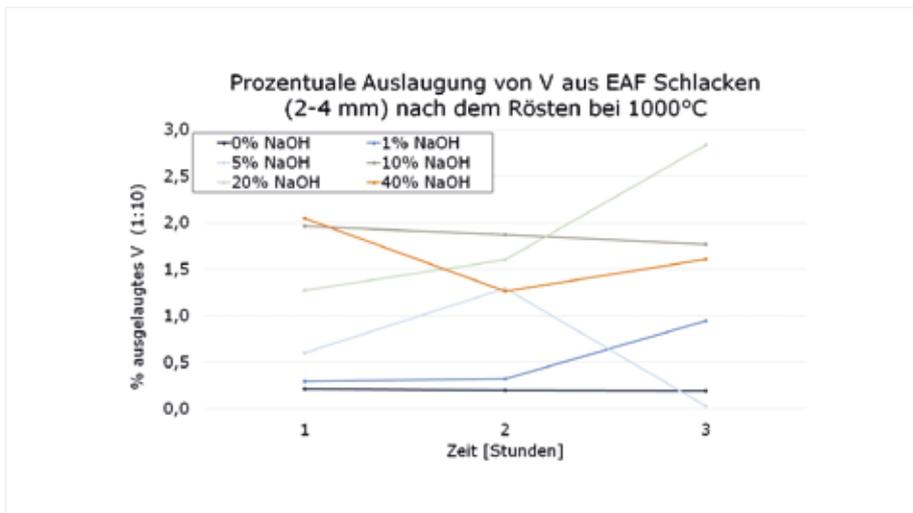


Bild 5: Anteil an extrahiertem V aus EOS mit unterschiedlichen Mengen (0 M.-%, 1 M.-%, 5 M.-%, 10 M.-%, 20 M.-% and 40 M.-%) von Röstmittel (NaOH)

500 °C und 600 °C vollständig auf das (lösliche) Na_2CrO_4 verteilt. Bei höheren Temperaturen verteilt sich das Cr bis zu 100 % auf das nicht lösliche Na_2O und Cr_2O_3 .

Im Allgemeinen fördert das Rösten unter oxidierenden Reaktionsbedingungen (Sauerstoffpartialdruck von 1e^{-01} bar) mit natriumhaltigen Zusätzen (Soda, NaOH oder NaNO_3) die gewünschte Bildung der auslaugbaren Chromverbin-

dung Na_2CrO_4 . Bei niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken bis zu 1e^{-08} bar schneidet Soda als Additiv vergleichsweise schlechter ab, während NaOH und NaNO_3 bei niedrigen Rösttemperaturen von < 700 °C noch akzeptable Ergebnisse liefern (Bild 3). Eine niedrigere Temperatur fördert aus thermodynamischer Sicht generell die Cr-Verteilung in Na_2CrO_4 . Aber auch hier spielt die Kinetik eine wichtige Rolle, so dass eine opti-

male Temperatur für die Röstung nur in Röstversuchen definiert werden kann.

Die Berechnungen zeigen, dass das in der Schlacke enthaltene Chrom mit den untersuchten Additiven für die Ferrochromschlacke und die Edelstahlschlacke leichter in eine auslaugbare Form überführt werden kann als für die EOS aus der Baustahlproduktion.

LABORVERSUCHE

Nach der Modellierung und Literaturrecherche wurden Laborversuche in kleinem Maßstab durchgeführt, um das optimale Röstverfahren zur Freisetzung von Cr und V aus der EOS zu ermitteln [8]. Die berücksichtigten Faktoren waren die zugesetzte NaOH-Menge (die als Oxidationsmittel gewählt wurde), die Röstdauer, die Temperatur während des Röstens und die Korngröße der Schlacke. Aus der unbehandelten EOS wurden in 10:1-Auslaugversuchen weniger als 0,001 % des enthaltenen Cr und 0,334 % des enthaltenen Vanadiums ausgelaugt. Nach dem Rösten der Schlacke bei 1.000 °C für 1 h, 2 h oder 3 h ohne Oxidationsmittel war die Auslaugung von Cr und V die gleiche wie bei der unbehandelten EOS (Bild 1). Dies ist auf die stabilen Mineralphasen zurückzuführen, die diese Elemente in der Schlacke bilden.

Die chemische Zusammensetzung der Schlacke ist ein Durchschnittswert, der in diesem Bericht verwendet wird, um die Effizienz des Prozesses bei der Freisetzung von Cr und V zu berechnen. Bedingt durch die geringen Probenmengen können die genauen Werte jedoch durch Heterogenität variieren [2].

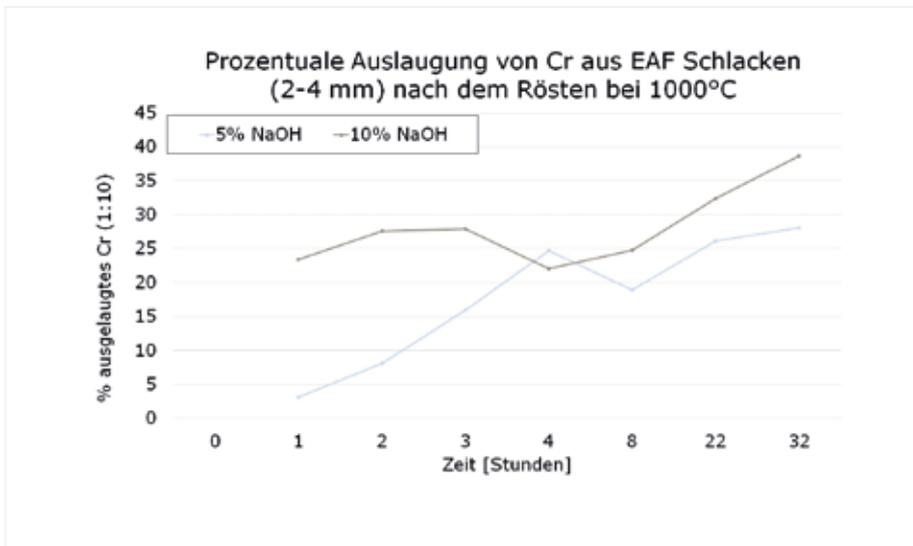


Bild 6: Anteil an extrahiertem Chrom aus EOS nach Rösten nach 1 bis 32 Stunden

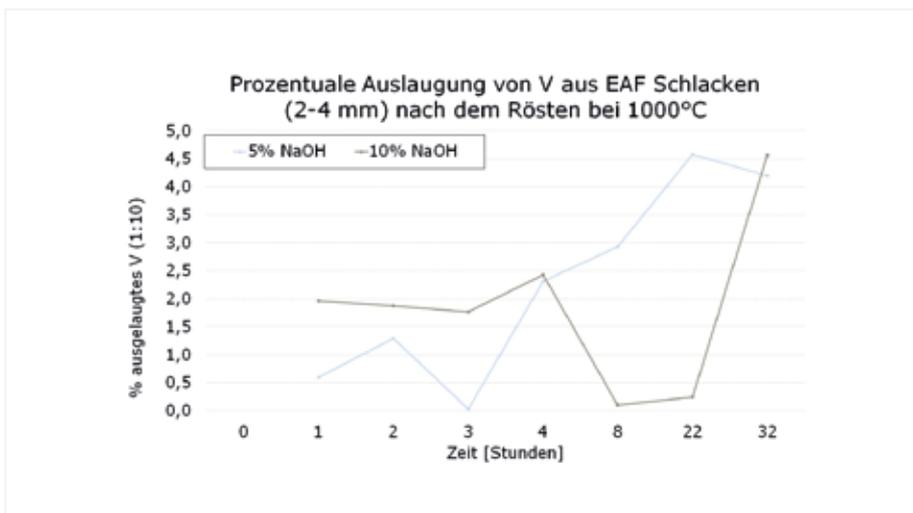


Bild 7: Anteil an extrahiertem Vanadium aus EOS nach Rösten nach 1 bis 32 Stunden

Menge an zugegebenen NaOH während des Röstens (1 M.-% bis 40 M.-%)

Natriumhydroxid (1 M.-%, 5 M.-%, 10 M.-%, 20 M.-% oder 40 M.-%) wurde der Schlacke vor dem Rösten zugesetzt, um oxidierende Bedingungen zu schaffen und die Freisetzung von Cr und V während der Laugung zu forcieren. Das Additiv wurde aufgrund seines Preises und der fehlenden Beeinträchtigung des Metallextraktions-

prozesses nach der Auslaugung ausgewählt. Anhand von Modellrechnungen wurde geschätzt, dass mit einem Zusatz von 40 M.-% NaOH 100 % des Cr freigesetzt werden können. Jedoch wären kleinere Mengen praktischer.

Bei unterschiedlichen Mengen an Additiven waren die Ergebnisse nicht sehr eindeutig (Bild 4). Bei einer kurzen Röstdauer von 1 bis 3 Stunden wurde durch die Zugabe

von 10 M.-% NaOH das meiste Cr aus der Schlacke während der Auslaugung freigesetzt. Bei 40 M.-% NaOH-Zugabe war die Freisetzungsrates geringer als bei 10 M.-% oder 20 M.-% NaOH-Zugabe. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die große Menge des Zusatzstoffs den Sauerstoff blockiert, der für die Reaktion zwischen Schlacke und NaOH benötigt wird, um diese ablaufen zu lassen. Die Ergebnisse für die Auslaugung von V sind schwieriger zu interpretieren, was auf den geringen Prozentsatz von V zurückzuführen sein könnte, der ausgelaugt wird (Bild 5).

Röstdauer (1 bis 32 Stunden) und Korngröße (2–4 mm bzw. < 1 mm)

Die Dauer des Röstens erhöht die Auslaugung von Cr geringfügig (Bild 6) und nicht signifikant für V (Bild 7). Bei Cr spielt ein höherer NaOH-Zusatz eine wichtigere Rolle als eine längere Röstdauer bei 10 M.-% (Anstieg der Cr-Auslaugung um 15 % von 1 h auf 32 h Röstdung). Bei einer geringeren NaOH-Zugabe, z. B. 5 M.-% NaOH, spielt die Zeit eine größere Rolle (etwa 26 % Anstieg der Cr-Auslaugung von 1 Stunde bis 32 Stunden Röstdung). Allerdings beträgt die Auslaugung von Cr bereits nach 4 Stunden Röstdung etwa 25 % des gesamten Cr in der Schlacke, und die längere Röstdung (bis zu 32 Stunden) erhöht die Auslaugung um etwa 3 %.

Aufgrund des geringen Prozentsatzes der V-Auslaugung wird zwar mit zunehmender Röstdauer mehr V ausgelaugt, die Menge ist jedoch unbedeutend, um die Verlängerung der Röstdauer zu rechtfertigen.

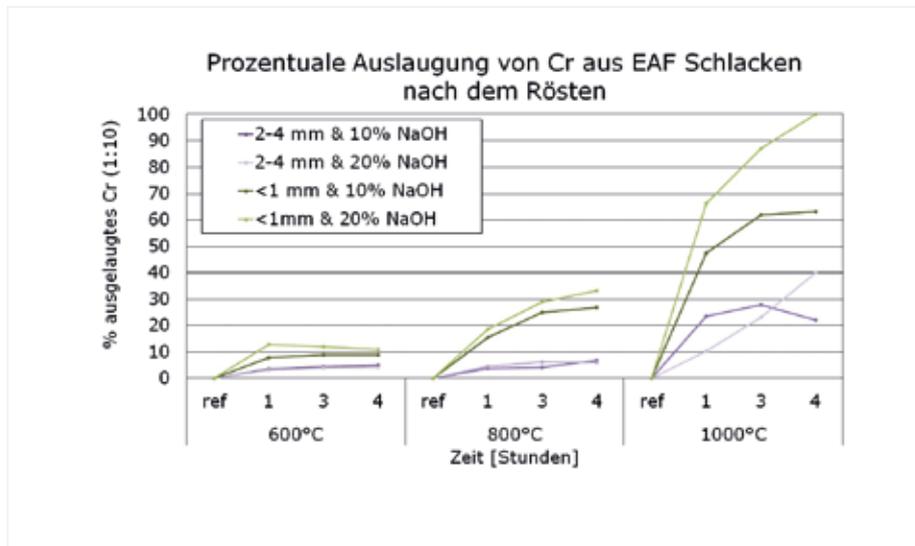


Bild 8: Anteil an extrahiertem Chrom nach Röstversuchen (10:1 Wasser/Feststoff-Verhältnis)

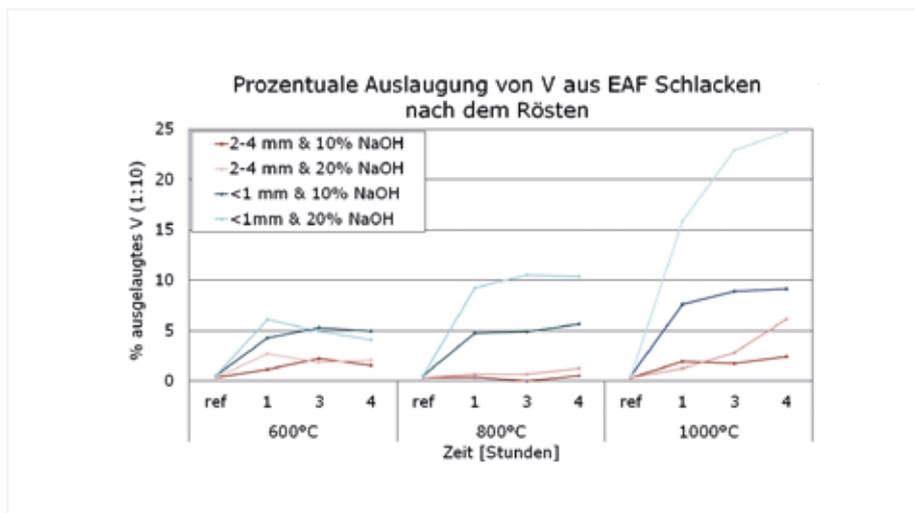


Bild 9: Anteil an extrahiertem Vanadium nach Röstversuchen (10:1 Wasser/Feststoff-Verhältnis)

Rösttemperatur (600 °C bis 1.000 °C)

Für das Rösten der Schlacke wurden drei verschiedene Temperaturen untersucht: 600 °C, 800 °C und 1.000 °C. Die Temperatur hatte einen erheblichen Einfluss auf die Freisetzung von Cr und V aus der Schlacke. Die maximale Freisetzung von Cr bei 600 °C betrug weniger als 15%, bei 800 °C weniger als 35% und erst bei 1.000 °C wurde das gesamte Cr ausgelaugt (siehe Bild 8). Obwohl

berechnet wurde, dass ~100% des Cr extrahiert werden, wird möglicherweise nicht das gesamte Cr aus der Schlacke extrahiert, da die Schlacke eine gewisse Heterogenität aufweist und das resultierende Schlackenmaterial nach dem Rösten und Auslaugen noch geringe Mengen an Cr enthalten kann, die möglicherweise eine weitere Behandlung erfordern.

Die maximale Freisetzung von V bei 600 °C betrug weniger als

7%, bei 800 °C weniger als 15% und bei 1.000 °C weniger als 25% (siehe Bild 9).

Bei höheren Temperaturen, insbesondere bei 1.000 °C (Bild 8 und 9) hatte die Korngröße der Schlacke einen erheblichen Einfluss auf die Freisetzung von Cr und V. Nach dem Rösten bei 1.000 °C mit 20 M.-% NaOH-Zusatz wurde Cr aus der Schlacke < 1 mm zu 100% in das Eluat freigesetzt.

Chemische Zusammensetzung der Schlacke vor und nach der Röstung

Die Schlacke nach der Auslaugung wurde mittels RFA auf ihre Gesamtzusammensetzung untersucht und mit unbehandelter Schlacke verglichen (Tabelle 1). Die Schlacke wurde nach dem Auslaugversuch nicht „gewaschen“, um überschüssige Elemente zu entfernen, die als Rückstände auf der Schlacke verblieben sein könnten. Die Analyse wurde durchgeführt, um abzuschätzen, wie viel Cr und V aus der Schlacke entfernt wurde. Die Heterogenität der Schlacke und die Analyse wurden in Horckmans et al. 2019 [2] erörtert. Die Rückgewinnungsrate von Cr unterscheidet sich, wenn man die Gesamtzusammensetzung betrachtet, von derjenigen, die nur die Auslaugung betrifft. Die Rückgewinnungsrate von Cr bei Betrachtung der Auslaugung von EOS (< 1 mm) mit 20 M.-% NaOH und 4 Stunden Röstung betrug 100%, während die Rückgewinnungsrate aus der Gesamtzusammensetzung 70% betrug. Für V ist die Rückgewinnungsrate bei Betrachtung der Auslaugung oder der chemischen Zusammensetzung sehr ähnlich (~25% bzw. 33%).

Rösttemperatur	Additiv	Zeit	Korngröße	Cr	Anteil gesamt	Zurückgewonnen	V	Anteil gesamt	Zurückgewonnen
°C	%	Stunden	mm	M.-%	%	g/kg von Schlacke	M.-%	%	g/kg von Schlacke
0	0	0	-	2,23*	-	-	0,092*	-	-
1.000	20	4	< 1	0,67	70	15,6	0,062	33	0,30

* Analytik mittels ICP

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der EOS

ZUSAMMENFASSUNG

Die Extraktion von Cr und V aus EOS ist durch Rösten bei hohen Temperaturen mit einem Röstmittel möglich. Die optimalen Bedingungen wurden für Cr, nicht aber für V ermittelt.

Die Menge an NaOH, die während des Röstens zugegeben wird, spielt eine wichtige Rolle bei der Veränderung der Schlackenchemie zur Freisetzung von Cr während der Auslaugung. In dem kleinmaßstäblichen Chargentest behinderte jedoch die Zugabe größerer Mengen NaOH (40 M.-%) die Freisetzung von Cr, höchstwahrscheinlich weil es die Oberfläche der Schlacke bedeckte und den Zugang zu Sauerstoff verhinderte, der für die Reaktion erforderlich ist. Die Dauer des Röstens der Schlacke spielte bei höherer Temperatur (1.000 °C) und kleinerer Korngröße (< 1 mm) eine größere Rolle. Dabei wurden 4 Stunden als ausreichend angesehen, um die Freisetzung von Cr zu erreichen.

Diese Zeitspanne könnte verkürzt werden, wenn andere Parameter angepasst werden und/oder ein besserer Kontakt mit der Luft gewährleistet wird, so dass genügend Sauerstoff vorhanden ist und die Reaktion schneller abläuft.

Um Cr aus der EOS zu extrahieren, sollte die Temperatur 1.000 °C betragen, die Korngröße der Schlacke < 1 mm bei Zugabe von 20 M.-% NaOH und einer Röstzeit von 4 Stunden. Je nach Bedarf können diese Parameter jedoch nachjustiert werden.

Im Rahmen des CHROMIC-Projekts wurden weitere Untersuchungen mit verschiedenen Schlackenarten und größeren Mengen durchgeführt (die Ergebnisse werden in diesem Beitrag nicht vorgestellt). Nach dem Röstprozess wurde die Schlacke ausgelaut, und weitere Verfahren zur Extraktion von Cr und V aus dem Eluat wurden ebenfalls im Rahmen des CHROMIC-Projekts entwickelt [9, 10].

DANKSAGUNG

Dieses Projekt wurde durch die Europäische Union im Rahmen des Forschungs- und Innovationsprogramms Horizon 2020 unter dem Förderkennzeichen Nr. 730471 gefördert. <<<



LITERATUR

- [1] World Steel Association (Ed.): Steel Statistical Yearbook 2019 – Concise version, finalized November 2019, Brussels, Belgium
- [2] Horckmans, L.; Möckel, R.; Nielsen, P.; Kukurugya, F.; Vanhoof, C.; Morillon, A.; Algermissen, D.: Multi-Analytical Characterization of Slags to Determine the Chromium Concentration for a Possible Re-Extraction. *Minerals* 2019, 9, 646
- [3] COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS On the review of the list of critical raw materials for the EU and the implementation of the Raw Materials Initiative / COM/2014/0297 final
- [4] COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS on the 2017 list of Critical Raw Materials for the EU COM/2017/0490 final
- [5] COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability 2020
- [6] Garcia-Ramos, E.; Romero-Serrano, A.; Zeifert, B.; Flores-Sanchez, P.; Hallen-Lopez, M.; Palacios, E.G.: Immobilization of chromium in slags using MgO and Al₂O₃. *Steel Res. Int.* 2008, 79, pp. 332–339, doi:10.2374/SRI07SP107-2008-333
- [7] Kuehn, M.; Mudersbach, D.: Treatment of liquid EAF-slag from stainless steelmaking to produce environmental friendly construction materials. In Proceedings of the SCANMETII – 2nd International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking, Lulea, Sweden, 6–9 June 2004; pp. 369–377
- [8] CHROMIC, 2019. Deliverable 2.3 „Leaching efficiency after roasting and characteristics of leachates and matrix“
- [9] Pikna, L.; Hezelova, M.; Morillon, A.; Algermissen, D.; Milkovic, O.; Findorak, R.; Cesnek, M.; Briancin, J.: Recovery of Chromium from Slags Leachates by Electrocoagulation and Solid Product Characterization. *Metals* 2020, 10, 1593 <https://doi.org/10.3390/met10121593>
- [10] CHROMIC 2019. Deliverable 4.4 „Report on overall product recovery process for the different leachates, including suggested flowsheets“



KALKSANDSTEINE MIT METALLURGISCHEN SCHLACKEN

Dr.-Ing. A. Ehrenberg
(FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.)

Dr.-Ing. W. Eden
(Forschungsvereinigung Kalk-Sand e.V.), Hannover

EINLEITUNG

Die Forschungsvereinigung Kalk-Sand e.V. und das FEhS-Institut haben vom 01.09.2018 bis zum 28.02.2021 erfolgreich das AiF-Forschungsvorhaben Nr. 20268 „Einsatz von metallurgischen Schlacken bei der Kalksandsteinproduktion zur Erhöhung des baulichen Schallschutzes“ bearbeitet [1]. Projektziel war es, an Stelle natürlicher schwerer Gesteinskörnungen, wie z. B. Basaltsplitt, verschiedene Stahlwerks- und andere metallurgische Schlacken (Kupfer- und Ferronickel-Schlacken) sowie Rutilsand zur Herstellung von Kalksandsteinen mit erhöhter Rohdichte und somit erhöhter Schalldäm-

mung zu nutzen. Die Forschungsvereinigung Kalk-Sand betreute im Wesentlichen die Steinherstellung im Technikum und bei Werksversuchen sowie die Ermittlung typischer Steinkenndaten. Das FEhS-Institut betreute überwiegend die Charakterisierung der Schlacken sowie die Bewertung der Umweltverträglichkeit der Steine (Auslaugung) sowie der bei der Autoklavierung der Steine entstehenden Kondensate hinsichtlich ihrer Umweltrelevanz und ihres Korrosionspotenzials.

Verwendung	EOS-1		EOS-2	LDS-1		LDS-2	CUS-1	CUS-2	FeNi S	Rutilsd.
	Tech.	Werk	Tech.	Tech.	Werk	Tech.	Tech.	Tech.	Tech.	Tech.
SiO ₂	9,46	9,72	12,8	23,5	30,0	12,7	27,0	30,2	37,0	17,7
Al ₂ O ₃	5,97	5,73	4,98	1,39	1,93	1,62	3,98	3,45	5,71	0,72
CaO	26,9	23,6	26,1	45,5	40,5	43,4	3,05	2,32	5,34	0,35
CaO _{frei}	0,33	-	0,23	0,35	0,51	2,90	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
MgO	7,14	7,24	9,37	1,64	1,69	2,12	1,09	1,11	7,76	0,07
P ₂ O ₅	0,35	0,33	0,34	1,61	1,48	1,33	0,07	0,12	0,02	< 0,02
TiO ₂	0,36	0,36	0,77	0,78	0,73	0,60	0,37	0,26	0,25	78,8
Fe _{ges.}	26,7	29,3	28,1	15,2	14,4	21,8	41,4	40,1	27,6	0,08
Fe _{ges.} * FeO*	27,3	29,6	29,0	15,6	14,2	23,0	38,6	39,5	26,2	0,11
Fe ₂ O ₃ *	17,0	22,0	28,7	10,9	9,16	7,62	37,4	42,2	33,0	n.b.
Fe _{met.} *	18,9	16,4	8,05	7,90	8,02	21,2	13,4	9,23	0,18	0,00
Mn _{ges.}	0,90	1,00	1,02	1,58	1,50	2,26	0,11	0,22	0,44	n.b.
Cr ₂ O ₃	4,72	4,62	2,16	1,73	1,42	2,15	0,05	0,11	0,22	0,04
Cr-VI [mg/kg]	2,41	2,73	1,27	0,24	0,19	0,61	0,03	0,08	2,77	0,15
Na ₂ O	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00
K ₂ O	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,75	< 0,02	0,37	0,40	0,08	< 0,02
S _{ges.}	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,20	< 0,02	1,04	0,85	0,59	< 0,02
Geb. H ₂ O	0,21	0,16	0,10	0,05	0,05	0,11	0,08	0,20	0,14	0,02
Geb. CO ₂	0,99	0,50	0,05	0,08	0,47	1,39	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
	0,97	0,58	0,18	0,42	0,48	0,79	0,04	0,07	0,16	0,85

* Nach Fe-Trennung

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der Schlacken für die Technikums- und die Werksversuche in M.-%

Neben der Rohdichte der Gesteinskörnung sowie dem Pressdruck und der Pressfeuchte ist die Packungsdichte der Gesteinskörnungen ein wesentlicher Faktor bei der Herstellung von Kalksandsteinen mit erhöhter Rohdichte [2]. Daher wurde in einem ersten Schritt die Packungsdichte $\Phi_{\text{Komb.}}$ der verschiedenen Rohmischungen berechnet. Sie diente als Basis für die Abschätzung, ob durch die verschiedenen Kombinationen Steine mit einer erhöhten Rohdichte erwartet werden konnten. Die Eigenpackungsdichten Φ_E des Quarzsandes 0–2 mm und des Basaltsplitts 2–5 mm lagen mit Werten von 56,8 Vol.-% bzw. 59,9 Vol.-% im Bereich typischer natürlicher

Gesteinskörnungen für die Kalksandsteinproduktion. Der feine Rutilsand wies mit 68,8 Vol.-% von allen industriellen Gesteinskörnungen die maximale und dabei sehr hohe Eigenpackungsdichte auf. Aber auch für die metallurgischen Schlacken ergaben sich relativ hohe Werte zwischen 57,1 Vol.-% und 62,3 Vol.-%. Dichteunterschiede ≤ 2 Vol.-% gelten nicht als signifikant, wohingegen Unterschiede ≥ 5 Vol.-% als signifikant zu bezeichnen sind.

Durch die Kombination der einzelnen industriellen und natürlichen Gesteinskörnungen ergaben sich dann rechnerisch ebenfalls vergleichsweise hohe maximale

Packungsdichten der Mischungen $\Phi_{\text{Komb.}}$ zwischen 64,9 Vol.-% (CUS-1, CUS-2, FeNi-Schlacke) und 84,0 Vol.-% (Rutilsand), wodurch zumindest theoretisch gute Voraussetzungen für das Erreichen hoher Steinrohden gegeben waren.

Bild 4 zeigt beispielhaft das Ergebnis der Packungsdichteberechnungen unter Verwendung der LDS-1 (0–5 mm). Man erkennt, dass bei einer Substitution natürlicher Gesteinskörnung von 60 M.-% mit LDS-1 und einem Verhältnis von 90 M.-% Sand 0–2 mm zu 10 M.-% Splitt 2–5 mm eine maximale Packungsdichte von 65,2 Vol.-% möglich wäre. Dies entspricht etwa

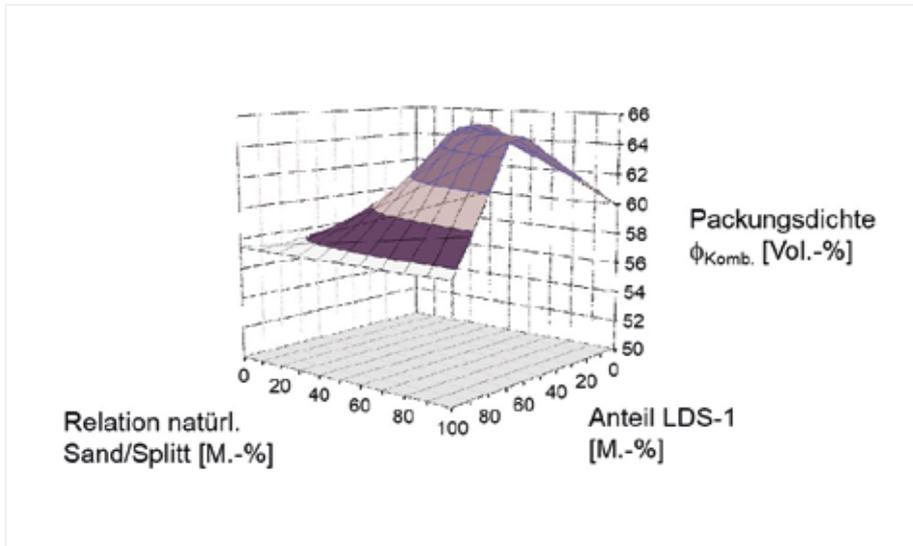


Bild 4: Ergebnis der Packungsdichteberechnungen für Mischungen unter Verwendung von LDS-1 (0–5 mm), Sand (0–2 mm) und Basaltspilt (2–5 mm)

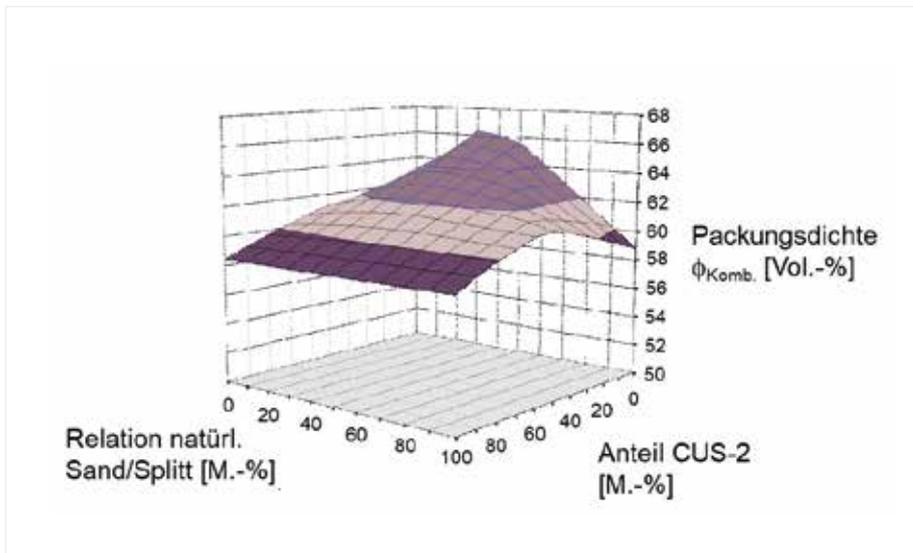


Bild 5: Ergebnis der Packungsdichteberechnungen für Mischungen unter Verwendung von CUS-2 (0–5 mm), Sand (0–2 mm) und Basaltspilt (2–5 mm)

dem Maximum, das sich bei ausschließlicher Verwendung von Sand und Splitt ergibt (64,9 Vol.-% bei einem Sand/Splitt-Verhältnis von 40/60). Die minimale Packungsdichte unter Verwendung von 10 M.-% LDS-1 läge bei 56,9 Vol.-%.

Ergänzend zeigt Bild 5 das Ergebnis der Berechnungen unter Verwendung der CUS-2 (0–5 mm). Man erkennt, dass theoretisch bei

der später im Technikum realisierten Substitution natürlicher Gesteinskörnung von 40 M.-% mit CUS-2 und einem Verhältnis von 75 M.-% Sand 0–2 mm zu 25 M.-% Splitt 2–5 mm eine maximale Packungsdichte von rd. 62,4 Vol.-% möglich ist. Dieser Wert entspricht in etwa dem Wert, der sich bei ausschließlicher Verwendung von Sand und Splitt ergibt (62,2 Vol.-% bei einem Sand/Splitt-Verhältnis von

75/25). Für die Herstellung von Kalksandsteinen mit erhöhter Rohdichte ist aber nicht nur eine maximale Packungsdichte von Bedeutung. Vielmehr muss aus verfahrenstechnischer Sicht z. B. die Misch-, Verdichtungs- und Entlüftungswilligkeit der Gesteinskörnungsmischungen berücksichtigt werden. Aus stofflicher Sicht wiederum erfordert eine hohe Steinhöhe einen möglichst hohen Anteil an industrieller Gesteinskörnung. Aus diesen Gründen wurde für die Versuche nicht immer die Kombination gewählt, bei der sich die maximale theoretische Packungsdichte $\Phi_{\text{Komb.}}$ ergab.

Bei den Technikumsversuchen wurde der Anteil an Basaltspilt (20 M.-%), z. T. aber auch der Sandanteil (80 M.-%) schrittweise durch die industriellen Gesteinskörnungen in verschiedenen Dosisstufen (10 / 15 / 20 / 30 / 35 / 40 M.-%) substituiert. Dabei wurde die Zugabemenge so gewählt, dass eine möglichst große Menge an Substitut zum Einsatz kam, dieses problemlos in die Kalk-Sand-Rohmasse einmischbar war und stabile Rohlinge mit ausreichender Grünstandsfestigkeit entstanden. Die Zugabemenge war für jede Gesteinskörnung entsprechend dem praktischen Verarbeitungsverhalten der Mischungen individuell anzusetzen. Während bei den größeren Schlacken nicht nur die komplette Splittmenge, sondern auch ein Teil des Sandes ersetzt werden konnte (z. B. mit CUS-2), ließ sich mit den feineren Gesteinskörnungen in der Regel lediglich eine Menge von maximal 10 M.-% des Splitts ersetzen (z. B. mit CUS-1, Rutilsand oder grob gemahlener LDS/EOS). Bei höheren Mengen an Feinmaterial fiel die mit dem Ver-

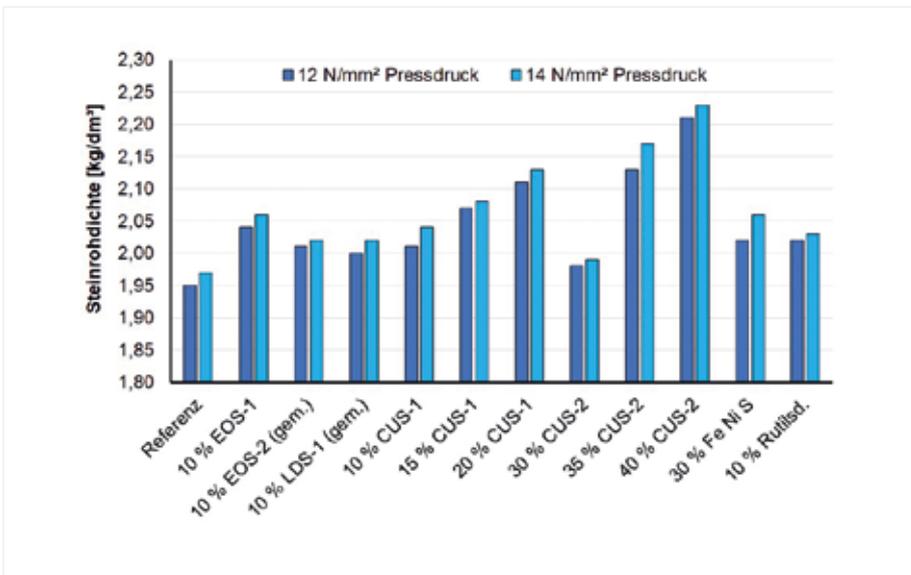


Bild 6: Rohdichten der Kalksandsteine in Abhängigkeit von Art und Menge der industriellen Gesteinskörnungen und der Pressdruckhöhe

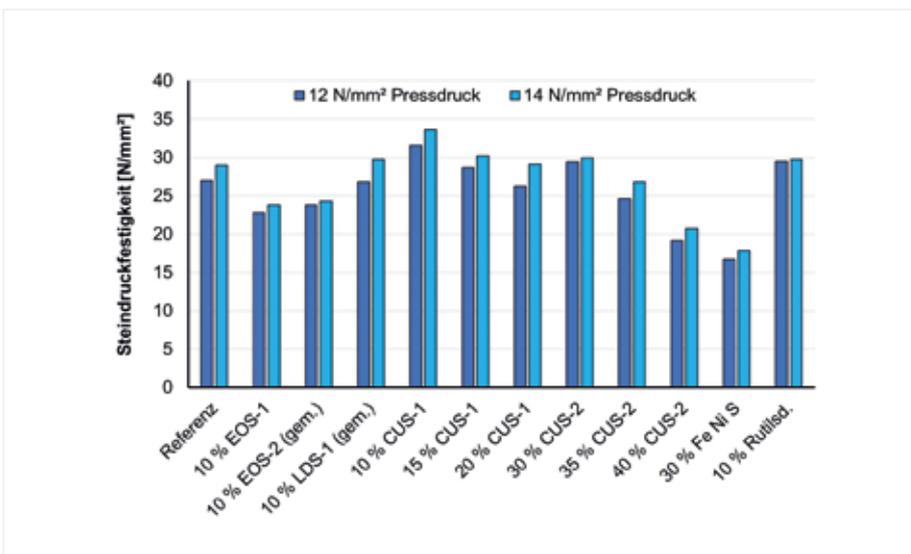


Bild 7: Druckfestigkeiten der Kalksandsteine in Abhängigkeit von Art und Menge der industriellen Gesteinskörnungen und der Pressdruckhöhe

dichtungsvorgang einhergehende Entlüftung der Kalk-Sand-Rohmasse zunehmend schwerer.

An den im Technikum hergestellten Steinen im Format KS-DF (24 cm x 11,5 cm x 5,2 cm) wurden verschiedene physikalische Parameter ermittelt. An dieser Stelle soll aber nur auf die Steinrohddichten und die Steindruckfestigkeiten eingegangen werden, da sie die wichtigsten

Qualitätsparameter für Kalksandsteine sind und der Klassifizierung dienen [3].

Bild 6 und Bild 7 zeigt die Höhe der Rohdichten und Druckfestigkeiten der Kalksandsteine in Abhängigkeit von Art und Menge der verwendeten Gesteinskörnungen sowie der Pressdruckhöhe. Der Gehalt an Weißkalk CL90 (d. h. für die Kalksandsteinherstellung: CaO + MgO

≥ 90 M.-% und MgO ≤ 1,5 M.-%) betrug bei allen Mischungen konstant 7,0 M.-%.

Die Steinrohddichten wurden durch die Substitution der natürlichen Gesteinskörnung mit metallurgischen Schlacken teilweise deutlich angehoben. Die in DIN EN 771-2 [3] definierten Rohdichteklassen 2,0 und 2,2 (= Trockenrohddichte 1.810–2.000 kg/m³ bzw. 2.010–2.200 kg/m³) wurden sicher erreicht. Im Einzelfall (40 M.-% CUS-2) wurde sogar die Anforderung für die höchste Rohdichteklasse 2,4 (> 2.200 kg/m³) erfüllt. Damit wurde das primäre Forschungsziel des Projekts, die Rohdichteerhöhung der Kalksandsteine, erreicht. Die Erhöhung des Pressdrucks von 12 auf 14 N/mm² führte nur zu geringfügig höheren Werten.

Die Steindruckfestigkeiten lagen im Bereich handelsüblicher Kalksandsteine der Klassen 12, 16, 20 und im Einzelfall 28 (= normierte Druckfestigkeit in N/mm²). In der Praxis haben die Klassen 12 und 20 die größte Bedeutung [4]. Während die Druckfestigkeit bei den jeweils niedrigeren Substitutionsraten durch metallurgische Schlacken im Vergleich zur Referenz in fast allen Fällen erreicht bzw. übertroffen wurde, waren bei höheren Zugabemengen auch Festigkeitsrückgänge zu verzeichnen. Dennoch lagen die Steindruckfestigkeiten immer noch auf einem so hohen Niveau, dass die Festigkeitsklassen 12 bis 20 zielsicher erreicht wurden.

Bei Erhöhung des Pressdrucks von 12 auf 14 N/mm² wurden lediglich geringfügig höhere Druckfestigkeiten erreicht.

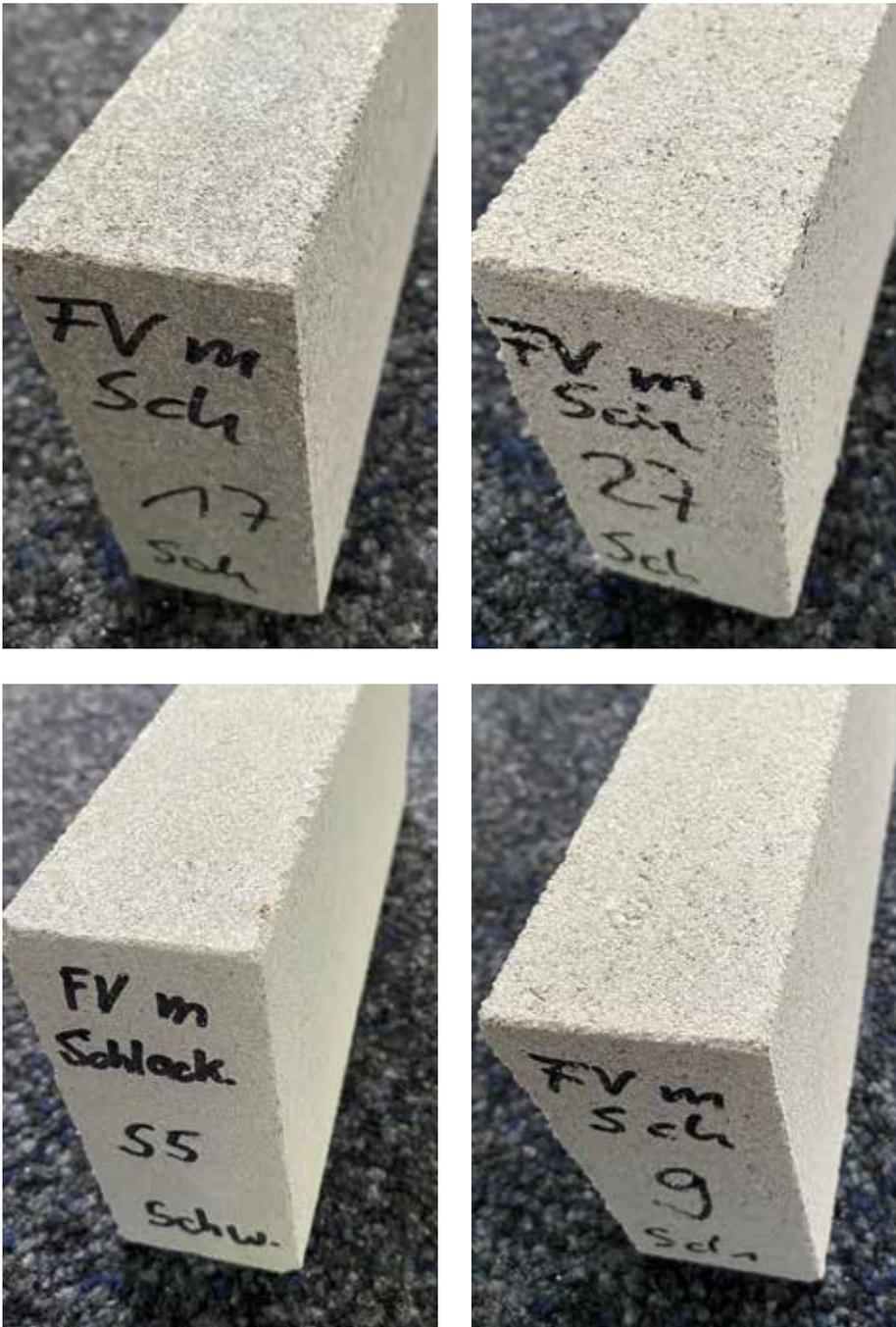


Bild 8: Schadensfreie Kalksandsteine aus den Technikumsversuchen mit CUS-1 (10 M.-%), CUS-2 (35 M.-%), Rutilsand (10 M.-%) und grob gemahlener LDS-1 (10 M.-%); von links oben nach rechts unten

Das Verhältnis von Steinbiegezugfestigkeit zu Steindruckfestigkeit lag im Bereich von rd. 1:10 bis 1:12 und damit im Bereich handelsüblicher Kalksandsteine.

Bild 8 zeigt einige im Technikum hergestellte Kalksandsteine, für die

vielfersprechende Ergebnisse erzielt wurden, d. h., es wurden mindestens gleichwertige, meist aber höhere Rohdichten erzielt, die Steifestigkeiten wurden nicht beeinträchtigt und es kam nicht zu Abplatzungen an den Steinoberflächen.

WERKSVERSUCHE

Während der Projektlaufzeit wurden in zwei Kalksandsteinwerken drei Werksversuche mit unterschiedlichen industriellen Gesteinskörnungen durchgeführt. Da pandemiebedingt und durch zwingend erforderliche Reparaturarbeiten an der Technikumsanlage zahlreiche Versuche erst später als geplant durchgeführt werden konnten, fanden in 2020 bereits die ersten beiden Werksversuche mit Stahlwerksschlacken statt, noch bevor die zugehörigen Ergebnisse aus dem Technikum vorlagen. Zum Einsatz kamen in gestuften Anteilen EOS-1 und LDS-1, die sowohl den Basaltsplitt als auch einen Teil des Sandes substituierten. Die hierfür angelieferten Materialchargen entsprachen in chemischer und mineralogischer Hinsicht weitestgehend den Proben für die Technikumsversuche (vgl. Tabelle 1).

Nachdem die Herstellung der Steine problemlos erfolgte und ihre Maßgenauigkeit sowie Grünstandsfestigkeit den Anforderungen völlig genügte, zeigten sich nach dem Autoklavierungsprozess (rd. 19 h, max. 194 °C und 13 bar bzw. rd. 7 h, max. 203 °C und 16 bar) zahlreiche Abplatzungen an den Steinoberflächen (Bild 9). Bei genauerer Betrachtung fand sich in deren Kernbereich stets ein Schlackenkorn (Bild 10). Das Schadensbild war bei EOS-1 und LDS-1 gleich (Bild 11), obwohl sich diese Schlacken chemisch und mineralogisch signifikant voneinander unterschieden. Die konkrete Schadensursache konnte bisher noch nicht ermittelt werden. Eine Freikalkreaktion sollte aufgrund der geringen Gehalte (vgl. Tabelle 1) ausgeschlossen werden können, zumal sich die Rohstoffmischung



Bild 9: Kalksandsteine mit LDS-1 vor (links) und nach (rechts) dem Autoklavierungsprozess im Werksversuch 2



Bild 10: Schadstelle an Kalksandstein mit LDS-1 nach dem Werksversuch 2

Bild 11: Kalksandsteine mit EOS-1 nach dem Werksversuch 1

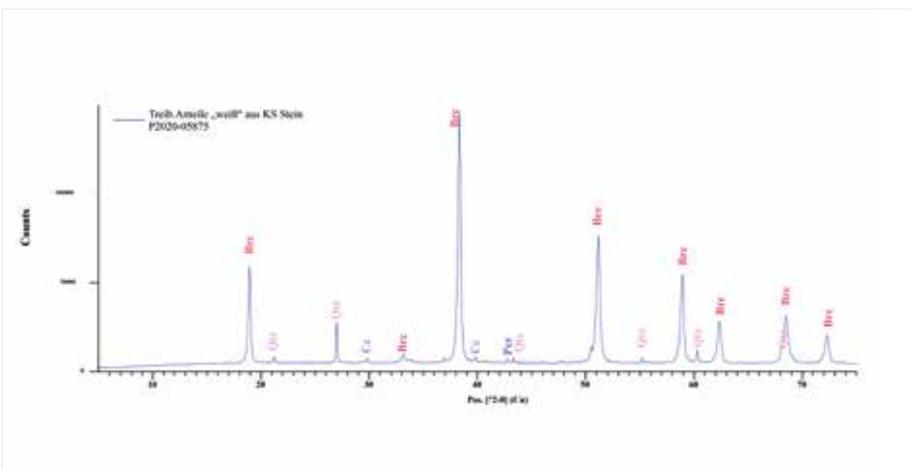


Bild 12: Röntgenographischer Nachweis von $Mg(OH)_2$ (Bricit) an Schadstellen der Kalksandsteine mit LDS-1 aus dem Werksversuch 2

gemeinsam mit Branntkalk und Wasser bereits vor der Steinformgebung rd. 1,5 h in einem Reaktor befunden hatte, was freien Oxiden die Gelegenheit zur Reaktion gab. Periklas konnte weder bei der EOS-1 noch der LDS-1 röntgenographisch nachgewiesen werden. Jedochergabeineröntgenographische Analyse des weißen Pulvers, das an den Schadstellen der Steine mit LDS-1 haftete, eindeutig $Mg(OH)_2$ (Bricit), Bild 12. Neben freien Oxiden kommt als mögliche Schadensursache auch ein



Bild 13: Geschädigter 5-cm-Bohrkern aus LDS-1 nach Dehnungsversuch



Bild 14: Magnetisches LDS-1-Korn aus einem im Technikum hergestellten Kalksandstein



Bild 15: Geschädigte Kalksandsteine mit 10 M.-% LDS-2 aus dem Technikumsversuch

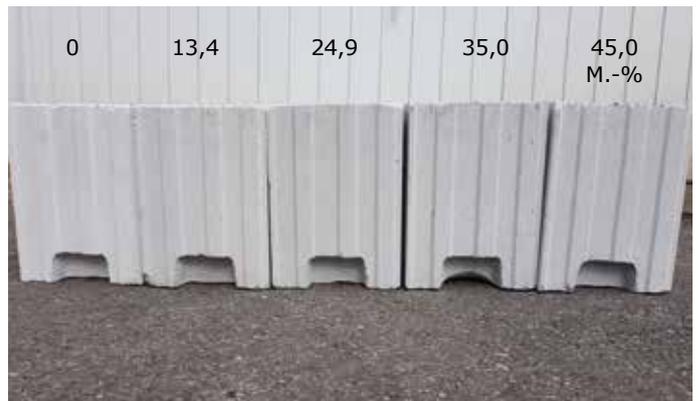


Bild 16: Schadensfreie Kalksandsteine aus dem Werksversuch 3 mit CUS-2 bei unterschiedlichen Substitutionsraten der natürlichen Gesteinskörnung

unterschiedliches thermisches Dehnungsverhalten der Stahlwerksschlacken (SWS) im Vergleich zur sich ausbildenden CSH-Matrix des Kalksandsteins in Frage. Erste Versuche zur Bestimmung des Wärmeausdehnungskoeffizienten an Bohrkernen aus groben SWS-Proben an der Bergischen Universität Wuppertal scheiterten jedoch, da es zum Probenversagen kam (Bild 13). Möglicherweise spielt auch der sehr geringe, aber ggf. in wenigen Schlackenkörnern konzentrierte Restmetallgehalt der Schlacken eine Rolle. Bei Technikumsversuchen war beobachtet worden, dass Schlackenkörner aus LDS-1, über denen Abplatzun-

gen auftraten, magnetisch waren (Bild 14). Auch eine Aufoxidation von Wüstit zu Magnetit könnte für die Schäden verantwortlich sein.

Die Versuche im Technikum bestätigten grundsätzlich die negativen Erfahrungen der Werksversuche mit Stahlwerksschlacken (Bild 15). Es zeigte sich jedoch, dass bei grober Aufmahlung (rd. 55 M.-% < 1 mm) Kalksandsteine ohne Abplatzungen hergestellt werden konnten. Leider war es im Rahmen des Projekts nicht mehr möglich, diese positive Erfahrung im Werksversuch zu überprüfen (Bild 8, rechts unten).

Aufgrund sehr positiver Technikumsergebnisse waren in 2021 zwei weitere Werksversuche mit CUS-2 und Rutilsand geplant gewesen. Mit Rutilsand konnte jedoch kein Versuch durchgeführt werden, da sich dieser aufgrund seines hohen Feuchtegehalts von rd. 20–25 M.-% im Werk nicht dosieren ließ. Perspektivisch könnte über eine Trocknung des Materials nachgedacht werden. Mit der CUS-2 in der Körnung 0–5 mm wurde der Werksversuch hingegen problemlos durchgeführt. Dabei wurde die natürliche Gesteinskörnung aus Sand 0–2 und 2–5 mm sowie Basaltsplitt 0–5 mm (= 100 M.-%) in unterschiedlichen Anteilen bis maximal 45 M.-% substituiert. Die Steine im Format KS-R(P) 20 - 2,0 6 DF (175) wurden problemlos geformt und verdichtet. Nach dem Autoklavierungsprozess zeigten sie keine Abplatzungen und wiesen gute technische Eigenschaften auf. So stiegen beim maximalen CUS-2-Anteil in Höhe von 45 M.-% die Steinrohddichte von 1,81 kg/dm³ auf 2,08 kg/dm³ und die Steindruckfestigkeit von 32,7 N/mm² auf 36,8 N/mm² an. Gleichzeitig konnte sogar der Kalkgehalt um 13 % abgesenkt werden. Dies ist nicht nur aus Kostengründen vorteilhaft, sondern vermindert auch den CO₂-Fußabdruck der Kalksandsteine, der primär von der Vorkettenlast des Bindemittels Branntkalk geprägt ist. Eine Dunkelfärbung der Steine war trotz der Verwendung der dunklen CUS nur sehr begrenzt erkennbar (Bild 16).

UMWELTVERTRÄGLICHKEIT

Die Umweltverträglichkeit der mit metallurgischen Schlacken hergestellten Kalksandsteine wurde primär auf Basis der aus den Steinen unter definierten Bedingungen

(Trogtest gemäß DIN CEN/TS 16637-2 über einen Zeitraum von 64 Tagen) eluierten chemischen Bestandteile bewertet. Da die Schlacken aus Hochtemperaturprozessen stammen, sind dabei nicht organische Verbindungen, sondern hauptsächlich die freigesetzten Schwermetalle von Interesse. Die Analyseergebnisse wurden zur Orientierung mit den „Anforderungen an bauliche Anlagen bezüglich der Auswirkungen auf Boden und Gewässer (ABuG)“ [5] verglichen, die für wasserberührte Betonbauteile gelten.

Im Vergleich zu den Steinen mit natürlicher Gesteinskörnung konnte bei Verwendung der verschiedenen industriellen Gesteinskörnungen keine systematische Erhöhung der Eluatkonzentrationen festgestellt werden! Für Steine mit natürlicher Gesteinskörnung und im Regelfall auch für Steine mit industrieller Gesteinskörnung lagen die ermittelten Freisetzungsraten in mg/m² um Größenordnungen niedriger als die für Betone mit unterschiedlichen industriellen Gesteinskörnungen definierten Grenzwerte der ABuG. Bei einem einzelnen Stein gab es eine Überschreitung des derzeit in der ABuG noch ausgesetzten Vanadium-Grenzwerts und nur bei Verwendung von 10 M.-% der feinen CUS-1, die nicht aus einem deutschen Werk stammte, wurden 3 Grenzwerte überschritten. Eluate aus Steinen mit 30 M.-% oder 40 M.-% CUS-2 aus deutscher Produktion unterschritten hingegen alle Grenzwerte deutlich.

Darüber hinaus lagen die Eluatkonzentrationen für die CUS-2 bei einer höheren Substitutionsrate von 40 M.-% an Stelle von 30 M.-%



Bild 17: Einige der Prüfkörper für die Eluatuntersuchungen sowie zugehörige Härtekesselkondensate aus den zahlreichen Technikumsversuchen

deutlich niedriger. Dies korrespondiert mit der höheren berechneten Packungsdichte der Rohstoffmischung (64,7 % statt 61,3 %). Die etwas niedrigere gemessene Kapillarporosität der Steine (15,7 Vol.-% statt 16,5 Vol.-%) scheint weniger von Bedeutung zu sein, denn beim Vergleich der Eluatwerte von Steinen, die 10 M.-% bzw. 20 M.-% CUS-1 enthielten, fällt auf, dass bei der höheren Dosierung die Freisetzung ebenfalls abnahm. Dies korrespondiert erneut mit der höheren berechneten Packungsdichte (66,7 % statt 62,0 %), wohingegen die Kapillarporosität nahezu konstant war (17,1 Vol.-% statt 16,8 Vol.-%).

Da in den Technikumsversuchen die Steine mit grob gemahlener EOS-2 keine Schädigungen aufwiesen, wurden auch diese eluiert. Die Mahlung führte nicht zu einer systematischen Erhöhung der Eluatfrachten gegenüber den Steinen mit ungemahlener EOS-2. Auch bei Verwendung von 20 M.-%

an Stelle von 10 M.-% grob gemahlener LDS-1 veränderte sich das Elutionsverhalten nur sehr wenig.

Ergänzend zu den Untersuchungen an den Steineluaten wurden auch die industriellen Gesteinskörnungen selbst (zerkleinertes Material < 10 mm) mittels Schütteltest gemäß DIN EN 12457-4 (w/f = 10:1, 24 h) eluiert. Zur Bewertung der Messwerte können hilfsweise wieder die Grenzwerte herangezogen werden, die in der ABUG für verschiedene industrielle Gesteinskörnungen definiert sind [5]. Es kann festgestellt werden, dass es bei keiner der industriellen Gesteinskörnungen zu einer systematischen Überschreitung dieser Grenzwerte kam.

KORROSIONSVRHALTEN

Da aus der früheren Verwendung von Hüttensand zur Kalksandsteinherstellung [6, 7] bekannt ist, dass es zu einer verstärkten Korrosion der Autoklaveinrichtungen kom-

men kann, wurden die während des Autoklavierprozesses entstehenden Kondensate aufgefangen (Bild 17) und sowohl hinsichtlich ihrer stahl- und betonkorrosiven Wirkung als auch hinsichtlich ihrer Umweltverträglichkeit (Schwermetallgehalte) analysiert. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es bei der Verwendung der unterschiedlichen metallurgischen Schlacken im Vergleich zum Einsatz natürlicher Gesteinskörnungen (Basaltsplitt und Sand) zu keiner Zunahme der korrosiven Wirkung kam. Die Schwermetallgehalte der Kondensate unterschritten deutlich alle Grenzwerte, die in den verschiedenen, z. T. länderspezifischen, Einleitvorschriften definiert sind, z. B. in [8, 9].

ZUSAMMENFASSUNG

Umfangreiche Untersuchungen an Kalksandsteinen, die sowohl im Technikumsmaßstab als auch in Werksversuchen hergestellt worden waren, konnten zeigen, dass die Substitution natürlicher schwe-

rer Gesteinskörnungen, wie z. B. Basalt, durch industrielle Gesteinskörnungen mit einer erhöhten Rohdichte, wie z. B. Kupfer- oder Ferronickel-Schlacken, möglich ist, ohne die physikalischen Eigenschaften der Steine zu beeinträchtigen. Je nach Art von Gesteinskörnung und Substitutionsrate wurden die Rohdichte und die Druckfestigkeit der Steine erhöht. Darüber hinaus war in einigen Fällen eine Reduzierung des kosten- und CO₂-intensiven Kalkeinsatzes möglich.

LD- und Elektroofenschlacken der Körnung 0–5 mm führten unabhängig von ihrem Gehalt an freien Oxiden sowohl im Technikums- als auch im Werksversuch während des Autoklavierungsprozesses zu Abplatzungen an oberflächennahen Körnern. Das Gesamtgefüge der Steine und damit auch deren Festigkeit wurde hingegen nicht beeinträchtigt. Wurden die Stahlwerksschlacken grob gemahlen (d_{50} rd. 1 mm), so konnten zumindest im Technikumsmaßstab fehlerfreie Steine erzeugt werden.

Die Verwendung von feinkörniger und gleichzeitig sehr feuchter Gesteinskörnung < 0,2 mm (eine der Kupferschlacken und Rutilsand) war zwar im Technikumsmaßstab realisierbar, führte aber in der Praxis zu Problemen, z. B. hinsichtlich Lagerung und Dosierung. Hier müsste eine Vorbehandlung der Gesteinskörnungen (Trocknung, ggf. De-Agglomeration) erfolgen, um ihre vorteilhaften Eigenschaften technisch nutzbar zu machen.

Die Untersuchungen an den Eluaten, die aus Steinen mit industriellen Gesteinskörnungen gewonnen wurden, belegen, dass die Umweltverträglichkeit der Kalksandsteine gewährleistet ist. Dies gilt auch für die beim Autoklavierungsprozess anfallenden Kondensate. Eine korrosive Wirkung dieser Kondensate ist nicht zu erkennen.

Die Projektergebnisse erschließen für verschiedene metallurgische Schlacken, insbesondere für Kupfer- und Ferronickel-Schlacken, ein neues Anwendungsgebiet. Für die Hersteller von Kalksandsteinen mit erhöhter Schalldämmung konnten Alternativen zur Verwendung natürlicher Gesteinskörnungen und Kostenreduktionspotenziale aufgezeigt werden.

Offene Fragen, die es zu beantworten gilt, bestehen noch hinsichtlich der Schadensursache bei der Verwendung von ungemahlten Stahlwerksschlacken (Popouts) und des technischen Potenzials, das sich

aus einer Grobmahlung solcher Schlacken möglicherweise ergibt. Darüber hinaus sollte der Frage nachgegangen werden, ob die Verwendung industrieller Gesteinskörnungen neben den im Projektverlauf dokumentierten Steineigenschaften nicht noch weitere, z. B. thermische, Eigenschaften positiv beeinflusst.

DANKSAGUNG

Das IGF-Vorhaben Nr. 20268 der Forschungsvereinigung Kalk-Sand e.V. [1] 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. Die Autoren danken für diese Unterstützung. <<<

LITERATUR

- [1] Eden, W.; Ehrenberg, A.: Einsatz von metallurgischen Schlacken bei der Kalksandsteinproduktion zur Erhöhung des baulichen Schallschutzes. Schlussbericht zum AiF-Forschungsvorhaben 20268. Hannover und Duisburg, 2021
- [2] Eden, W.: Einfluss der Verdichtung von Kalk-Sand-Rohmassen auf die Scherbenrohddichte von Kalksandsteinen. Dissertation, Universität Kassel, Juni 2010
- [3] DIN EN 771-2:2015-11: Festlegungen für Mauersteine – Teil 2: Kalksandsteine
- [4] Bundesverband Kalksandsteinindustrie e.V.: Kalksandstein-Planungshandbuch. 7. Auflage, Hannover, 2018
- [5] Deutsches Institut für Bautechnik (DIBt): Muster-Verwaltungsvorschrift Technische Baubestimmungen, Ausgabe 2020/1, Anhang 10 Anforderungen an bauliche Anlagen bezüglich der Auswirkungen auf Boden und Gewässer (ABuG). Oktober 2019
- [6] Hüttemann, P.: Erfahrungen in der Herstellung von Hüttensteinen. Stahl und Eisen 68 (1948) Nr. 5/6, S. 85–90
- [7] Vinkeloe, R.: Einsatz von Hüttenand zur Herstellung von Mauersteinen nach dem Kalksandsteinverfahren – Studie zum Wissensstand. Duisburg, 1987 (unveröffentlicht)
- [8] Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung – AbwV), Anhang 26 Steine und Erden. 2004
- [9] Verordnung über das Einleiten von Grundwasser und Abwasser in öffentliche Abwasseranlagen (Indirekteinleiterverordnung – IndV). Hessen, 18.06.2012

DIE ERSATZBAUSTOFFVERORDNUNG KOMMT – ABSCHLUSS EINER UNENDLICHEN GESCHICHTE?

Dr.-Ing. Th. Merkel
(FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.)

Bei der Erzeugung und Verarbeitung von Metallen, bei der Erzeugung von Energie und bei anderen industriellen Prozessen einerseits sowie im Zuge von Bautätigkeiten andererseits entstehen jährlich rund 260 Mio. t industrielle Nebenprodukte und mineralische Bauabfälle. Der Einsatz dieser Baustoffe im Straßenbau hat sich über viele Jahre etabliert und bewährt. Unerlässlich ist dabei die Berücksichtigung sämtlicher Anforderungen, die sich zum einen aus bautechnischer Sicht und zum anderen aus Fragen der Umweltverträglichkeit ergeben. Dann tragen diese Baustoffe substantiell zur Schonung natürlicher Gesteinsrohstoffe bei und reizen die ohnehin schon begrenzten Deponiekapazitäten nicht weiter aus.

In diesem Zusammenhang zeigt sich allerdings auch ein Zielkonflikt, denn beim Medienschutz einerseits und Ressourcenschutz andererseits treffen unterschiedliche Interessen aufeinander. So fordert der Kreislaufgedanke die möglichst vollständige Verwendung nutzbarer Materialien und damit die Vermeidung oder zumindest Minimierung von Abfällen. Der Boden- und Gewässerschutz zielt hingegen in erster Linie auf die Vermeidung negativer Einflüsse auf Boden und (Grund-)Wasser und fordert strenge Bewertungsmaßstäbe. Überzogene Anforderungen im Boden- und Gewässerschutz ohne eine ganzheitliche Bilanzierung der Folgen für alle Ressourcen wirken sich letzten Endes negativ auf die Kreislaufwirtschaft aus.

Diesen Zielkonflikt versucht das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU) aufzulösen. Bereits im Jahr 2005 hatte die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) nach erfolglosen Versuchen, die Bewertung der Umweltverträglichkeit mineralischer Abfälle bundesweit einheitlich zu regeln, das BMU gebeten, diese Aufgabe zu übernehmen. Letztlich besteht ja Einigkeit darüber, dass eine eventuelle Belastung des Grundwassers oder des Bodens sich durch eine Landesgrenze nicht ändert und dass insofern eine Änderung der Bewertung infolge einer Landesgrenze aus Sicht des Umweltschutzes auch wenig sinnvoll ist.

Als Ergebnis dieser Bemühungen wurde nun am 16. Juli 2021 die sogenannte Mantelverordnung (MantelV) im Bundesgesetzblatt veröffentlicht [1]. Durch sie wird im Wesentlichen die neue Verordnung über Anforderungen an den Einbau von mineralischen Ersatzbaustoffen in technische Bauwerke (Ersatzbaustoffverordnung – ErsatzbaustoffV, kurz: EBV) eingeführt und die Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) [2] neu gefasst. Außerdem werden im Zusammenhang mit der EBV kleinere Änderungen an der Deponieverordnung [3] und der Gewerbeabfallverordnung [4] vorgenommen. Nach einer Übergangsfrist von 2 Jahren wird die Verordnung am 1. August 2023 in Kraft treten.



Damit geht eine langjährige Entwicklung ihrem Abschluss entgegen. Durch die EBV werden die unterschiedlichen Regelungen in den einzelnen Bundesländern abgelöst, wodurch die Nutzung der in der Verordnung behandelten Baustoffe erleichtert werden soll. Zusätzlich bietet die bundesweit geltende Verordnung eine verbesserte Rechtssicherheit und -klarheit, was ebenfalls der Nutzung der Sekundärbaustoffe zugutekommen soll.

KONZEPT

Grundlage der EBV-Regelungen ist ein wissenschaftliches Konzept [5, 6], das auf der Basis eines breit angelegten Verbund-Forschungsvorhabens zur Sickerwasserprognose [7] erarbeitet wurde. Es wird von Schwellenwerten für das Grundwasser [8] bzw. von Hintergrundwerten im Grundwasser [9] ausgegangen und darauf aufbauend durch Modellrechnungen abgeleitet, welche Konzentrationen bestimmter Inhaltsstoffe

in Sickerwasser enthalten sein dürfen, das eine Schicht oder einen Baukörper verlässt. Unter Berücksichtigung der Bewegung des Sickerwassers (mit den Inhaltsstoffen) zum Grundwasser und der Anreicherung der Inhaltsstoffe aufgrund von Anlagerungen im Boden wurden materialspezifische Grenzwerte (sog. Materialwerte) und Einsatzmöglichkeiten abgeleitet. Dass hierbei für die Erarbeitung einer bundesweiten Verordnung Annahmen getroffen, Kategorisierungen vorgenommen und Vereinfachungen zugelassen werden müssen, ist grundsätzlich nachvollziehbar und lässt sich letztlich nicht umgehen.

Betrachtet wurde eine ganze Reihe von Materialien – aus dem Bereich der Eisen- und Stahlindustrie sind Hochofenstüchschlacke (HOS), Hüttensand (HS) und Stahlwerksschlacke (SWS) durch die Verordnung erfasst. Die Festlegung unterschiedlicher „Qualitätsklassen“ (auf der Basis unterschiedlicher

Auslaugbarkeit) ermöglicht den gezielten Einsatz je nach Bauweise einerseits und Empfindlichkeit des Untergrunds (Boden, Grundwasser) andererseits.

Werden die mineralischen Sekundärbaustoffe in technischen Bauwerken Witterungseinflüssen wie Niederschlägen und Temperaturschwankungen ausgesetzt, besteht grundsätzlich die Möglichkeit, dass durch den Kontakt mit Niederschlags- bzw. Sickerwasser Stoffe aus dem Baustoff gelöst und freigesetzt werden. Die Freisetzung ist von einer Vielzahl von Randbedingungen abhängig. Maßgeblich für das Freisetzungspotenzial sind z. B. die mineralogische und chemische Bindung, die Einbindung in die umgebende Matrix, das Maß der Kristallinität, die Korngröße sowie die Säuren- oder Basenneutralisationskapazität. Zahlreiche Untersuchungen belegen, dass für die meisten Stoffe keine Korrelation zwischen ihren Gesamtgehalten im Feststoff und



der Löslichkeit existiert, so dass sich das Freisetzungspotenzial nicht anhand von Feststoffgehalten abschätzen lässt [10]. Konsequenterweise wird wie bei den derzeit gültigen Länderregelungen bei der Bewertung der Sekundärbaustoffe für den Einsatz in technischen Bauwerken in der Regel die Auslaugbarkeit herangezogen. Nur organische Parameter, die in Böden oder RC-Baustoffen enthalten sein können, sind im Feststoff zu analysieren.

QUALITÄTSSICHERUNG

Als Standardprüfverfahren im Bereich des Straßenbaus wird bisher ein Schüttelverfahren mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis (W/F) von 10:1 auf Basis einer europäischen Norm [11] angewendet. Dieses Prinzip wird auch durch die EBV verfolgt. Allerdings stützt sie sich basierend auf den o. g. wissenschaftlichen Studien [5, 6] auf neue Auslaugverfahren [12, 13], die mit einem W/F von 2:1 statt wie bisher üblich 10:1 arbeiten. Eine Umrechnung der Ergebnisse ist nicht möglich, so dass die in der Verordnung festgelegten Materialwerte nicht mit den bisher üblichen Anforderungswerten vergleichbar sind.

Ein Grundelement der EBV ist, dass für die in der Verordnung genannten Kombinationen aus Baustoff, Bauweise und Lage der Baumaßnahme die Einholung

einer wasserrechtlichen Erlaubnis nicht mehr erforderlich ist – nachteilige Veränderungen der Grundwasserbeschaffenheit oder schädliche Bodenveränderungen sind dann nicht zu besorgen. Eine wichtige Voraussetzung hierfür ist eine Güteüberwachung der Baustoffe, bestehend aus Eignungsnachweis, werkeigener Produktionskontrolle (WPK) und Fremdüberwachung.

In diesem Zusammenhang zeigt sich allerdings ein Unterschied zur bisherigen Praxis: Während bisher die Baustoffe 2- bis 4-mal jährlich durch eine fremdüberwachende Stelle beprobt und untersucht wurden, wird die Untersuchungsfrequenz in Abhängigkeit von der erzeugten Menge deutlich erhöht, außerdem sind zukünftig auch Prüfungen im Rahmen der WPK durchzuführen. Zwar gibt es Erleichterungen für Mitglieder einer anerkannten Güteüberwachungsgemeinschaft, insgesamt aber steigt der Aufwand eindeutig an.

EINSATZVORAUSSETZUNGEN UND -MÖGLICHKEITEN

Basierend auf den Untersuchungsergebnissen werden die Sekundärbaustoffe klassifiziert, um die Einbaumöglichkeiten bestimmen zu können. In der Verordnung wird in Tabellenform dargestellt, wo der

Einsatz für den jeweiligen Baustoff möglich ist. In die Entscheidung gehen die Einbauweise (Asphaltdecke, Schottertragschicht oder Straßendamm) ein sowie die Eigenschaften der Grundwasserdeckschicht und ggf. die Lage innerhalb eines Wasserschutzbereichs. Das Grundprinzip dieser Tabellen wurde von den sog. Verwertererlassen aus NRW übernommen, wo es sich seit 1991 bewährt hat [14].

Hinsichtlich des Einbaus ist nicht nur die Berücksichtigung der o. g. zulässigen Einbauweisen zu berücksichtigen, für eine Reihe von Sekundärbaustoffen sind Mindesteinbaumengen festgelegt worden, um die Verteilung dieser Baustoffe auf viele Kleinstbaumaßnahmen zu verhindern. Dadurch werden aber auch bewährte Vertriebswege wegfallen. Erheblich betroffen sind von diesen Regelungen u. a. die gebundenen Bauweisen.

Auch der Dokumentationsaufwand wird ansteigen: Für eine ganze Reihe von Sekundärbaustoffen ist die geplante Verwendung vier Wochen vor Beginn des Einbaus anzuzeigen, nach Abschluss der Baumaßnahme ist eine weitere Anzeige mit Angabe der tatsächlich eingebauten Mengen und Materialklassen einzureichen. Die (bisher nicht näher definierte) zuständige Behörde dokumentiert abschließend die Verwendung anzeigepflichtiger Sekundärbaustoffe in einem Kataster – ausdrücklich getrennt vom Verdachtsflächenkataster („Altlastenkataster“), da die Regelungen der EBV die Gefahr einer schädlichen Bodenveränderung ja gerade verhindern sollen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Freistellung von der wasserrechtlichen Erlaubnis durch eine ganze Reihe zusätzlicher Auflagen erkauft wurde. Ob sich insgesamt tatsächlich die durch das BMU angestrebte bestmögliche Nutzung von Nebenprodukten und Verwertung mineralischer Abfälle im Sinne des § 6 KrWG [15] erreichen lässt, bleibt abzuwarten. Schon in der MantelV angelegt ist die Verpflichtung, dies zu beobachten und ggf. nachzusteuern. So sollen die Auswirkungen auf die Stoffströme zwei Jahre nach Inkrafttreten überprüft werden und ggf. zu Anpassungen der Verordnung führen. Außerdem ist – unabhängig bzw. ergänzend zur Notwendigkeit einer kurzfristigen Überprüfung und ggf. Nachjustierung – eine Evaluation ökologischer und ökonomischer Wirkungen der Verordnung durchzuführen und vier Jahre nach dem Inkrafttreten als Do-

kumentation eines wissenschaftlich begleiteten Monitorings dem Deutschen Bundestag vorzulegen.

PRODUKTEINSTUFUNG

Durch die EBV wurde von Anfang an nicht allein auf mineralische Abfälle abgezielt, sondern sie soll auch den Einsatz von Nebenprodukten regeln sowie von Stoffen, die das Ende der Abfalleigenschaft erreicht haben. Zur gemeinsamen Benennung wurde daher seinerzeit auch der Begriff Ersatzbaustoff kreiert. Über einige Jahre enthielten die Entwürfe auch explizite Vorschriften, welche Ersatzbaustoffe als Nebenprodukte bzw. Abfallende-Stoffe anerkannt werden könnten. Diese Regelungen waren letzten Endes nicht konsensfähig und wurden wieder gestrichen. Damit gelten für die in der EBV behandelten Baustoffe weiterhin die allgemeinen Regelungen des Kreislaufwirtschaftsgesetzes (KrWG) [15], die also nicht durch eine Spezialvorschrift ergänzt oder verdrängt wurden.

Im KrWG werden für Nebenprodukte (in § 4) und für das Ende der Abfalleigenschaft (in § 5) jeweils vier Kriterien genannt, die die Voraussetzung für die Anerkennung als Produkt bilden. Dabei sind die ersten drei Kriterien in der Regel nicht strittig – lediglich die Formulierung im vierten Kriterium „... und insgesamt nicht zu schädlichen Auswirkungen auf Mensch und Umwelt führt“ wird immer wieder kontrovers diskutiert.

Genau auf diese Formulierung zielt § 1 EBV „Anwendungsbereich“, wenn es dort heißt: „Die Vorschriften dieser Verordnung regeln im Hinblick auf mineralische Ersatzbaustoffe im Sinne des § 2 Nummer 1 ... die Voraussetzungen, unter denen die Verwendung dieser mineralischen Ersatzbaustoffe insgesamt nicht zu schädlichen Auswirkungen auf Mensch und Umwelt im Sinne des § 4 Absatz 1 Nummer 4 letzter Halbsatz des Kreislaufwirtschaftsgesetzes oder des § 5 Absatz 1 Nummer 4 des Kreislaufwirtschaftsgesetzes führt.“

Damit wird in der Verordnung klargestellt, dass – sofern die Erfüllung der anderen Kriterien der §§ 4, 5 KrWG sichergestellt ist – Sekundärbaustoffe, die hinsichtlich ihrer Qualität und Qualitätssicherung die Regeln der EBV einhalten und auch gemäß den Regeln der Verordnung eingesetzt werden (sollen), nicht als Abfälle anzusehen sind, sondern als Nebenprodukte bzw. als Stoffe, die das Ende der Abfalleigenschaft erreicht haben.

FAZIT

Bei der Bewertung von mineralischen Bauabfällen und industriellen Nebenprodukten ist eine Balance zwischen den berechtigten Anforderungen an Boden- und Gewässerschutz auf der einen und der Förderung von Kreislaufwirtschaft und Ressourcenschonung auf der anderen Seite notwendig, d. h. eine Festlegung von Anforderungen mit Augenmaß, die den Schutz von Boden und Grundwasser gewährleistet, über dieses Ziel aber nicht hinauschießt. Nur so

kann der Einsatz von industriellen Nebenprodukten und RC-Baustoffen verantwortlich ermöglicht und maximiert werden. Diese Balance zu finden, war Anspruch des BMU bei der Entwicklung der EBV.

Die jahrelange Entwicklung der EBV hat in den letzten Jahren zunehmend zu Unsicherheiten geführt, inwieweit die bisherigen Länderregelungen noch zeitgemäß sind. Insofern ist sehr zu begrüßen, dass der Prozess nun zu einem – zumindest vorläufigen –

Abschluss gekommen ist. Wie sich die zu erwartenden Stoffstromverschiebungen in der Praxis auswirken werden, insbesondere auch auf die Deponiekapazitäten, muss beobachtet werden. <<<

LITERATUR

- [1] Verordnung zur Einführung einer Ersatzbaustoffverordnung, zur Neufassung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung und zur Änderung der Deponieverordnung und der Gewerbeabfallverordnung. BGBl. I Nr. 43 vom 16.07.2021, S. 2598 ff
- [2] Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 12. Juli 1999 (BGBl. I S. 1554), zuletzt geändert durch Artikel 126 der Verordnung vom 19. Juni 2020 (BGBl. I S. 1328)
- [3] Deponieverordnung vom 27. April 2009 (BGBl. I S. 900), zuletzt geändert durch Artikel 2 der Verordnung vom 30.06.2020 (BGBl. I S. 1533)
- [4] Gewerbeabfallverordnung vom 18. April 2017 (BGBl. I S. 896), zuletzt geändert durch Artikel 5 Absatz 2 des Gesetzes vom 23.10.2020 (BGBl. I S. 2232)
- [5] Susset, B.; Leuchs, W.: Ableitung von Materialwerten im Eluat und Einbaumöglichkeiten mineralischer Ersatzbaustoffe – Umsetzung der Ergebnisse des BMBF-Verbundes „Sickerwasserprognose“ in konkrete Vorschläge zur Harmonisierung von Methoden. FuE-Vorhaben im Auftrag des UBA, FKZ 205 74 251, Februar 2008
- [6] Susset, B.; Maier, U.; Finkel, M.; Grathwohl, P.: Weiterentwicklung von Kriterien zur Beurteilung des schadlosen und ordnungsgemäßen Einsatzes mineralischer Ersatzbaustoffe und Prüfung alternativer Wertevorschläge. FuE-Vorhaben im Auftrag des UBA, FKZ 3707 74 301, März 2018 (UBA-Texte 26/2018)
- [7] BMBF-Förderschwerpunkt „Sickerwasserprognose“ mit über 40 Teilprojekten, 2000–2008
- [8] Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (Hrsg.): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellen für das Grundwasser. Aktualisierte und überarbeitete Fassung 2016
- [9] Utermann, J.; Fuchs, M.: Materialuntersuchungen im Hinblick auf den Wirkungspfad Boden – Grundwasser – Hintergrundwerte für Spurenelemente im wässrigen Eluat bei einem Wasser-Feststoffverhältnis von 2:1 (DIN 19529)
- [10] Reiche, Th.; Sokol, A.; Merkel, Th.: Feststoffgrenzwerte – der richtige Weg zur Förderung der Kreislaufwirtschaft? In: Thiel, St.; Thomé-Kozmiensky, E.; Senk, D. G.; Wotruba, H.; Antrekowitsch, H.; Pomberger, R. (Hrsg.): Mineralische Nebenprodukte und Abfälle 8 – Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen. Neuruppin, 2021, S. 55–67
- [11] DIN EN 12457-4:2003-01: 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)
- [12] DIN 19528:2009-01: Elution von Feststoffen – Perkolationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen
- [13] DIN 19529:2015-12: Elution von Feststoffen – Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg
- [14] Anforderungen an die Verwendung von aufbereiteten Altbaustoffen (Recycling-Baustoffen) und industriellen Nebenprodukten im Erd- und Straßenbau aus wasserwirtschaftlicher Sicht. Gem. RdErl. d. Ministeriums für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft – IV A 3 - 953 - 26308 – und des Ministeriums für Stadtentwicklung und Verkehr – III B 6 - 32 - 15/102 – vom 30. April 1991, Ministerialblatt NW – Nr. 45 vom 18. Juli 1991, S. 906–919
- [15] Kreislaufwirtschaftsgesetz vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212), zuletzt geändert durch Artikel 1 des Gesetzes vom 23. Oktober 2020 (BGBl. I S. 2232)

HOCHOFENSCHLACKE ALS KOMPONENTE IN BAUMSUBSTRATEN FÜR STADT- UND STRASSENÄUME

Dipl.-Geogr. M. Leson, Dr.-Ing. Th. Merkel,
Dr. rer. nat. A. Sokol
(FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.)

Dipl.-Ing. Dipl.-Wirt.-Ing. H. Kurkowski
(Bimolab gGmbH), Soest

EINLEITUNG

Stadt- und Straßenbäume sind von großer Bedeutung für das Stadtklima und die Luftqualität, da sie zur Gesundheit und zum Wohlbefinden der Stadtbevölkerung beitragen [1]. Die Voraussetzungen, unter denen Bäume in der Stadt gepflanzt werden (ungeeignete Böden, hohe Bodenverdichtung mit geringer Porosität) und unter denen sie entsprechend leben müssen (wenig Bodenwasserangebot mit geringer Durchwurzelbarkeit), sind unzureichend, weshalb bestehende Stadt- und Straßenbäume eine erhöhte Mortalität aufweisen und häufig schon nach ca. 50 % [2] ihrer potenziellen Lebenserwartung ersetzt werden müssen. In diesem Zusammenhang ist bei der Neupflanzung von Straßenbäumen von großer Bedeutung, in welchem Ausgangsmaterial sie gepflanzt werden. Heutzutage werden Straßenbäume in spezielle Vegetationssubstrate (überbaubare oder nicht überbaubare Baumsubstrate) gepflanzt, die unter Berücksichtigung der Ansprüche der zu pflanzenden Baumarten hinsichtlich ihrer bodenbiologischen, -chemischen und -physikalischen

Eigenschaften gezielt zusammengesetzt werden. In der Regel besteht ein solches Vegetationssubstrat aus einem Stützkorn, gemischt mit einem Boden, ggf. unter zusätzlicher Zugabe von Bodenhilfsstoffen. Neben der im Straßenraum erforderlichen Tragfähigkeit kommen als weitere notwendige Eigenschaften des Vegetationssubstrats die Bereitstellung von Wurzelraum und eine Speicherfähigkeit für pflanzenverfügbares Wasser hinzu [3, 4]. Die Anforderungen an Vegetationssubstrate werden in den FLL-Empfehlungen für Baumpflanzungen [5] zusammengefasst. Diese Eigenschaften werden durch offenporige natürliche Baustoffe aus Vulkangesteinen wie „Lava“ und Bims erfüllt, die über den gesteinseigenen Porenraum zur Erhöhung der Luft- und Wasserkapazität beitragen. Bisher werden Hochofenschlacken nicht für Vegetationssubstrate verwendet, obwohl sie aufgrund ihrer Eigenschaften, wie das hohe Porenvolumen, gute Ausgangsbedingungen als Gesteinskörnung für Vegetationssubstrate aufweisen.

Ziel eines Forschungsvorhabens, das in Kooperation zwischen dem FEhS-Institut und der Bimolab gGmbH bearbeitet wurde, war es, diesen neuen Einsatzbereich für Hochofenschlacke zu erschließen. Damit könnte dieses Nebenprodukt als innovativer Baustoff in einem zusätzlichen Verwendungsbereich zum Einsatz kommen. Es war zu erwarten, dass Hochofenschlacke – wegen der ähnlichen Entstehung aus dem Schmelzfluss – geeignet ist, natürliche Gesteinskörnungen wie Lava und Bims zu ersetzen und daher natürliche Gesteinsvorkommen in der Eifel [6] im Sinne des Ressourcenschutzes und der Nachhaltigkeit [7, 8] zu schonen. Gleichzeitig würde damit der unter Umweltaspekten fragwürdige lange Transport vulkanischer Gesteinskörnungen aus der Eifel in das gesamte Bundesgebiet reduziert, da Hochofenschlacke an mehreren Standorten in der Bundesrepublik hergestellt wird [9] und dort zur Verfügung steht. Vor dem Hintergrund sich zunehmend verschärfender Anforderungen für den Einsatz im Verkehrswegebau könnten auch andere künstlich erzeugte Vegetationssubstrate, wie Ziegel, Blähton oder Blähschiefer, die aus natürlichen Rohstoffen hergestellt werden, durch Hochofenschlacke ersetzt werden. Auch hierdurch würden natürliche Ressourcen geschont.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens sollten die Grundlagen der dazu erforderlichen stofflichen Aufbereitung anhand von experimentellen Untersuchungen und durch die Beobachtung von Versuchspflanzungen erarbeitet werden, um Empfehlungen für die Aufbereitung von Hochofenschlacke als Bestandteil von Vegetati-

onssubstraten für Straßenbäume geben zu können.

Auf diesem Wege sollen die Ergebnisse helfen, als Beitrag zum Ressourceneffizienzprogramm der Bundesregierung [7, 8] den verstärkten Einsatz von industriellen Nebenprodukten und Sekundärrohstoffen zu verbessern.

UNTERSUCHUNGSPROGRAMM

Für die Bearbeitung des Forschungsvorhabens wurden zunächst zwei Hochofenstückschlacken (HOS 1 und HOS 2) ausgewählt, die bezüglich ihrer bodenchemischen Parameter (pH-Wert, Salzgehalt) möglichst unterschiedlich waren und so die Spanne der in Deutschland produzierten HOS abbilden. Als Referenzsubstrat diente ein Material auf Basis von Lava und Bims (mit 20 % Boden) in der Körnung 0/16 mm, das bereits erfolgreich vermarktet wird.

Laborversuche

Zunächst wurden alle Substratkomponenten hinsichtlich ihrer Feststoffgehalte und Auslaugeigenschaften charakterisiert und anhand der Vorgaben der FLL-Empfehlungen für Baumsubstrate bewertet. Dazu zählen unter anderem die wesentlichen substrattypischen Parameter pH-Wert und Salzgehalt.

Da sich herausstellte, dass eine der beiden HOS (HOS 1) laut Regelwerk zu hohe pH-Werte und Salzgehalte aufweist (vgl. Kapitel Ergebnisse und Diskussion), wurden Optimierungsmöglichkeiten untersucht, um den pH-Wert und den Salzgehalt zu verringern. Zu den getesteten Möglichkeiten gehören die beschleunigte Alterung durch künstliche Beregnung mit zwischengeschalteten Trocknungs-

Komponente/ Mischung	Körnung mm	Ohne Hilfs- stoffe		Mit Hilfs- stoffe		Ohne Hilfs- stoffe		Mit Hilfs- stoffe	
		1 A	1B	2 A	2B	3A	3B		
Boden	0/8	20 %	20 %	20 %	20 %	20 %	20 %	20 %	20 %
Bims	0/4	10 %	10 %	10 %	10 %	30 %	30 %	30 %	30 %
Lava	0/16	70 %	70 %						
HOS 1	0/16					50 %	50 %		
HOS 2	0/16			70 %	70 %				

Tabelle 1: Zusammensetzungen der Substratmischungen für den Freilandversuch

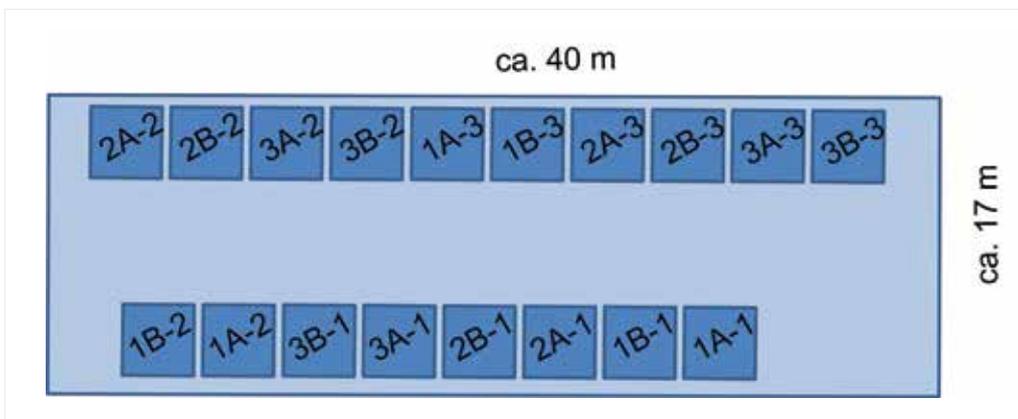


Bild 1: Anordnung der Baumsubstratmischungen für die Pflanzung der Weiden

phasen oder die Zugabe von Bodenhilfsstoffen wie Leonardit und Huminsäure. Leonardit und granuliert Huminsäure sind Nebenprodukte des Braunkohlenabbaus und zielen darauf ab, die bodenchemischen Eigenschaften zu verbessern. Die Optimierungsmöglichkeiten wurden im Anschluss in Keimversuchen mit Rapspflanzen überprüft.

Freilandversuche

Basierend auf den Ergebnissen aus den Laboruntersuchungen, konnte die HOS 2 ohne Vorbehandlung für die Freilandversuche verwendet werden. Die HOS 1 wurde dagegen zunächst über ein ½ Jahr unter natürlichen Witterungseinflüssen mit dem Ziel der Verringerung des pH-Werts und der Salzgehalte gelagert.

Aus den Hochofenschlacken wurden für den Einsatz als Baumsubstrat im Freilandversuch Mischungen in Anlehnung an die Körnungslinie der Referenzsubstratmischung aus Lava hergestellt. Somit wurde beiden Hochofenschlacken ebenfalls Bims und Boden zugemischt. Die Anteile der Komponenten und die Korngröße der Substratmischungen sind der Tabelle 1 zu entnehmen. Aufgrund der nachteiligen bodenchemischen Eigenschaften der HOS 1 wurde der Anteil in den Mischungen mit dieser Schlacke auf 50 % begrenzt (3A und 3B). Es wurden Mischungen sowohl ohne Zugabe von Bodenhilfsstoffen (A) als auch mit Zugabe von Leonardit und Huminsäure als Bodenhilfsstoff (B) verwendet. Alle Substrate enthielten etwas Kompost zur Nährstoffver-

sorgung. Insgesamt wurden so 6 Substratmischungen hergestellt (Tabelle 1). Vor dem Einbau der Substratmischungen wurden die bodenchemischen Parameter pH-Wert und Salzgehalt bestimmt.

Im Frühjahr 2019 wurde für diese Freilandversuche eine Brachfläche gerodet und eingeebnet. Da jede Substratmischung als 3-fach-Versuch zu untersuchen war, wurden insgesamt 18 Pflanzgruben ausgehoben und die Substratmischungen im Wechsel eingebaut, so dass gewährleistet war, dass im Mittel die Standortbedingungen für alle Substrate gleich waren (Bild 1).

Die Pflanzgruben mit einem Volumen von ca. 1 m³ wurden vor der Einpflanzung mit einem Pflanzkorb versehen, der aus einer Kunst-



Bild 2: Pflanzkorb auf Palette (oben links), Befüllung der Baumsubstrate (oben rechts) und Übersicht des Pflanzversuchs mit Weiden in den verschiedenen Baumsubstraten (unten)

stoffpalette mit einem Gitteraufsatz bestand. In diese Pflanzgruben wurden die Substrate gefüllt und mit Salweiden (*Salix caprea* Mas) bepflanzt, da diese besonders schnell wachsen und dadurch schnell Ergebnisse zur erwarten waren (Bild 2). Anschließend wurden alle Triebe auf eine einheitliche Länge eingekürzt, um den Wuchs gut vergleichen zu können.

Während des gesamten Versuchszeitraums wurde das Wachstum fotografisch dokumentiert und in regelmäßigen Abständen durch die Sachverständige Dr. K. Weltecke (Boden & Baum) eine Bonitur durchgeführt. Ziel der Bonitur war es, das Wachstum und die Gesundheit der Bäume zu bewerten. Dazu wurden die 5

längsten Triebe gemessen und die Pflanzen auf mögliche Nährstoffmängel, physiologische Störungen oder Krankheiten untersucht.

Nach einer Versuchszeit von ca. 2,5 Jahren wurden die Bäume samt Pflanzkorb und Substrat ausgehoben (Bild 3) und die Wurzeln vom Substrat befreit. Da die Baumsubstrate rieselfähig waren, konnten die Wurzeln gut gesäubert werden, so dass die Durchwurzelung im Substrat und die Wurzelarchitektur vor Ort bewertet werden konnten.



Bild 3: Freilegen der Pflanzkörbe (links) und Aushub des gesamten Pflanzkorbes samt Baums substrat und Weide (rechts)

Parameter		HOS 1	HOS 2	Lava	Bims	Boden	Anforderung FLL
pH _{CaCl2}		10,9	8,2	8,0	7,7	7,7	5,0–8,5
Salzgehalt _{Wasserauszug}	mg KCl/100g	640	29	22	23	16	150
Salzgehalt _{Gipsextrakt}	mg KCl/100g	470	26	59	59	53	100

Tabelle 2: Bodenchemische Kennwerte der Ausgangsmaterialien

ERGEBNISSE UND DISKUSSIONEN

Bodenchemische Eigenschaften der Ausgangsstoffe

Die gemäß FLL wesentlichen bodenchemischen Parameter der Ausgangsstoffe sind in Tabelle 2 dargestellt. Während HOS 2, Lava und Bims pH-Werte aufweisen, die zwar für das Pflanzenwachstum als recht hoch einzustufen sind, aber noch innerhalb der FLL-Anforderungen liegen, überschreitet der

pH-Wert der HOS 1 diese Anforderung. Auch die Salzgehalte der HOS 1 liegen oberhalb der Anforderungswerte der FLL. Hinsichtlich pH-Wert und Salzgehalt ähnelt die HOS 2 dem Referenzmaterial Lava.

Optimierung der HOS 1

Für die Optimierung der bodenchemischen Werte der HOS 1 wurden verschiedene Möglichkeiten getestet. Bei der künstlichen Beregnung, die einer beschleunigten

Alterung der Schlacke entspricht, wurde nach zwei Beregnungen bis zu einem L/S-Verhältnis von 2 und einer zwischengeschalteten Trocknungsphase bereits ein pH-Wert von 9,7 und ein Salzgehalt im Wasserauszug von 177 mg KCl/100 g erreicht. Weitere Beregnungsschritte können beide Werte zusätzlich verringern, allerdings konnten in Keimtests bereits mit zwei Beregnungsschritten positive Ergebnisse erzielt werden.



Bild 4: Keimversuch (Raps) mit HOS 1 ohne vorherige Beregnung mit Bodenhilfsstoffen (links) sowie mit vorheriger Beregnung und ohne Bodenhilfsstoffe (rechts)

Parameter/ Mischung		1A Lava	1B Lava	2A HOS 2	2B HOS 2	3A HOS 1	3B HOS 1	Anfor- derung FLL
pH _{CaCl2}		8,5	8,3	8,6	8,3	8,9	8,7	5,0–8,5
Salzgehalt _{Wasserauszug}	mg KCl/100g	22	78	113	159	293	336	150
Salzgehalt _{Gipsextrakt}	mg KCl/100g	73	112	79	86	158	185	100

Tabelle 3:
Bodenchemische
Kennwerte der
entwickelten Baum-
substratmischungen

In Bild 4 sind beispielhaft zwei Ergebnisse der Keimtests mit der HOS 1 ohne Beregnung und einer künstlich gealterten Variante dargestellt. Es zeigte sich, dass sich die künstliche Alterung positiv auf die Keimrate und das Wachstum der Rapspflanzen auswirkte und die HOS 1 intensiv durchwurzelt wurde. Durch die Zugabe der verschiedenen Bodenhilfsstoffe konnten dagegen keine Verbesserungen bei den Keimtests erzielt werden.

Freilandversuch

Vor dem Einbau der Substratmischungen im Freilandversuch wurden die bodenchemischen Parameter pH-Wert und Salzgehalt bestimmt (Tabelle 3). Wie der Tabelle 3 zu entnehmen ist, liegen bei den Substratmischungen mit HOS 1 (3A und 3B) die bodenchemischen Parameter pH-Wert und Salzgehalt trotz Alterung und geringerer Mengenanteile in der Mischung (nur 50 %, vgl. Tabelle 1) über den Anforderungswerten der

FLL. Auch bei den Substratmischungen mit HOS 2 und Lava liegen die Werte vereinzelt geringfügig über den Anforderungswerten (Tabelle 3). Die Überschreitungen wurden als geringfügig bewertet und die Substratmischungen trotzdem für die Freilandversuche verwendet.

Wie oben beschrieben, wurde das Wachstum der Weiden fotografisch dokumentiert. In Bild 5 ist die Veränderung des Wuchses der Salwei-



Bild 5: Weiden im Juni 2020 in den Substratmischungen 1A (Lava), 2A (HOS 2), 3A (HOS 1) (oben); Weiden im September 2021 in den Substratmischungen 1A (Lava), 2A (HOS 2), 3A (HOS 1) (unten)

den in den Substratmischungen 1A (Lava ohne Bodenhilfsmittel), 2A (HOS 2, ohne Bodenhilfsmittel) und 3A (HOS 1, ohne Bodenhilfsmittel) zwischen Juni 2020 und September 2021 zu sehen. Insgesamt konnte rein optisch bei den Substratmischungen mit Boden-

hilfsmittel (1B, 2B, 3B) kein Unterschied zu den Substratmischungen ohne Bodenhilfsmittel (1A, 2A, 3A) festgestellt werden.

In Bild 6 sind die Mittelwerte der Längenmessungen der Neuaustriebe für die Vegetationsperioden

2019 bis 2021 dargestellt. Sowohl die Fotos der Weiden als auch die ermittelten Messwerte zeigen, dass generell alle Weiden in den jeweiligen Baumsubstraten gut angewachsen sind, so dass ein Längenwachstum der Neuaustriebe festgestellt werden konnte. Die

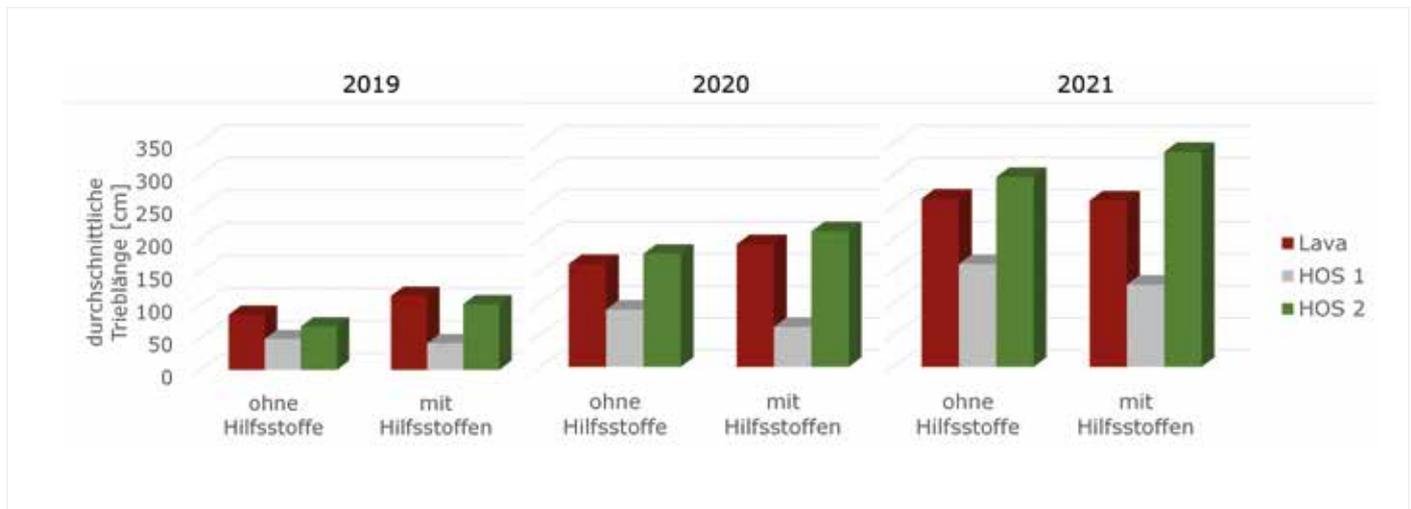


Bild 6: Durchschnittliche Längen der Neuaustriebe in den verschiedenen Baumsubstratmischungen

kürzesten Neuaustriebe, und somit das schlechteste Wachstum, weisen dabei die Weiden in den Baumsubstraten mit HOS 1 (Mischungen 3A und 3B) auf, was darin begründet ist, dass diese Mischungen die höchsten Salzgehalte und pH-Werte aufweisen. Dabei zeigt sich, dass die Zugabe der Bodenhilfsmittel die Salzgehalte zusätzlich erhöht, was sich hier negativ auf das Wachstum auswirkt. Die mittleren Triebblängen der Substratmischung aus Lava (1A und 1B) und der Substratmischung aus HOS 2 (2A und 2B) sind deutlich länger, wobei die Weiden in den HOS 2-Substratmischungen etwas mehr Zuwachs aufwiesen. Die Verwendung von Bodenhilfsstoffen zeigte nur bei den Substratmischungen mit HOS 2 messbare Verbesserungen. Bei den Substraten mit Lava und Bodenhilfsstoff (1B) liegt der Mittelwert nach der Vegetationsperiode 2021 auf dem gleichen Niveau der Variante ohne Bodenhilfsstoffe (1A).

Zur Bewertung der Vitalität der Bäume wurden der Neuaustrieb, die Blattfarbe, die Bildung von

Weidenkätzchen, der Befall von Schädlingen sowie abgestorbene Triebe und abgestorbene Triebspitzen aufgenommen. Dabei korrelierte die Vitalität eindeutig mit der Bewertung der Triebblängen der verschiedenen Baumsubstratmischungen. So waren die Weiden in den Baumsubstraten der Substratmischung 3A (HOS 1, ohne Bodenhilfsmittel) und 3B (HOS 1, mit Bodenhilfsmittel) im Vergleich zu den anderen Substraten geschwächt. Die beste Vitalität zeigten die Bäume in den Substratmischungen 2A (HOS 2, ohne Bodenhilfsmittel) und 2B (HOS 2, mit Bodenhilfsmittel), die etwas besser waren als im Referenzmaterial aus Lava.

Nach dem Ausbau und dem Freilegen der Wurzeln zeigte sich, dass alle Substratmischungen durchwurzelt wurden. Während bei den Substraten 3A (HOS 1, ohne Bodenhilfsmittel) und 3B (HOS 1, mit Bodenhilfsmittel) vor allem Feinwurzeln ausgebildet wurden, konnten bei den stärker gewachsenen Bäumen in den Substraten 1A (Lava, ohne Bodenhilfsmittel),

1B (Lava, mit Bodenhilfsmittel), 2A (HOS 2, ohne Bodenhilfsmittel) und 2B (HOS 2, mit Bodenhilfsmittel) zum Teil auch Grobwurzeln aufgenommen werden (Bild 7).

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Der Vergleich der verschiedenen Baumsubstratmischungen auf der Grundlage von Hochofenstüchschlacke (HOS) und dem Referenzmaterial Lava zeigt, dass aufbereitete HOS grundsätzlich für dieses Einsatzgebiet geeignet ist. Teilweise zeigen die untersuchten Weiden im Substrat aus HOS (Variante mit HOS 2: 2A, 2B, siehe Tabelle 1) ein besseres Wachstumsverhalten als im Referenzsubstrat aus Lava (Variante 1A und 1B, Tabelle 1). Bei Hochofenschlacken, die besonders hohe pH-Werte und Salzgehalte aufweisen (HOS 1), ist es jedoch notwendig, das Material zuvor altern bzw. bewittern zu lassen. Neben einer Lagerung im Freien kann eine zusätzliche Beregnung den Alterungsprozess beschleunigen und so die bodenchemischen Parameter optimieren. Die hier untersuch-



Bild 7: Freigelegte Wurzeln bei der Variante 1A (links), 2B (Mitte) und 3A (rechts)

ten Proben bilden hinsichtlich ihrer Salzgehalte in etwa die Gesamtspanne der in Deutschland produzierten HOS ab. Dabei zeigt die untersuchte HOS 2 pH-Werte und Salzgehalte, die besonders niedrig sind. Dagegen lagen die entsprechenden Werte für die HOS 1 auf höchstmöglichem Niveau. Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens haben gezeigt, dass durch einfaches Lagern im Freien die HOS 1 insoweit verbessert werden kann, dass die Salweiden (*Salix caprea* Mas) in einem Substrat mit dieser Schlacke grundsätzlich wachsen können.

Wie gut sich andere Hochofenschlacken, die Salzgehalte aufweisen, die zwischen denen der hier untersuchten Schlacken liegen, als Baumsubstratkomponente eignen, bleibt noch zu prüfen. Die Ergebnisse mit den hier untersuchten Substraten zeigen, dass auch bei überschrittenen Anforderungswerten bezüglich der pH-Werte oder

Salzgehalte ein vitales Wachstum der Weiden möglich ist. Insbesondere in Hinblick auf andere gängige Baumarten für Stadt- und Straßenbäume (Ahorn, Linde, Platane) sollten weitere Substratmischungen auf Grundlage einer Gesteinskörnung aus HOS untersucht werden.

Neben der Behandlung mittels Alterung wurden die Baumsubstrate auch mit Bodenhilfsstoffen versehen. Innerhalb der kurzen Versuchszeit von 2,5 Jahren konnten keine eindeutig positiven Effekte auf das Pflanzenwachstum beobachtet werden. Da diese Behandlung zunächst zu einer Erhöhung der Salzgehalte führt, werden positive Effekte eventuell erst nach einer längeren Wachstumsphase festzustellen sein.

DANKSAGUNG

Das IGF-Vorhaben 19980 N der Forschungsvereinigung FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.

wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Dafür sei an dieser Stelle gedankt. <<<



LITERATUR

- [1] Roloff, A.: Bäume in der Stadt. Eugen Ulmer KG, Stuttgart 2013
- [2] Balder, H.; Ehlebracht, K.; Mahler, E.: Straßenbäume. Planen, Pflanzen, Pflegen am Beispiel Berlin. Patzer Verlag, Berlin 1997
- [3] Streckenbach, M.: Wurzelwachstum an naturfremden Standorten, in: Roloff, A.; Thiel, D.; Weiss, H.: (Hrsg.) Forstwissenschaftliche Beiträge Tharandt, Beiheft 10
- [4] Heidger, C.; Kurkowski, H.: Tragschichten mit vegetationstechnischen Eigenschaften. Baustoff Recycling und Deponietechnik, Heft 8/2003, S. 38–42. Giesel Verlag, Isernhagen 2003
- [5] Forschungsgesellschaft Landschaftsentwicklung Landschaftsbau e.V. – FLL: Empfehlungen für Baumpflanzungen, Teil 2: Standortvorbereitungen für Neupflanzungen; Pflanzgruben und Wurzelraumerweiterung, Bauweisen und Substrate. Überarbeitete Ausgabe 2010
- [6] Lava-Abbau in der Vulkaneifel. Zu viel Wirtschaft und zu wenig Grün, Rheinland-Pfalz platt und platter, Der Spiegel (2013), Heft 19, S. 34–35
- [7] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.): Deutsches Ressourceneffizienzprogramm (ProgRess) – Programm zur nachhaltigen Nutzung und zum Schutz der natürlichen Ressourcen. Berlin 2012
- [8] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (Hrsg.): Deutsches Ressourceneffizienzprogramm II – Fortschrittsbericht 2012–2015 und Fortschreibung 2016–2019. Berlin, 11/2016
- [9] Fachverband Eisenhüttenschlacken e.V. (Hrsg.): Produkte aus Eisenschlacken – die clevere Alternative. Duisburg 04/2009

DATEN ZUR PRODUKTION UND NUTZUNG VON EISENHÜTTENSCHLACKEN IM JAHR 2020

Dr.-Ing. Th. Merkel
(FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.)

Eisenhüttenschlacken (Hochofen- und Stahlwerksschlacken) sind Nebenprodukte bei der Erzeugung von Eisen und Stahl, die seit vielen Jahrzehnten erfolgreich insbesondere als Baustoffe und Düngemittel vermarktet werden. Ihre Nutzungsrate liegt seit vielen Jahren bei mehr als 90 % der erzeugten Menge – sie sind damit ein hervorragendes Beispiel für gelebte Ressourcenschonung.

Die Daten zur Produktion und Nutzung im Jahr 2020 in Deutschland werden in den Tabellen 1 (Hochofenschlacke) und 2 (Stahlwerksschlacke) angegeben. Zum Vergleich sind jeweils die Daten des Jahres 2019 mit angegeben.

Die Rohstahlproduktion in Deutschland lag 2020 insbesondere pandemiebedingt mit 35,7 Mio. t um 10 % niedriger als im Vorjahr (39,7 Mio. t). Entsprechend ist auch die Herstellung der Nebenprodukte zurückgegangen: Insgesamt wurden 2020 etwa 10,9 Mio. t Eisenhüttenschlacken produziert, was ebenfalls etwa 90 % der Erzeugung des Vorjahres (2019: 12,3 Mio. t) entspricht.

Die rückläufige Produktion führte bei gleichzeitig hoher Nachfrage

Erzeugung	2020	2019
Schlacke aus Stahlroheisenerzeugung	6,31	7,21
Schlacke aus sonstiger Roheisenerzeugung	0,10	0,09
Summe	6,41	7,30
davon: HS 5,80 HOS 0,61		
Lagerabbau	0,91	0,74
Summe	7,32	8,04

Nutzung	2020	2019
HOS (Gesteinskörnungen)	0,27	0,13
HOS (Baustoffgemische)	0,48	0,51
HS zur Zementherstellung	6,42	7,15
HS für andere Einsatzgebiete	0,08	0,11
Eigenverbrauch der Werke	0,07	0,14
Summe	7,32	8,04

Tabelle 1: Erzeugung und Nutzung von Hochofenschlacke 2020/2019 (jeweils in Mio. t)

insbesondere im Bereich der Hochofenschlacken zu einem Abbau von Lagerbeständen (-0,9 Mio. t). Insgesamt wurden im Jahr 2020 11,2 Mio. t Eisenhüttenschlacke als Baustoffe und Düngemittel abgesetzt (Vorjahr: 11,4 Mio. t).

Betrachtet man die Daten im Einzelnen, kann man erkennen, dass

Erzeugung	2020	2019
Schlacke aus Oxygenstahlerzeugung	2,53	3,02
Schlacke aus Elektrostahlerzeugung	1,46	1,47
Schlacke aus Sonderverfahren	0,46	0,52
Summe Erzeugung	4,45	5,01
Lagerabbau	0,01	
Summe	4,46	5,01

Nutzung	2020	2019
Metallurg. Kreislaufführung	0,61	0,56
Düngemittel	0,43	0,40
Baustoffe (Straßenbau, Erdbau, Wasserbau etc.)	2,66	2,12
Sonstiges	0,21	0,27
Summe Verwendung	3,91	3,35
Deponie	0,55	0,66
Zwischenlager		1,00
Summe	4,46	5,01

Tabelle 2: Erzeugung und Nutzung von Stahlwerksschlacke 2020/2019 (jeweils in Mio. t)

die Granulationsrate der Hochofenschlacke, also der Anteil der zu Hüttensand granulierten Hochofenschlacke, bei ca. 90 % liegt. Weiterhin auf hohem Niveau liegt ebenfalls die Nutzung von Hüttensand in der Zementindustrie, auch wenn der Absolutwert angesichts der reduzierten Produktionsmenge zurückgegangen ist (6,4 Mio. t,

2019: 7,2 Mio. t). Damit ist die Herstellung von CEM-II- und CEM-III-Zementen weiterhin das wichtigste Absatzgebiet der Hochofenschlacken, die einen wichtigen Beitrag zur CO₂-Einsparung in der Zementindustrie leisten. Zugunommen hat – auch in absoluten Zahlen – der hochwertige Einsatz von Hochofenstückschlacke als Gesteinskörnung zur Herstellung von Asphalten und Betonen (0,3 Mio. t, Vorjahr: 0,1 Mio. t), während der traditionelle Einsatz für Tragschichten ohne Bindemittel (0,5 Mio. t) auf dem Niveau des Vorjahres liegt.

Beim Rückgang der Produktion von Stahlwerksschlacke (4,5 Mio. t, Vorjahr: 5,0 Mio. t) ist auffällig, dass dieser offensichtlich auf die integrierten Hüttenwerke konzentriert ist, während sich die in den Elektrostahlwerken produzierte Schlackenmenge im Vergleich zum Vorjahr kaum verändert hat.

Vergleicht man die Verwendung in den verschiedenen Nutzungsgebieten, erkennt man Zunahmen

um jeweils ca. 10 % beim Einsatz als Kalk- und Eisenträger im metallurgischen Kreislauf (0,6 Mio. t) und bei der Nutzung als Kalkdüngemittel (0,4 Mio. t). Etwas zurückgegangen ist die Nutzung als einfaches Schüttmaterial (0,2 Mio. t, Vorjahr: 0,3 Mio. t). Das ist sicher auch darauf zurückzuführen, dass der Baustoffmarkt deutlich angezogen hat (2,7 Mio. t, Vorjahr: 2,1 Mio. t).

Insgesamt wurden (s. o.) im Jahr 2020 in Deutschland mehr Schlackenprodukte verwendet als überhaupt erzeugt wurden. Dies ist sicher u. a. auf den Sondereffekt des pandemiebedingten Produktionsrückgangs zurückzuführen. Dennoch ist es letztlich auch ein Erfolg für die kontinuierlichen Aktivitäten der Produzenten und Aufbereiter von Eisenhüttenschlacken, dem Markt genau die Produktqualitäten zur Verfügung zu stellen, die benötigt werden. <<<

ERZEUGUNG HOCHWERTIGER PRODUKTE DURCH BEHANDLUNG VON ELEKTROOFENSCHLACKE

D. Algermissen, M.Sc., Dr. rer. nat. A. Sokol
(FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.)

P. Müller, M.Sc., Professor Dr.-Ing. R. Deike
(Universität Duisburg-Essen, Institut für Technologien der Metalle), Duisburg

Dipl.-Oec. H.-J. Rauen, Dipl.-Ing. H. Tabani
(Hermann Rauen GmbH & Co. KG, vorm. Steinhandel Rauen), Mülheim a. d. Ruhr

Dr.-Ing. M. Foppe
(Georgsmarienhütte GmbH), Georgsmarienhütte

EINLEITUNG

Strahlmittel werden bei der Strahlverfahrenstechnik für vielfältige Anwendungen genutzt. Neben den ursprünglichen Anwendungen, wie z. B. dem Entsanden von Gussteilen, werden sie bei metallischen Oberflächen unter anderem für die Reinigung oder das Abtragen von Schichten, Entrosten oder für Oberflächenveredelungen bzw. zur Formgebung verwendet.

Dabei sind Strahlmittel hochwertige Produkte, an welche besondere Anforderungen gestellt werden. Diese beinhalten die konstante Qualität, den gesundheitlich sicheren Umgang beim Arbeiten und geringe Korrosionsreaktionen mit den zu strahlenden Oberflächen.

Das bisher wichtigste mineralische Strahlmittel ist aufgrund seiner vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten das Schmelzkammergranulat (SKG) aus der Verstromung von Steinkohle. Das Schmelzkammergranulat entsteht durch nicht brennbare, flüssige Anteile bei der Kohlefeuerung und wird nach dem Aufbereiten als Strahlmittel in der Industrie verwendet. Die Veränderungen im Energiesektor (Stichwort „erneuerbare Energien“) führen jedoch zu einer rückläufigen Verwendung von Steinkohle zur Verstromung. Zusammen mit den Veränderungen in der Kraft-

werkstechnik wird dieses Material jedoch zukünftig immer weniger zur Verfügung stehen und ist bereits heute nicht mehr in ausreichendem Maße auf dem Markt verfügbar. Die neuen Anlagen arbeiten ausschließlich mit Trockenfeuerung bei ca. 1.400 °C. Das SKG entsteht jedoch nur beim Prozess der Schmelzfeuerung bei ca. 1.700 °C, die zukünftig nicht mehr zum Einsatz kommen wird. Durch das beschlossene Ende der Kohleverstromung 2038 und dem damit einhergehenden Wegfall der Kohlekraftwerke wird das SKG dann vollständig verschwinden. Die so entstehende Versorgungslücke beträgt in Deutschland rund 200.000 Tonnen pro Jahr [1]. Das Schließen dieser Versorgungslücke mit natürlichen Mineralstoffen widerspricht jedoch den Zielen der Schonung natürlicher Ressourcen und ist ebenfalls mit höheren Kosten verbunden. Daher wird nach anderen künstlich erzeugten Materialien gesucht, die das demnächst nicht mehr verfügbare Schmelzkammergranulat ersetzen können.

Derzeit gibt es bereits einige andere mineralische Strahlmittel, die alle unterschiedliche Eigenschaften aufweisen und daher auch unterschiedlich eingesetzt werden. Diese sind beispielsweise Schlacken aus Nickel- und Kupferhütten, Hochofenschlacke sowie Granat- und Olivinsand. Neben den im Vergleich zum

SKG unterschiedlichen Eigenschaften werden aber auch diese Materialien nicht in ausreichender Menge und Qualität als Strahlmittel produziert, so dass der Bedarf ohne Naturmaterialien oder zusätzliche Sekundärrohstoffe nicht gedeckt werden kann.

Eine Alternative kann dabei die Elektrolichtbogenofenschlacke (EOS) darstellen. Mit einer Produktion von ca. 35,7 Mio. t Rohstahl im Jahr 2020 ist Deutschland weltweit der achtgrößte Stahlhersteller. Rund 12 Mio. t Rohstahl werden dabei in der Elektrostaalroute aus Schrott in Elektrolichtbogenöfen hergestellt, wobei als ein Nebenprodukt Elektrolichtbogenofenschlacke entsteht. Hierbei werden Schrotte, zusammen mit Roheisen, mithilfe eines Elektrolichtbogens zu Rohstahl verarbeitet [2]. Die Zusammensetzung dieser Schlacken ist bedingt durch die Reaktionen während der Stahlherstellung ein Gemisch aus den Oxiden des Siliziums, Kalziums, Magnesium und Aluminium. Bei der Jahresproduktion eines Elektrostaalwerks von ca. 1,2 Mio. t Rohstahl entstehen so etwa 0,18–0,19 Mio. t EOS. Diese wird derzeit maßgeblich als Baustoff im Verkehrswegebau eingesetzt. Auch aufgrund der Ausschreibungspraxis bei öffentlichen Bauvorhaben ist der Absatz von EOS im Verkehrswegebau in den letzten Jahren rückläufig gewesen. Ziel in diesem Vorhaben war es deshalb, ein Verfahren zu entwickeln, wodurch die EOS so eingestellt werden kann, dass sie die hohen Anforderungen an ein Strahlmittel erfüllt.

Dazu zählen einerseits die wasserlöslichen Verunreinigungen, wel-

che in Hinblick auf die Reaktionen mit der zu strahlenden Oberfläche einen entscheidenden Faktor darstellen. Die elektrische Leitfähigkeit sowie die Konzentration von wasserlöslichen Chloriden im Eluat sind hier die entscheidenden Parameter, die es einzuhalten gilt. Weiterhin müssen Feststoffgrenzwerte der BGR 500 [3] eingehalten werden. Die dort beschriebenen „maximalen Gehalte an gefährlichen Stoffen in Strahlmitteln“ beinhalten sowohl Einzel- als auch Summenparameter-Grenzwerte. Zudem gibt es einige technische Anforderungen, wie die scheinbare Rohdichte.

Diese Grenzwerte sind mit üblichen EOS nicht zu erreichen, so dass es bislang kein Strahlmittel aus EOS gibt, welches alle Anforderungen der DIN EN ISO 11126 erfüllt.

Im Rahmen diverser Forschungs- und Entwicklungsarbeiten der letzten Jahre konnte gezeigt werden, dass durch gezielte Einflussnahme auf die chemische Zusammensetzung und die Erstarrungsstruktur von Elektroofenschlacke das Elutionsverhalten, also das Herauslösen von Stoffen aus der EOS, beeinflusst werden kann. Die grundlegende Idee des Verfahrens zur Herstellung von Strahlmittel aus EOS liegt in ihrer Behandlung im schmelzflüssigen Zustand und einer möglichen Anpassung der Abkühlgeschwindigkeit.

Es ist davon auszugehen, dass bei der großtechnischen Aufbereitung der Elektroofenschlacke nicht nur das Kornband, das für die Herstellung eines Strahlmittels verwendet werden kann, erzeugt wird. Die neben dem Produktsegment

Strahlmittel ebenfalls erzeugten Korngrößen können für weitere hochwertige Anwendungen verwendet werden, um das gesamte Material umweltfreundlich und nachhaltig zu verwenden. Aus diesem Grund werden die in diesem Vorhaben erzeugten Schlacken ebenfalls in Hinblick auf die Verwendung als Gesteinskörnung zur Herstellung von Asphaltdeckschichten geprüft, bei denen es sich um ein hochwertiges Baustoffprodukt mit ebenfalls hohen Anforderungen an die Produktqualität handelt.

Der Einsatz von EOS im Asphalt ist bereits erprobt und unter bestimmten Randbedingungen möglich. Dabei spielt insbesondere die Raumbeständigkeit eine wichtige Rolle, welche die Schlacke erfüllen muss. Da auch weitere technische Anforderungen, wie der Widerstand gegen Polieren oder Schlagzertrümmerungswerte, eingehalten werden müssen, ist dies nur für einen kleinen Teil der EOS in Deutschland möglich. Auch in diesem hochqualitativen Marktsegment ist der Bedarf, Naturmaterial zu substituieren und damit der Ressourcenschonung gerecht zu werden, gegeben und zusammen mit der Strahlmittelerzeugung ergeben sich neuartige Herausforderungen.

Der Bedarf an Gesteinskörnungen für Asphalt ist vorhanden, da regionsabhängig die Naturmaterialien immer knapper werden und alternative Sekundärbaustoffe sowohl ökonomische als auch ökologische Vorteile bieten.

In dem hier vorgestellten Projekt wurde der Einfluss von Siliziumdioxid auf die EOS untersucht. Dazu

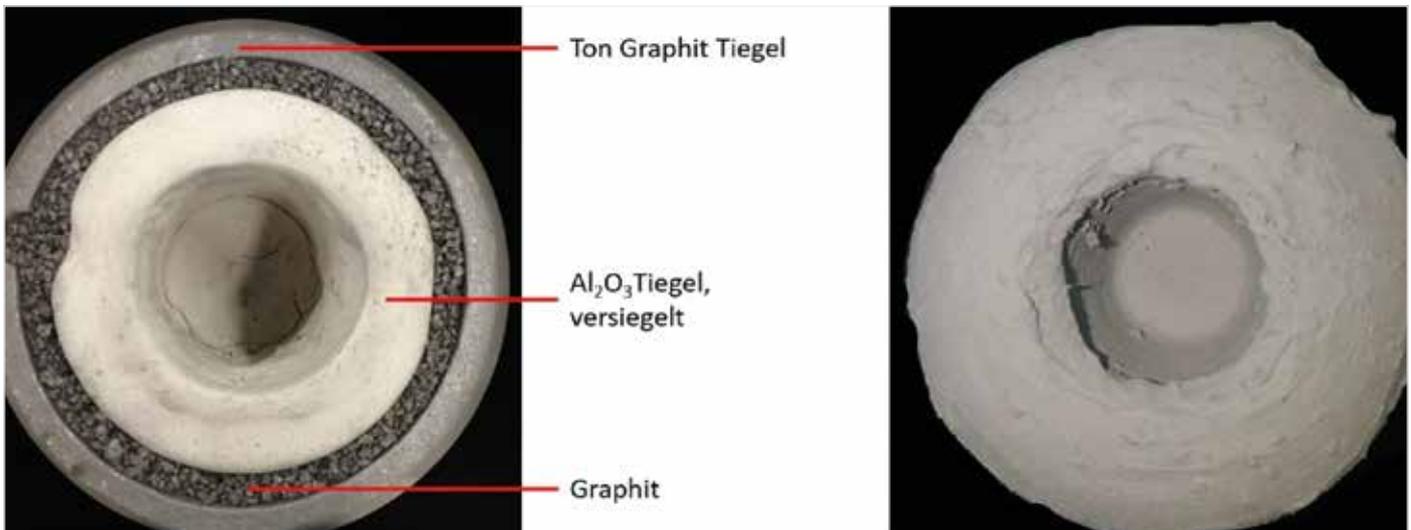


Bild 1: Entwickelter Schmelztiegel

Probe: Tiegel:	Referenz -	TV1 Al ₂ O ₃	TV2 Al ₂ O ₃	TV3 Al ₂ O ₃	TV4 Al ₂ O ₃	TV5 Al ₂ O ₃	EHP-1 MgO	EHP-2 MgO
SiO ₂ Zugabe:	-	-	+5,0	+10,0	+15,0	+20,0	-	+5,0
Al ₂ O ₃	5,88	12,0	13,2	9,85	14,1	11,3	5,93	5,4
CaO	24,2	22,4	20,7	21,9	19,5	18,9	24,4	23,4
MgO	7,96	7,98	6,86	6,87	6,95	6,72	7,75	7,10
SiO ₂	9,98	14,3	17,4	20,1	20,3	25,6	10,0	13,8
B ₁	2,42	1,57	1,19	1,09	0,96	0,74	2,44	1,70
B ₃	2,03	1,16	0,90	0,96	0,77	0,69	2,02	1,59

B₁: CaO / SiO₂ B₃: (CaO + MgO) / (SiO₂ + Al₂O₃)

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der Laborversuche

wurden zunächst labortechnische Untersuchungen bei der Universität Duisburg-Essen durchgeführt. Anschließend wurden in Zusammenarbeit mit dem Elektrostahlunternehmen Georgsmarienhütte GmbH (GMH) betriebliche Versuche im Technikumsmaßstab an der flüssigen EOS durchgeführt.

LABORVERSUCHE

Die Laborversuche fokussierten sich auf die Nutzung als Strahlmittel. Da für die Ermittlung der technischen Eigenschaften zur Anwendung im Asphalt deutlich größere

Probemengen notwendig sind, als im Labor erzeugt werden könnten, konnte dies erst bei den Technikumsversuchen durchgeführt werden.

Aufschmelzen und Behandlung

Die ersten Laborversuche wurden an der Universität Duisburg-Essen durchgeführt. Aufgrund des geringen Metallgehaltes innerhalb der EOS konnte sie nicht auf übliche Weise in einem Induktionsofen eingeschmolzen werden. Der verwendete Aufbau mit Tongraphit-Tiegeln bildet einen wider-

standsbeheizten Ofen nach, bei dem die Wärme durch das Einkoppeln des Kohlenstoffes generiert und auf das Schmelzgut übertragen wird. Der Aufbau ist in Bild 1 dargestellt. Damit die Schlacke nicht mit dem Kohlenstoff in Kontakt kommt, wurde ein mehrschichtiger Aufbau auf Al₂O₃-Basis entwickelt.

Für das Erschmelzen der Schlacke wurde ein offener Induktionsofen mit 25 kW Nennleistung benutzt. Pro Versuch wurde der Tiegel mit 150 g Schlacke befüllt. Je nach

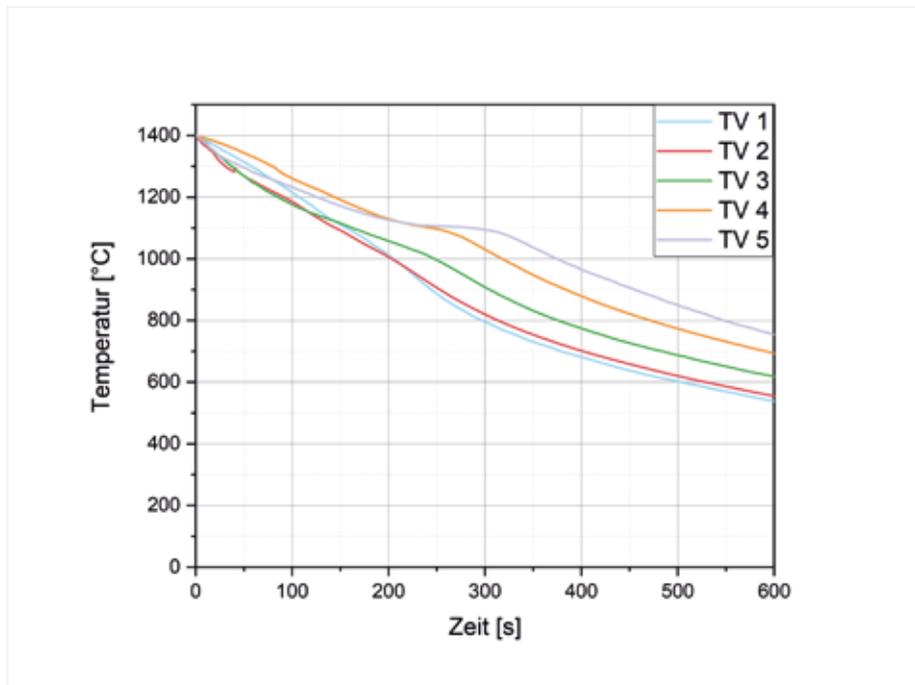


Bild 2: Abkühlkurven der Versuche TV 1–TV 5 in einem Diagramm

Versuch wurde Siliziumdioxid in vorher definierten Mengen dazugegeben. Die Schlacke wurde auf 1.500 °C erhitzt, damit diese in einem flüssigen Zustand vorliegt und in einen Thermoanalyse-Tiegel abgegossen werden konnte. In einem solchen Tiegel wurde der Verlauf der Temperatur bei der Abkühlung gemessen. Insgesamt wurden 10 Versuche zur Ermittlung des Einflusses von Siliziumdioxid auf die Schlacke durchgeführt, zuzüglich zwei ergänzender Versuche durch das FEhS-Institut.

Eine Auswahl der Hauptbestandteile der Schlacken sowie die daraus resultierenden Basizitäten sind in Tabelle 1 dargestellt.

Aufgrund des Aufbaus ist ein Eintrag von Al_2O_3 in die Schmelze von etwa 5 M.-% bei den Tonerde-Tiegeln unvermeidbar. Aus diesem Grund wurden ergänzende Schmelzuntersuchungen am FEhS-

Institut unter Einsatz von dichtgesinterten MgO-Tiegeln in einem Tammann-Ofen durchgeführt, wodurch nahezu keine Interaktion mit der Schlacke vorliegt.

Erstarrungsmethode

In Bild 2 sind die Abkühlkurven ausgewählter labortechnischer Versuche dargestellt. Die im Bild genutzten Versuchsbezeichnungen TV 1 (Referenz), TV 2 (+5 M.-% SiO_2), TV 3 (+10 M.-% SiO_2), TV 4 (+15 M.-% SiO_2) und TV 5 (+20 M.-% SiO_2) beziehen sich auf die zuvor beschriebenen Laborversuche.

Zunächst wird ersichtlich, dass die Schlacken mit niedrigerem SiO_2 -Gehalt schneller abkühlen als jene mit hohen Gehalten an Siliziumdioxid. Die Umwandlungsintervalle, die durch eine Stagnation der Abkühlung zu erkennen sind, werden durch die SiO_2 -Zugabe nach rechts verschoben. Die Be-

handlung mit SiO_2 hat also einen positiven Effekt auf das Schmelzverhalten der Schlacke. Mit steigendem SiO_2 -Gehalt wird die Schlacke dünnflüssiger, da sie früher verflüssigt. Beim Abkühlen mit erhöhter SiO_2 -Zugabe erstarrt die flüssige Schlacke langsamer und bei höheren Temperaturen.

Die Schlacken mit einer SiO_2 -Zugabemenge von bis zu 10 M.-% weisen ein sprödes Verhalten auf und zerbrachen schon beim Entnehmen aus dem Thermoanalyse-Tiegel. Die Schlacke mit einer SiO_2 -Zugabe von über 10 M.-% besaß eine festere Struktur.

Analytik

Nach Erstarren der oxidischen Schmelze wurden Proben für metallographische Untersuchungen im Labor vorbereitet. Zunächst wurden diese Proben gebrochen und anschließend mithilfe eines Epoxidharzes kalt eingebettet. Nach dem Aushärten wurden die Proben geschliffen und poliert. Die Aufbereitung der Proben erfolgt wasserfrei, um die Probenoberflächen vor Reaktionen zu schützen. Anschließend wurden mit einem Lichtmikroskop und einem Rasterelektronenmikroskop Detailaufnahmen der Phasen angefertigt. Neben den Proben aus den Schmelzversuchen wurde auch eine Probe der Ausgangsschlacke zum Vergleich erstellt (Bild 3). Im Folgenden sind exemplarisch die licht- und rasterelektronenmikroskopischen Analysen der Ausgangsschlacke sowie der Referenzschlacke (TV 1) und der mit 5 M.-% SiO_2 behandelten Schlacke (TV 2) dargestellt.

In Bild 4 ist die lichtmikroskopische Aufnahme der Referenzprobe



Bild 3: Makroskopische Aufnahmen der erstarrten Schlacken

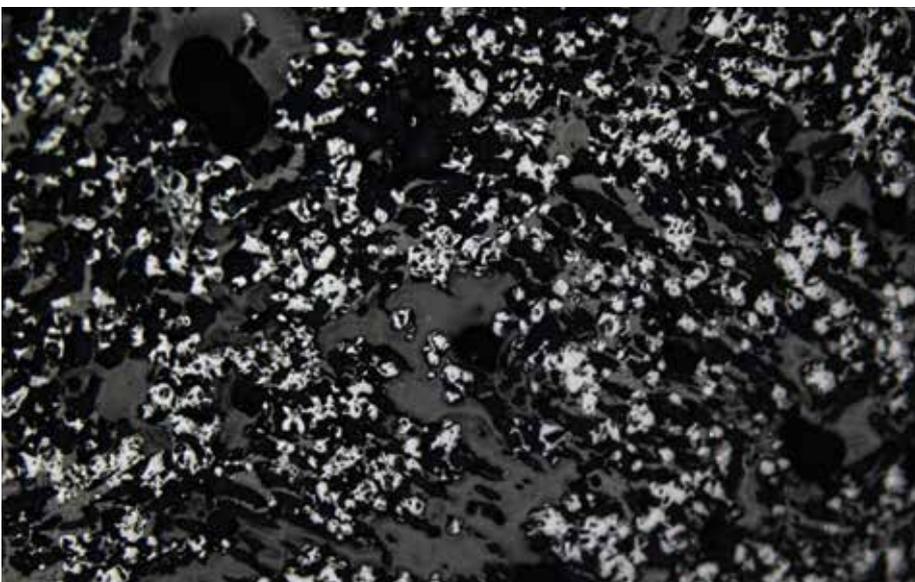


Bild 4: Lichtmikroskopische Aufnahme der Ausgangsschlacke, Referenzprobe

dargestellt. Diese Probe wurde nicht umgeschmolzen und stellt den Ausgangszustand der EOS dar. Die hellen Bereiche in diesem Bild lassen auf einen erhöhten Anteil an Eisenoxiden innerhalb der Schlacke schließen.

Bild 5 zeigt den ausgewählten Bereich des Gefüges der Referenzprobe in 300-facher Vergrößerung. Die Aufnahmen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop angefertigt. Dadurch lassen sich Elementgehalte der unterschiedlichen Phasen durch eine EDX-Analyse bestimmen. Bei der gewählten Vergrößerung lassen sich Unterschiede in der Phasenstruktur besser erkennen.

Die Analyse der Spektren zeigt, dass es sich bei den helleren Phasen (Spektrum 1 und Spektrum 2) scheinbar um Wüstite handelt. Die Phasen weisen einen Eisengehalt von über 40 M.-% auf. Das Spektrum 3 zeigt einen erhöhten Anteil an Chromoxid. Der Anteil an Chromoxid in den Spektren 1 und 2 könnte auf Chromit-Phasen in der Schlacke hindeuten. Die Spektren 4, 5 und 6 zeigen erhöhte Konzentrationen an Calcium, Silizium, Eisen und Sauerstoff, so dass davon ausgegangen werden kann, dass es sich um ein Calciumsilikat mit gewissen Anteilen an Eisen handelt.

In Bild 6 ist die lichtmikroskopische Aufnahme des Versuches TV 1 dargestellt. Diese Probe wurde ohne die Zugabe von SiO_2 umgeschmolzen. Es liegt das zum größten Teil eisenhaltige Wüstit, das in der Ausgangsschlacke zu sehen ist, in einer stark dendritischen Form vor. Bei der Präparation der Proben ist aufgefallen,

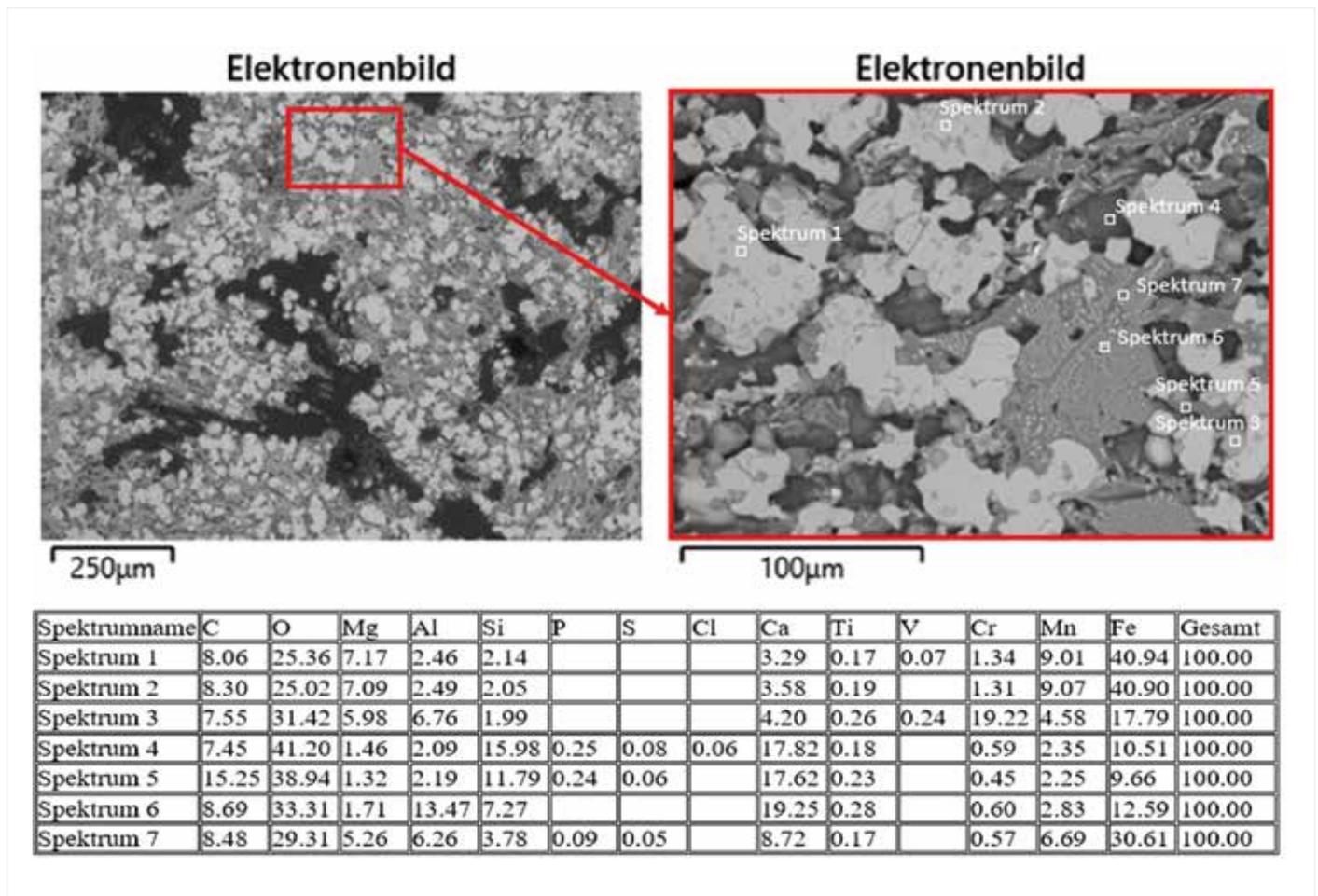


Bild 5: REM- und EDX-Analyse bei einer 300-fachen Vergrößerung der Referenzprobe mit Elementverteilung der jeweiligen Spektren

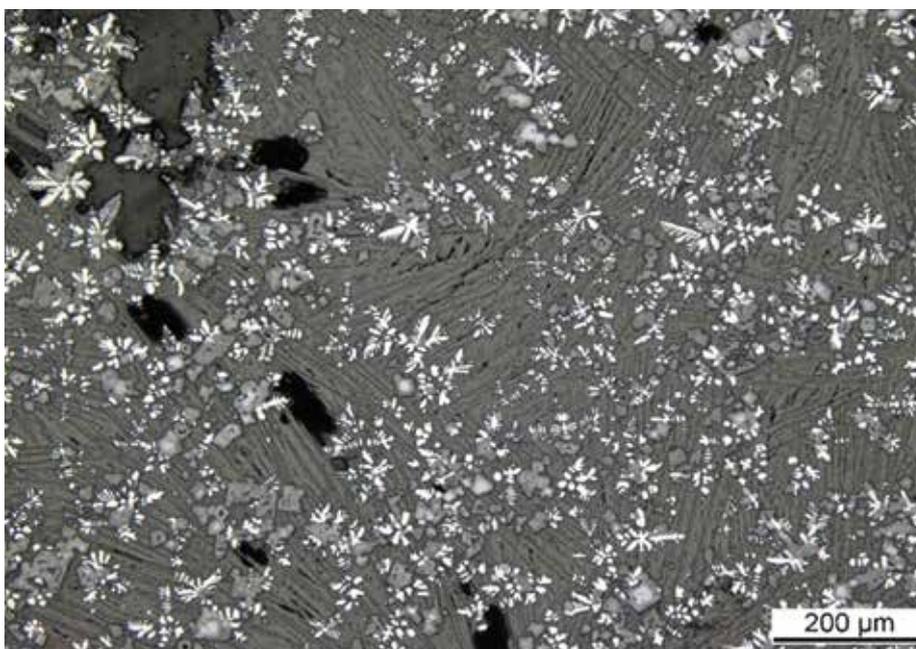


Bild 6: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe TV 1

dass durch den Schleif- und Poliervorgang die Oberfläche zerkratzt wurde. Dadurch kann auf eine weiche Grundmatrix geschlossen werden. Diese dendritische Struktur, aber auch die weiche Grundmatrix erklären den sehr spröden Zustand der EOS.

Mithilfe des Rasterelektronenmikroskops wurde an dieser Stelle eine quantitative EDX-Analyse angefertigt. Der hierbei untersuchte Bildausschnitt ist in Bild 7 dargestellt.

Aus den Spektren der Detailaufnahme wird sichtbar, dass es sich bei dem Spektrum 1 um Wüstite handelt. Beim Spektrum 1 liegt

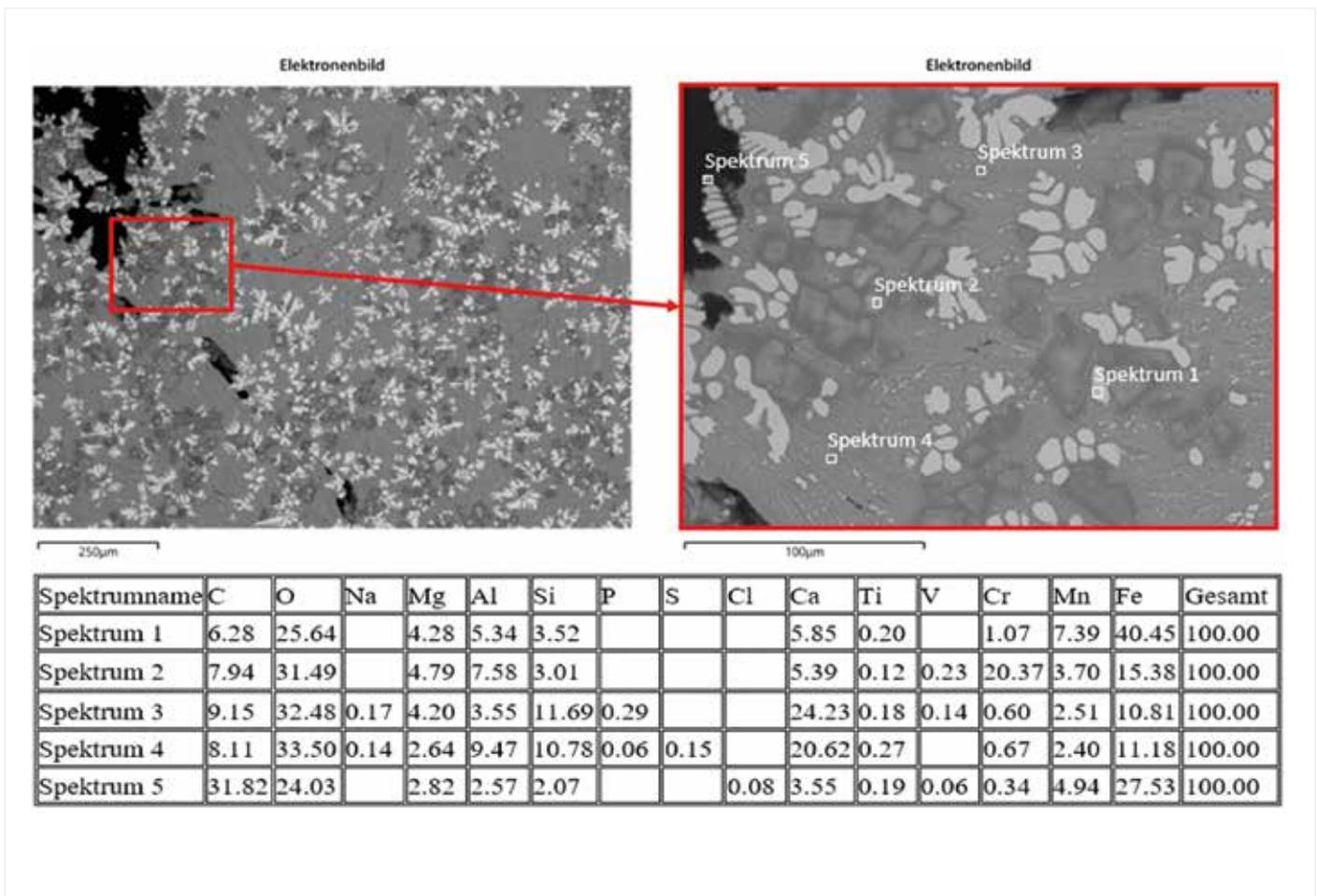


Bild 7: REM- und EDX-Analyse bei einer 300-fachen Vergrößerung der Probe TV 1 mit Elementverteilung der jeweiligen Spektren

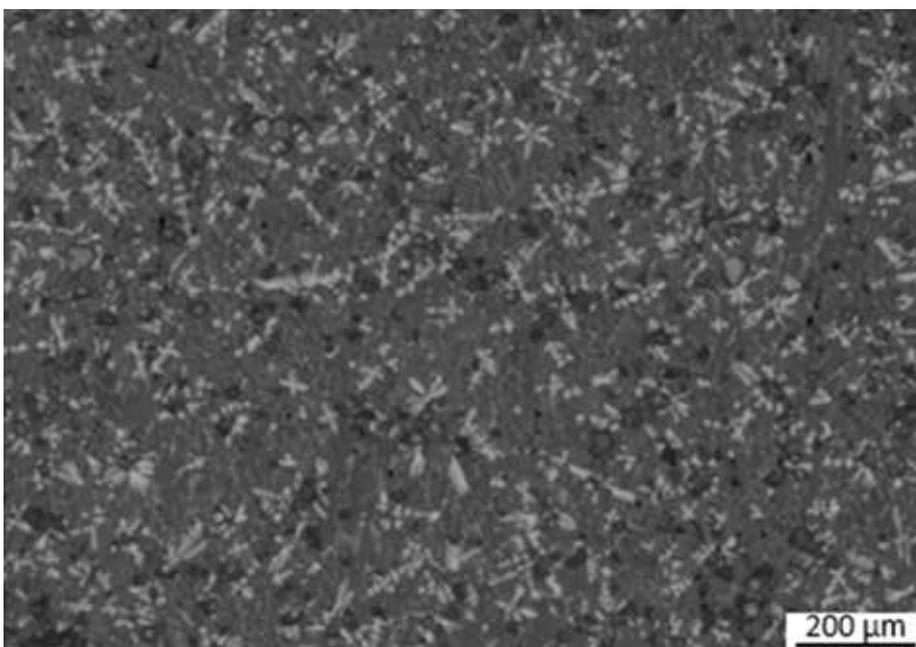


Bild 8: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe TV 2

der Eisengehalt bei 40,45 M.-%. Das Spektrum 2 deutet auf Chromit hin. Chromite sind durch ihre spinellartige Kornform mit einem dunklen Rand, der zur Mitte hin heller wird, erkennbar. Bei den untersuchten Spektren 3 und 4 handelt es sich um ein Calciumsilikat, das die Grundmasse darstellt.

In Bild 8 ist die lichtmikroskopische Aufnahme der Probe TV 2 dargestellt. Bei dieser Probe wurde die oxidische Schmelze mit der Zugabe von 5 M.-% SiO_2 behandelt. Hier liegt wieder eine stark dendritische Ausprägung vor. Diese Probe weist ebenfalls ein sprödes Verhalten auf.

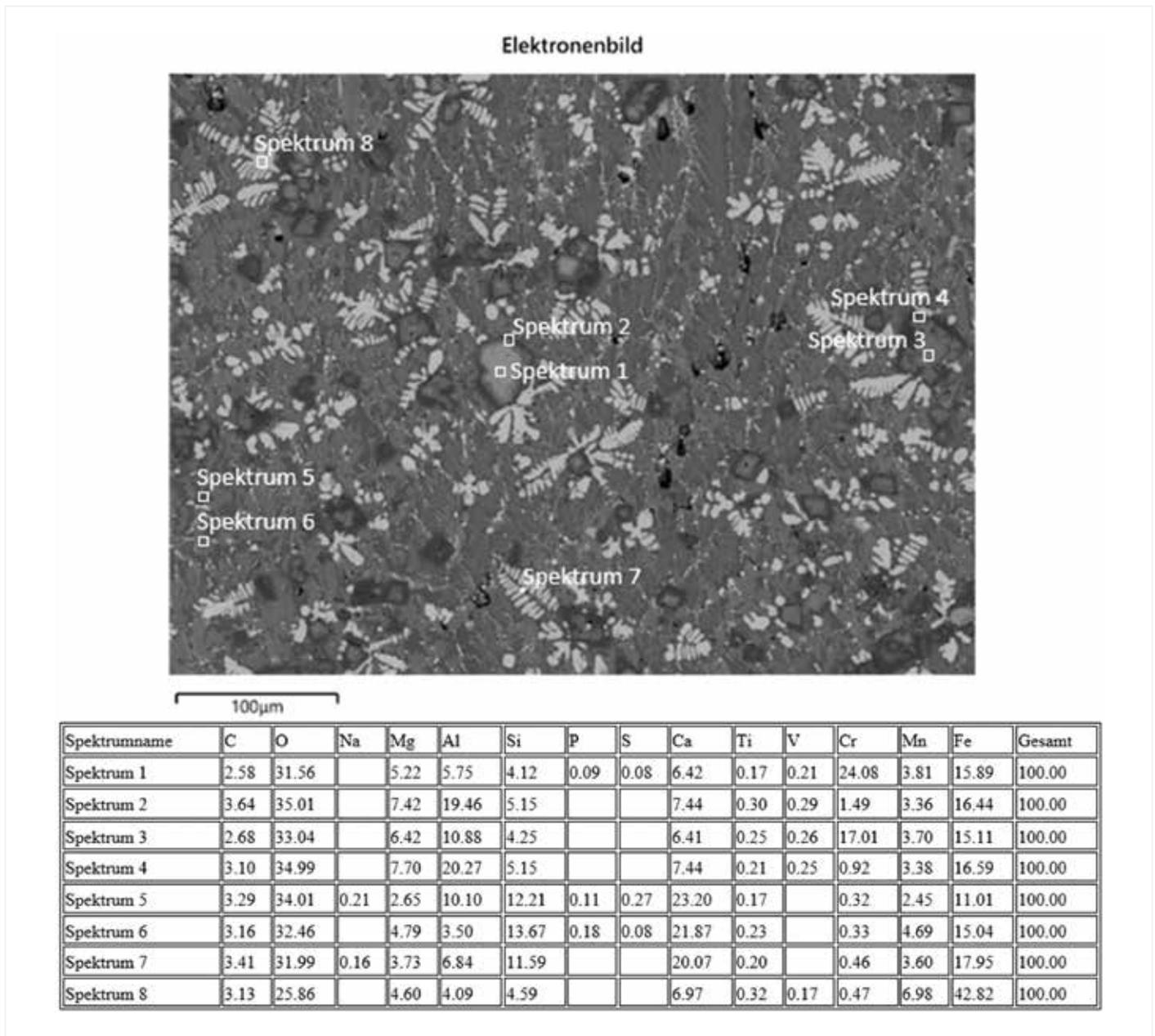


Bild 9: Ausgewählte Spektren der REM-Aufnahme der Probe TV 2 mit Elementverteilung der jeweiligen Spektren

Mithilfe des Rasterelektronenmikroskops wurde an dieser Stelle eine quantitative EDX-Analyse angefertigt. Der hierbei untersuchte Bildausschnitt ist in Bild 9 dargestellt.

Das Spektrum 1 liegt in einer Chromit-Phase mit einem Chrom-Anteil von 24,08 %. Bei der dunklen Umrandung der Chromit-Phase handelt es sich um eine Phase aus Aluminium- und Magnesium-Oxid.

Bei dem Spektrum 3 handelt es sich ebenfalls um Chromit mit hauptsächlich Aluminiumoxid an den Grenzflächen. Auffällig ist hier, dass das Zentrum dunkler ist als bei der Chromit-Phase zuvor. Das kann eventuell auf den niedrigeren Chromgehalt (17,01 M.-%) und den höheren Aluminiumgehalt (10,88 M.-%) zurückgeführt werden. Schwerere Elemente, wie beispielsweise Chrom, sorgen für eine stärkere Rückstreuung des

Elektronenstrahles und erscheinen deshalb heller in den REM-Aufnahmen.

In den Umrandungen der Spektren 2 und 4 sind die Magnesium-, Silizium- und Calciumgehalte etwas höher als in den Spektren 1 und 3. Bei der Phase in Spektrum 5 ist ein hoher Calciumgehalt (23,20 M.-%) vorzufinden. Der Siliziumgehalt liegt bei 12,21 M.-% und der Aluminiumgehalt bei

Tiegel:		TV1 Al ₂ O ₃	TV2 Al ₂ O ₃	TV3 Al ₂ O ₃	TV4 Al ₂ O ₃	TV5 Al ₂ O ₃	EHP-1 MgO	EHP-2 MgO
SiO ₂ Zugabe:		0 %	5 %	10 %	15 %	20 %	0 %	5 %
el. LF	μS/cm	245	156	155	71	50	415	177
pH-Wert		10,4	9,8	9,5	8,8	8,2	11,2	10,4
Chlorid	%	0,00020	0,0001	0,0004	0,0010	0,009	0,007	0,008

Tabelle 2: Elutionsergebnisse der Laborversuche im Schüttelverfahren 1:1, 1–2 mm

10,10 %. Bei den Spektren 6 und 7 handelt es sich aufgrund der Elementgehalte wieder um Calciumsilikate. Im Spektrum 8 ist ein sehr hoher Eisenanteil (42,82 M.-%) vorzufinden, demzufolge handelt es sich bei der Phase abermals um ein Gemisch aus Eisen- und Manganoxid. Es fällt zudem auf, dass sich die dendritischen Strukturen in der Nähe der Chromit-Phase befinden.

Bestimmung der wasserlöslichen Verunreinigungen gemäß Strahlmittelnorm

In der Strahlmittelnorm DIN EN ISO 11126-6 werden Anforderungen für wasserlösliche Verunreinigungen aufgeführt, die anhand des Summenparameters elektrische Leitfähigkeit sowie im Speziellen für wasserlösliche Chloride geregelt werden. Diese Parameter wurden für die Strahlmittelkornung 1–2 mm entsprechend der Normen DIN EN ISO 11127-6 bzw. -7 analysiert.

Die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, dass ein neutrales Aufschmelzen eine hohe Leitfähigkeit von über 415 μS/cm im Eluat zeigt (EHP-1). Durch Zugabe von 5 M.-% SiO₂ (EHP-2) bzw. 6 M.-% Al₂O₃ (TV1) zeigt sich eine deutliche Reduzierung der Leitfähigkeit, welche mit

zunehmendem SiO₂-Gehalt weiter abnimmt (TV2 bis TV5).

Durch die Versuche konnte gezeigt werden, dass bereits eine Behandlung mit 5 M.-% SiO₂ den Grenzwert von 250 μS/cm für die elektrische Leitfähigkeit sicher einhält. Zusätzliches Al₂O₃ reduziert die Leitfähigkeit weiter. Der Grenzwert für Chlorid mit 0,0025 % wird in allen Proben, auch in Referenz-Schlacke, sicher eingehalten.

TECHNIKUMSVERSUCHE ZUR ERZEUGUNG EINES STRAHLMITTELS

Die in den Laborversuchen erzielten Erkenntnisse sind direkt in die Technikumsversuche bei der GMH eingeflossen. Die hohen Abkühlgeschwindigkeiten konnten zunächst nur während der Probenahme durch das FEhS-Institut mittels mobiler Abkühlplatte und Löffelprobe erzielt werden. Während der 23 Pilotversuche wurde die Schlacke in ein Schlackenbeet gekippt. Da die Gegebenheiten vor Ort eine schnelle Abkühlung nur mit einem aufwendigen Aufbau zulassen, wurde die schnelle Abkühlung durch Eintauchen einer Baggerschaufel in den Schlackenkübel, gefüllt mit noch schmelzflüssiger Schlacke, realisiert, da am kalten Metall eine Schlacken-

schicht schnell erstarrt, welche im Anschluss beprobt werden kann.

Behandlung in industrieller Umgebung

Für die Umsetzung der im Labor erprobten Behandlungsmethoden musste für die Pilotversuche bei der GMH eine großtechnische Einblasanlage genutzt werden, welche es ermöglicht, die notwendigen 5–10 M.-% SiO₂ in den Schlackenkübel einzubringen. Dies entspricht einer Menge von bis zu 1,5 t, welche homogen in die schmelzflüssige EOS eingebracht werden mussten. Die vollständige Auflösung des eingebrachten Sands wurde mittels Röntgendiffraktometrie überprüft, da für die Nutzung als Strahlmittel freie SiO₂-Verbindungen < 1 M.-% nachweisbar sein dürfen.

Unter Koordination der Firma Hermann Rauen GmbH & Co. KG wurden die so erzeugten EOS zur Aufbereitungsanlage transportiert, in welcher ein Brechen, Magnetscheiden und eine Klassierung stattfand (Bild 10, 11). Die durch die Behandlung geänderten physikalischen Eigenschaften der Schlacke erforderten eine gesonderte Einstellung der Aggregate, um eine gute Magnetseparation und ein gleichmäßiges Kornband zu erzeugen.



Bild 10: Rohschlacke vor und nach der Aufbereitung, separiert nach Chargen



Bild 11: Aufbereitung der behandelten EOS mittels mobiler Anlagen

Normative Eignung als Strahlmittel

Die Nutzung als Strahlmittel erfordert die Einhaltung der in der DIN EN ISO 11126-6 geregelten Parameter sowie die Einhaltung der Spurenelemente im Feststoff nach BGR 500 [3]. Dementsprechend wurden die bei der GMH und durch

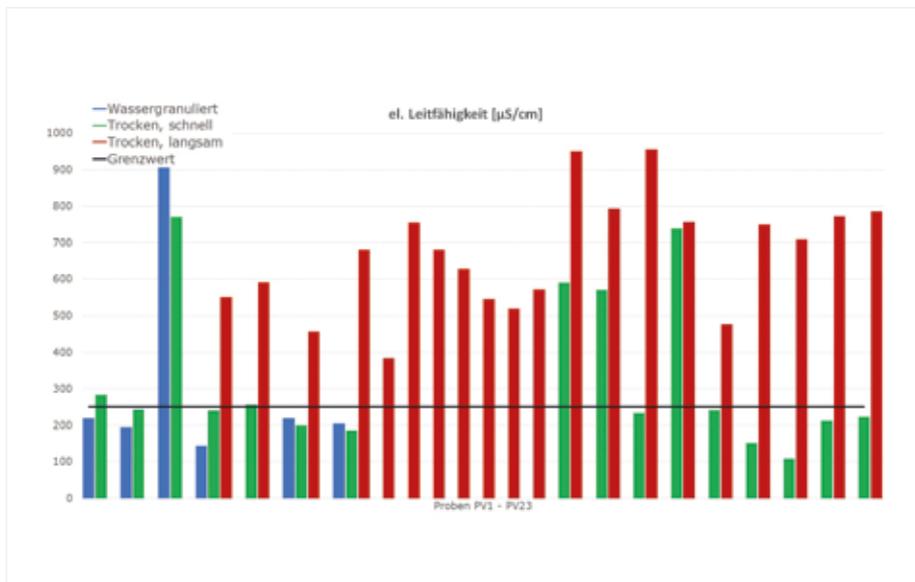
die Fa. Rauen aufbereiteten Materialien gemäß diesen Regelwerken untersucht.

Es konnte gezeigt werden, dass gemäß der BGR 500 die Spurenelemente einzeln sowie auch die Summenparameter sicher eingehalten wurden (Tabelle 3). Auch

die wasserlöslichen Chloride lagen sicher unter dem Grenzwert mit maximal 0,0010 % und durchschnittlich 0,0005 %. Die größte Herausforderung war die Einhaltung der Leitfähigkeit, welche maßgeblich aufgrund des Vorhandenseins von löslichem Calcium oft zu einer Überschreitung führte.

		Mittelwert	Max.	Grenzwerte BGR 500
Antimon	mg/kg	0,2	0,7	
Arsen	mg/kg	1,0	2,6	
Beryllium	mg/kg	0,4	1,0	1.000
Blei	mg/kg	3,9	22,7	
Cadmium	mg/kg	0,1	0,6	1.000
Cobalt	mg/kg	28,1	55,7	1.000
Nickel	mg/kg	31	199	
Zinn	mg/kg	3,1	7,0	
Chrom(VI)	mg/kg	0,4	1,5	1.000
Σ(Sb, Pb, Cd, Sn, As, Be, Cr(VI), Co, Ni)	mg/kg	64,5	254	20.000
Σ(As, Be, Cr(VI), Co, Ni)	mg/kg	58,3	235	2.000

Tabelle 3: Spurenelemente im Feststoff und Grenzwerte nach BGR 500


 Bild 12: Elektrische Leitfähigkeit in $\mu\text{S}/\text{cm}$ der untersuchten Strahlmittelkörnungen nach ISO 11127-6 in Abhängigkeit der Abkühlung mit eingezeichnetem Grenzwert von $250 \mu\text{S}/\text{cm}$

Die in Bild 12 dargestellten Leitfähigkeiten zeigen, dass es zwischen den Abkühlmethoden deutliche Unterschiede gibt. Die ersten Versuche mit Wassergranulation wurden der Vollständigkeit halber analysiert, wären jedoch nicht als Strahlmittel geeignet, da die notwendige Härte für den Einsatz als

Strahlmittel (> 6 Mohs) nicht gegeben war. Es ist erkenntlich, dass eine schnelle Abkühlung deutlich bessere Ergebnisse liefert als die langsame Beetabkühlung. Eine Sandbehandlung fand bei allen Proben statt. Unbehandelte Proben lagen in der elektrischen Leitfähigkeit bei $1.000 \mu\text{S}/\text{cm}$ und darüber.

Physikalische Eigenschaften zur Nutzung als Strahlmittel

Versuchsaufbau

Um eine Alternative zum Schmelzkammergranulat aufzuzeigen, wurden in dieser Untersuchung Strahlmittel hinsichtlich ihrer abrasiven Eigenschaften miteinander verglichen. Daher war es notwendig, einen Versuchsstand zu entwickeln, welcher die gleichen Randbedingungen für jedes Strahlmittel bietet, um eine Vergleichbarkeit der Strahlmittel untereinander zu ermöglichen. Eine Probenentnahme musste deshalb standardisiert erfolgen. Der entwickelte Versuchsaufbau, der in einer Strahlanlage aufgestellt wird, ist in Bild 13 dargestellt.

Der Versuchsstand besteht aus einem Rahmen aus Baustahl und Wandpaneelen aus Aluminium und einem dazugehörigen Deckel aus Aluminium. Alle Kontaktflächen von Baustahl und Aluminium sind mit Silikon abgedichtet. Durch die vordere Bohrung wird die Düsen Spitze der Strahlpistole positioniert. Das Strahlgut wird über die Strahlpistole in die Strahlbox eingebracht und somit auf die Oberfläche gestrahlt. Sobald der Versuch abgeschlossen ist, kann die Kiste samt Strahlmittel aus der Strahlanlage entnommen werden. Es kann dadurch ausgeschlossen werden, dass eine Kontamination durch andere Strahlmittel erfolgt. Zudem kann gewährleistet werden, dass jedes Strahlmittel, welches aus dieser Box entnommen wurde, auch wirklich auf die Oberfläche gestrahlt wurde. Der dazugehörige Halter für die Versuchsoberflächen sorgt dafür, dass der Abstand von der Düsen Spitze bis zur Oberfläche konstant bleibt.

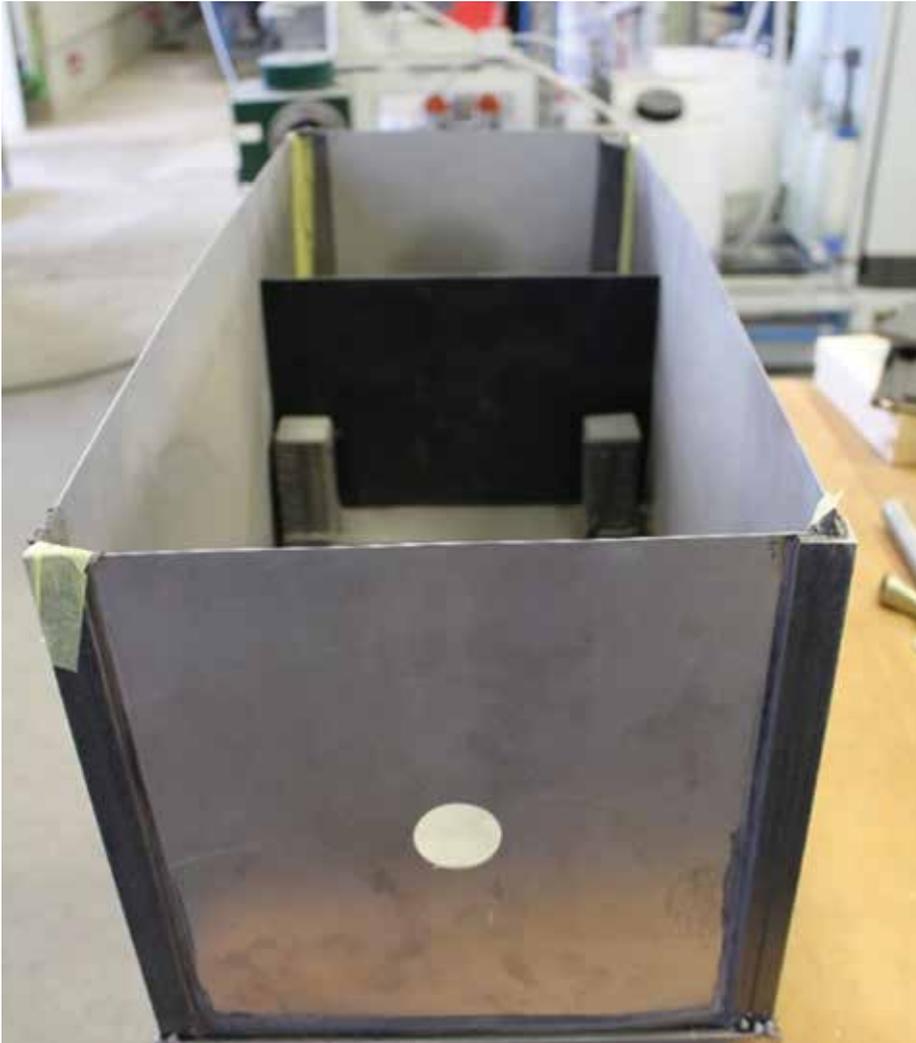


Bild 13: Entwickelter Versuchsstand

Um eine Vergleichbarkeit der Versuche zu gewährleisten, muss neben der Versuchsdurchführung auch ein besonderer Fokus auf die Probenvorbereitung gelegt werden.

Die industriell aufbereiteten Strahlmittel Normalkorund, Schmelzkammergranulat, Kupferhütten Schlacke und das EOS-Strahlmittel der Pilotversuche PV 1–3 (Mischprobe) konnten direkt für Versuchszwecke verwendet werden.

Die Mischprobe der Elektrolichtbogenofenschlacke aus den Pilotversuchen PV 12–14 wurde bei den Pilotversuchen der GMH entnom-

men und musste im Labor zu einem Strahlmittel aufbereitet werden. Hierzu wurde die Schlacke zunächst im Backenbrecher gebrochen. Zeitgleich wurden die Chargen PV 12–14 magnetisch separiert. Neben einem Trommelmagnetabscheider wurde auch eine Magnetrinne verwendet.

Bei der Aufbereitung der Pilotversuche PV 12–14 wurde bei einem Startgewicht von rund 38,85 kg ein magnetischer Anteil von 27,5 M.-% gemessen. Anschließend wurde der nicht magnetische Anteil für die Probenvorbereitung der Strahlmittelversuche genutzt.

Um den Verschleiß der jeweiligen Strahlmittel zu untersuchen, wurden die Strahlmittel jeweils einmal, dreimal und fünfmal auf die Versuchsoberflächen (Bild 14) gestrahlt. Die Versuchsoberflächen wurden nach den typischen Anwendungsfällen der Strahltechnik ausgewählt. Neben der primären Bearbeitung von Stahloberflächen werden häufig auch Betonoberflächen und seltener Holzoberflächen mit Strahlmitteln bearbeitet. Um diese Anwendungsfälle nachzustellen, wurden Holzplatten aus Leimholz (Fichte/Tanne), Gehwegplatten aus Beton und Edelstahlplatten der Güte V2A, mit den Maßen 20 cm x 30 cm (Höhe x Breite) angefertigt.

Versuchsdurchführung

Die Strahlmittel werden in dieser Untersuchung in Hinblick auf ihren Abrieb mittels Siebanalyse bewertet.

Es wurden von jeder Probe drei Siebanalysen durchgeführt und anschließend gemittelt, um eine repräsentative Aussage über die erhaltenen Kennwerte zu treffen.

Das aufbereitete Schlackenstrahlmittel der Charge PV 1–3 stammt aus den Technikumsversuchen bei der GMH. Die Schlacke wurde nach dem Abschlacken des Elektrolichtbogenofens mit Siliziumdioxid behandelt.

Die Elektrolichtbogenofenschlacke wurde industriell durch einen Strahlmittelproduzenten zu einem Strahlmittel aufbereitet. Neben der Charge PV 1–3 wurde auch die Charge PV 12–14 als Schlackenstrahlmittel untersucht. Diese wurde im Labor auf das untersuchte Kornband gebrochen und

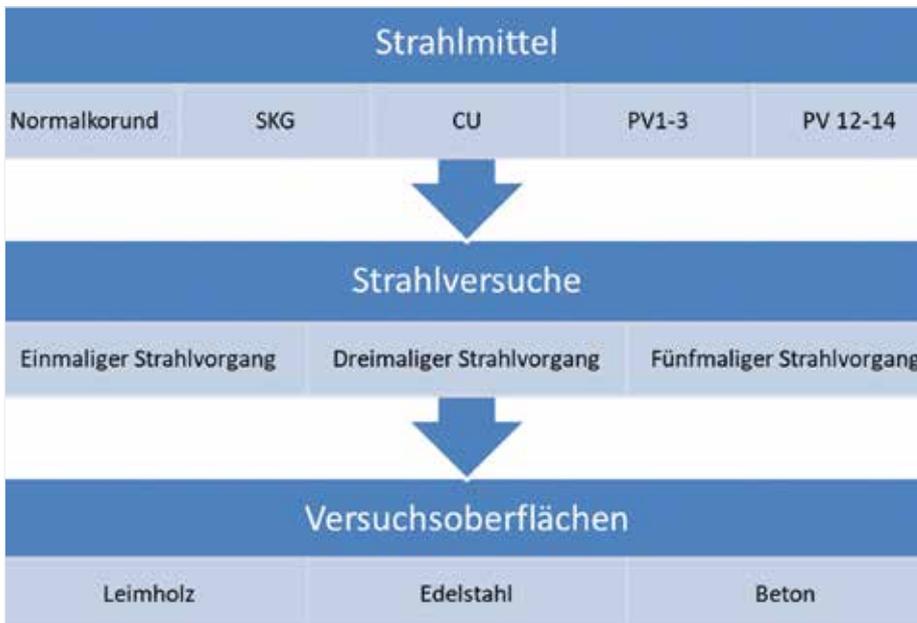


Bild 14: Schematische Darstellung der Versuchsdurchführung

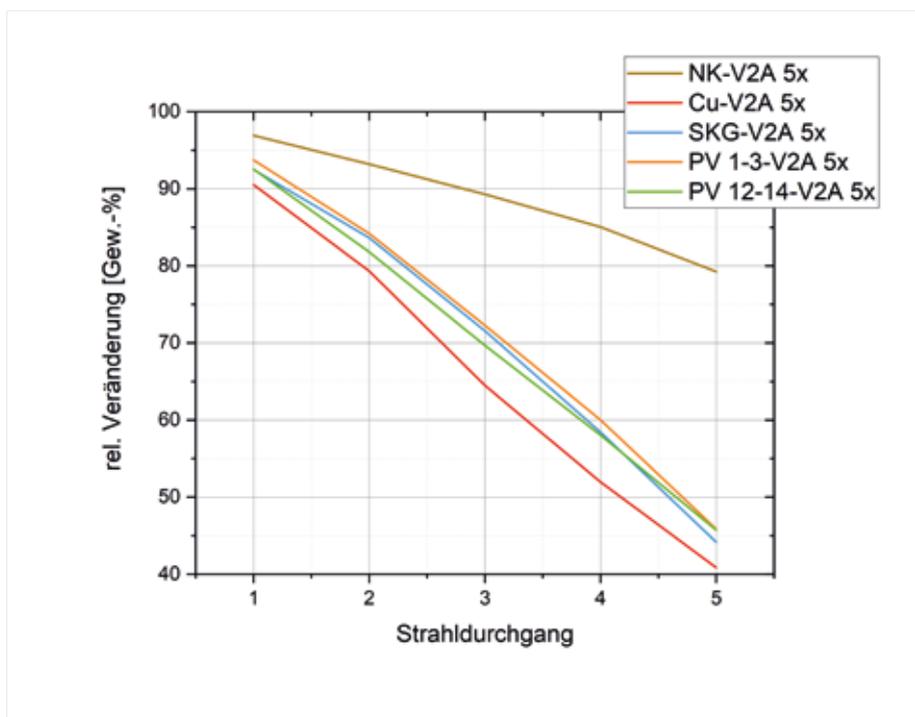


Bild 15: Vergleich der relativen Veränderungen der Strahlmittelmasse nach den Strahldurchgängen auf Edelstahl (V2A)

gesiebt. Zudem wurden die Strahlmittel Normalkorund, Schmelzkammergranulat und Kupferhütenschlacke untersucht. Für diese Untersuchungen wurde das branchenübliche Kornband von 200 µm bis 1.400 µm genutzt. Normalko-

rund wird nur in engeren Kornbändern angeboten, so dass hier ein Kornband von 500 µm bis 1.000 µm verwendet werden musste. Eine schematische Übersicht der Versuchsdurchführung ist in Bild 14 dargestellt.

Die Strahlmitteluntersuchungen ergaben, dass die Strahlmittel aus Nebenprodukten unterschiedlicher Prozesse und das primär erzeugte Normalkorund ähnliche Charakteristiken aufweisen. Das Referenzmaterial Normalkorund ist aufgrund seines Einsatzzweckes als Mehrwegstrahlmittel den Einwegstrahlmitteln deutlich überlegen. Da die Versuchsoberfläche Edelstahl die größte Verschleißwirkung auf die Strahlmittel hat, wird diese im Folgenden zum Vergleich der Strahlmittel genutzt. In Bild 15 sind die normierten relativen Veränderungen der zur Verfügung stehenden Strahlmittelmasse nach den Strahlvorgängen auf der Versuchsoberfläche Edelstahl (V2A) gegenübergestellt. Die verwendeten Abkürzungen stehen für die untersuchten Strahlmittel Normalkorund (NK), Kupferhütenschlacke (Cu), Schmelzkammergranulat (SKG) und die beiden Schlackenstrahlmittel der Chargen PV 1–3 und PV 12–14.

Die hier aufgezeigten Daten stellen die Veränderungen der Gewichte während der Strahldurchgänge dar. Es ist deutlich zu sehen, dass sich zwei Gruppen herauskristallisieren. Das Mehrwegstrahlmittel Normalkorund weist einen geringen Verbrauch auf und kann somit länger in Strahlprozessen eingesetzt werden. Die Einwegstrahlmittel zeigen alle ähnliche Gewichtsveränderungen während der verschiedenen Strahldurchgänge auf.

Das Strahlmittel Kupferhütenschlacke zeigt die größte Gewichtsveränderung. Die Schlackenstrahlmittel der Chargen PV 1–3 und PV 12–14 zeigen vergleichbare Ergebnisse, wie das Schmelzkammergranulat.

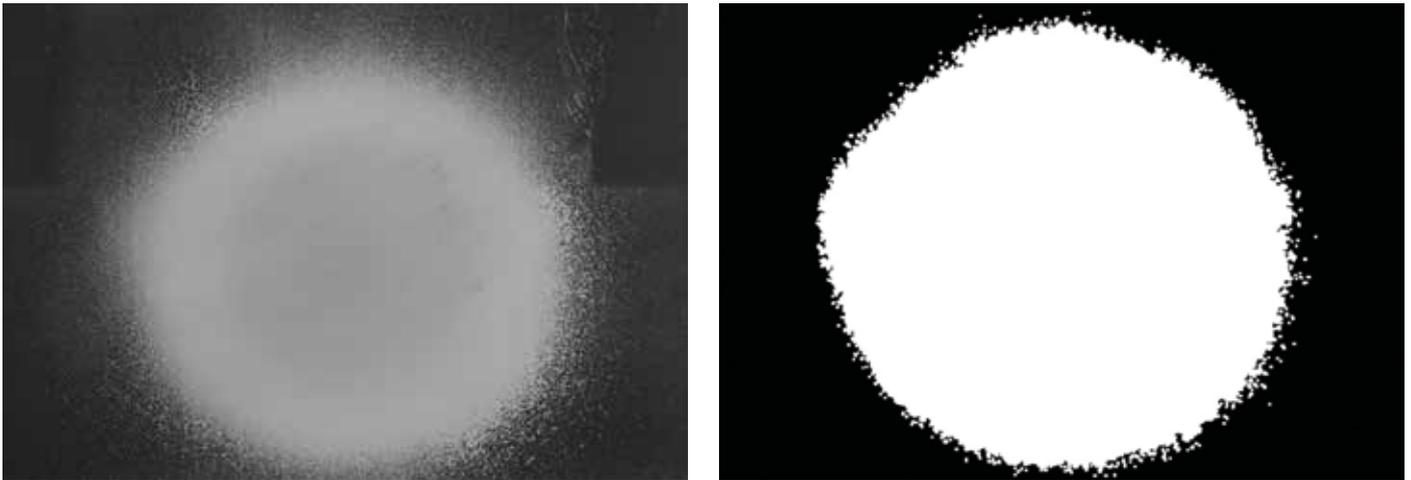


Bild 16: Flächenmäßige Strahlmittelleistung, a) makroskopische Aufnahme, b) binarisiertes Bild

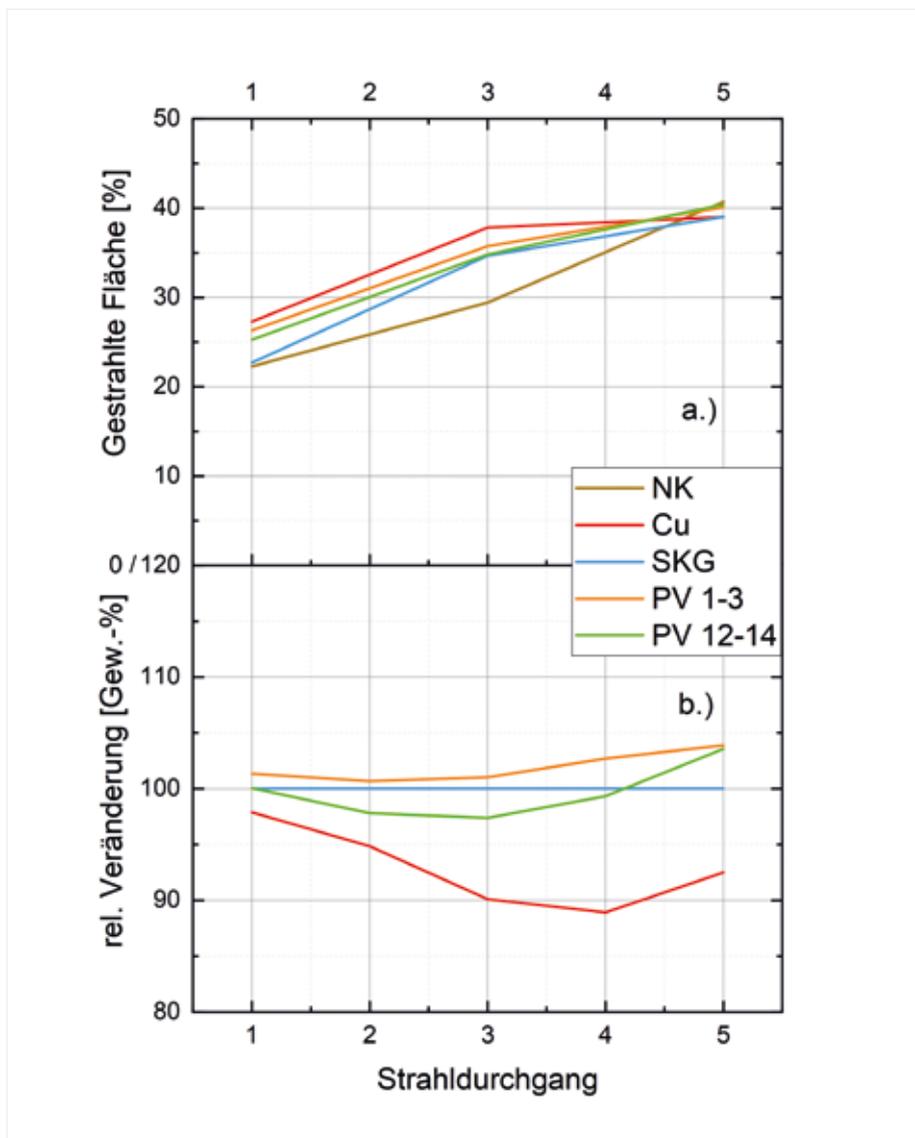


Bild 17: a) Flächenmäßige Strahlmittelleistung, b) relative Veränderung bezogen auf SKG

Wird darüber hinaus die flächenmäßige Strahlmittelleistung betrachtet, die aus den gestrahlten und anschließend binarisierten Oberflächen berechnet wurde, zeigt sich ein ähnliches Ergebnis. Der Vorgang der Berechnung der flächenmäßigen Strahlmittelleistung stellt sich wie folgt dar. Zunächst werden makroskopische Aufnahmen der gestrahlten Versuchsoberflächen erstellt. Anschließend werden mithilfe der Software ImageJ die Aufnahmen in ein Schwarz-Weiß-Bild umgewandelt. Die Software berechnet daraus den flächenmäßigen Abtrag für den jeweiligen Strahldurchgang, welcher als heller Anteil in den Bildern dargestellt wird. Exemplarisch wird für diesen Vorgang der fünfte Strahlversuch des Strahlmittels Schmelzkammergranulat auf einer Edelstahloberfläche dargestellt. Die makroskopische Aufnahme als auch die binarisierte Darstellung sind in Bild 16 abgebildet.

Die Strahlmittelleistungen sind in Bild 17 dargestellt.

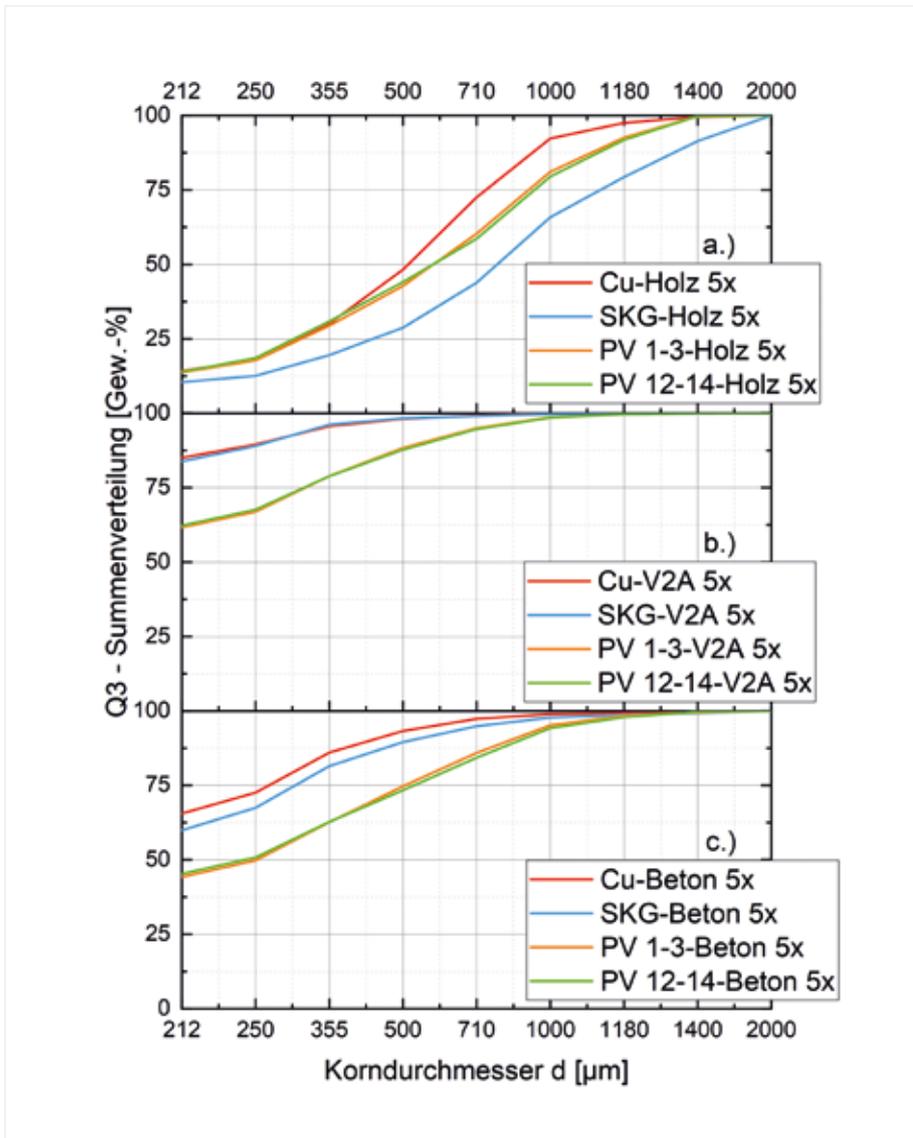


Bild 18: Summenverteilungskurven der Einwegstrahlmittel a) Leimholz, b) Edelstahl, c) Beton

In Bild 17 a) ist zu erkennen, dass die Strahlmittel allesamt eine ähnliche Leistung aufweisen. Lediglich das Strahlmittel Normalkorund zeigt in den ersten Strahldurchgängen eine schlechtere Leistung. Dies ist auf das feinere Kornband zurückzuführen.

Darüber hinaus ist in Bild 17 b ein Vergleich der Einwegstrahlmittel aufgeführt. Hierbei wurden die relativen Veränderungen auf das Strahlmittel Schmelzkammergranulat normiert.

Dadurch lässt sich ein Vergleich des Zerfalls der Strahlmittel darstellen. Es ist zu erkennen, dass die Schlackenstrahlmittel PV 12-14 und PV 1-3 ähnliche und sogar bessere Werte als das Schmelzkammergranulat aufweisen. Die Kupferhüttenschlacke zeigt auch hier eine etwas schlechtere Leistung.

Diese Beobachtung lässt sich auch anhand der Siebanalysen bestätigen. Die Summenverteilungskurven Q3 der jeweiligen Strahlmittel

nach fünf Strahldurchgängen sind in Bild 18 dargestellt.

Diese Summenverteilungskurven stellen die Kornverteilung sowie den Durchgang durch die jeweiligen Analysesiebe dar. Hierbei sind einerseits die Steigungen der einzelnen Abschnitte sowie die Startpunkte der Kurven interessant. Flache Steigungen zeigen an, dass ein hoher Anteil der Probe das Sieb passieren konnte. Ist der Anstieg steil, so ist hier ein hoher Anteil der Probe als Rückstand auf dem Sieb verblieben. Starten die Kurven bereits am Anfang in Bereichen von 50–60 M.-%, so ist ein erhöhter Feinanteil vorhanden. Es ist zu erkennen, dass auf der Holzoberfläche das Einwegstrahlmittel Schmelzkammergranulat die besten Ergebnisse aufweist. Jedoch zeigen die beiden Schlackenstrahlmittel der Chargen PV 1-3 und PV 12-14 einen geringeren Verschleiß auf den Oberflächen Edelstahl und Beton. Der geringere Verschleiß ist auf einen kleineren Siebdurchgang bei den Feinanteilen, welche das Analysesieb 212 µm passieren muss, zurückzuführen.

Es ist kaum ein Unterschied während der Versuchsreihe zwischen den Schlackestrahlmitteln der Chargen PV 1-3 und PV 12-14 auszumachen. Die Charge PV 12-14 wurde labortechnisch aufbereitet. Durch die labortechnische Aufbereitung und die aufwendige magnetische Trennung konnte garantiert werden, dass sich keine magnetischen Anteile, wie Fe_3O_4 , in dem Strahlmittel befinden. Dementsprechend sind keine Unterschiede der beiden Eisenoxidphasen Hämatit und Magnetit in der Strahlwirkung auszumachen.

	Volumen zunahme [Vol.-%]	FTW [M.-%]	SZ [M.-%]	PSV	Rohdichte [Mg/m ³]
PV 4	0,5	<0,1	21,5	54	3,34
PV 5	1,2	<0,1	21,9	57	3,29
PV 6	1,1	<0,1	22,0	55	3,42
PV 7	1,2	<0,1	20,9	60	3,59
PV 9	1,1	<0,1	21,3	59	3,54
PV 10	0,7	<0,1	20,4	62	3,75
PV 11	0,7	<0,1	19,8	54	3,68
PV 12-14	0,1	<0,1	20,2	55	3,58
PV 15-18	0,6	<0,1	19,6	-	-
PV 19-22	0,5	<0,1	19,1	-	-
PV 23	0,2	<0,1	20,4	-	-

Tabelle 4: Ergebnisse zu den physikalischen Untersuchungen der Technikumsversuche. SZ = Schlagzertrümmerung, PSV = polished stone value (Widerstand gegen Polieren), FTW = Widerstand gegen Frost- und Frosttausalz-Beanspruchung

Prüfung der Produkt-herstellung

Im Gegensatz dazu konnte während der großtechnischen Aufbereitung der behandelten Schlacken aus den Technikumsversuchen beobachtet werden, dass ein gewisser magnetischer Anteil anfällt. Dabei handelt es sich um Fe₃O₄, eine magnetische Eisenoxidverbindung. Bei den Technikumsversuchen zur Erprobung der Strahlmittel wurde ein Anteil von magnetischem Eisenoxid von rund 27 % bei der labortechnischen Aufbereitung gemessen. Dieser Anteil kann zu Problemen bei der Aufbereitung der EOS aufgrund der Belastung der zur Separation genutzten Überbandmagneten führen. Des Weiteren könnten die magnetischen Anteile im Strahlmittel zur unerwünschten Rostbildung an bestimmten Oberflächen führen.

Die bei der Universität Duisburg-Essen gestrahlten Edelstahlplatten wurden regelmäßig auf Rostflecken untersucht. Es konnte während der Versuchslaufzeit kein

Rost festgestellt werden, welcher aus den magnetischen Anteilen der EOS resultieren könnte.

Bewertung der Eigenschaften der EOS im Hinblick auf ihre Anwendung als Gesteinskörnung in Asphalt

Zur Bestimmung der EOS für den Einsatz im Verkehrswegebau gelten unter anderem die Prüfverfahren und Anforderungen der TL Gestein-StB 04 [4]. Die Erfüllung der Anforderungen der TL Gestein-StB 04 muss im Rahmen der werkseigenen Produktionskontrolle (WPK) sowie einer kontinuierlichen Fremdüberwachung nachgewiesen werden. Die Überprüfung der Eigenschaften gliedert sich in geometrische, chemisch-thermische und mechanisch-physikalische Kategorien.

Chemisch-thermische und mechanisch-physikalische Eigenschaften

Ein wichtiges Kriterium der chemisch-thermischen Eigenschaften für den Einsatz von EOS ist ihre Volumenbeständigkeit, die sich durch

Umwelteinflüsse (insb. Feuchtigkeit) nicht ändert. Für die Bestimmung der Volumenbeständigkeit wurden die Schlacken aus den Pilotversuchen im Dampfversuch nach DIN EN 1744-1 für 168 h untersucht. Maßgabe für den Einsatz im Asphalt ist die Einhaltung der Klasse V3,5, entsprechend einer Volumenzunahme von maximal 3,5 Vol.-%.

Weiterhin wurde der Widerstand gegen Frost- und Frosttausalz-Beanspruchung (FTW) nach DIN EN 1367-1 untersucht mit der Zielvorgabe, die Klasse F1 einzuhalten, entsprechend einem Verlust von maximal 1 M.-%.

Als mechanisch-physikalische Eigenschaften wurde der Widerstand gegen Polieren PSV (polished stone value) gemäß DIN EN 1097-8 an ausgewählten Schlackenchargen durchgeführt. Je nach Asphalttschicht müssen hier die Klassen zwischen PSV44 und PSV55 eingehalten werden. Ebenso sind die Werte für den Widerstand gegen Zertrümmerung abhängig von der Asphalttschicht und müssen die Klassen zwischen SZ₁₈ und SZ₂₆, entsprechend 18 M.-% sowie 26 M.-%, einhalten. Diese Schlagzertrümmerungswerte wurden gemäß DIN EN 1097-2 an der Splittkörnung 10-12 mm ermittelt. Über das Pyknometerverfahren wurde entsprechend dieser Korngröße die Rohdichte ermittelt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zu den chemisch-thermischen und mechanisch-physikalischen Eigenschaften der EOS aus den Technikumsversuchen sind in Tabelle 4 dargestellt.

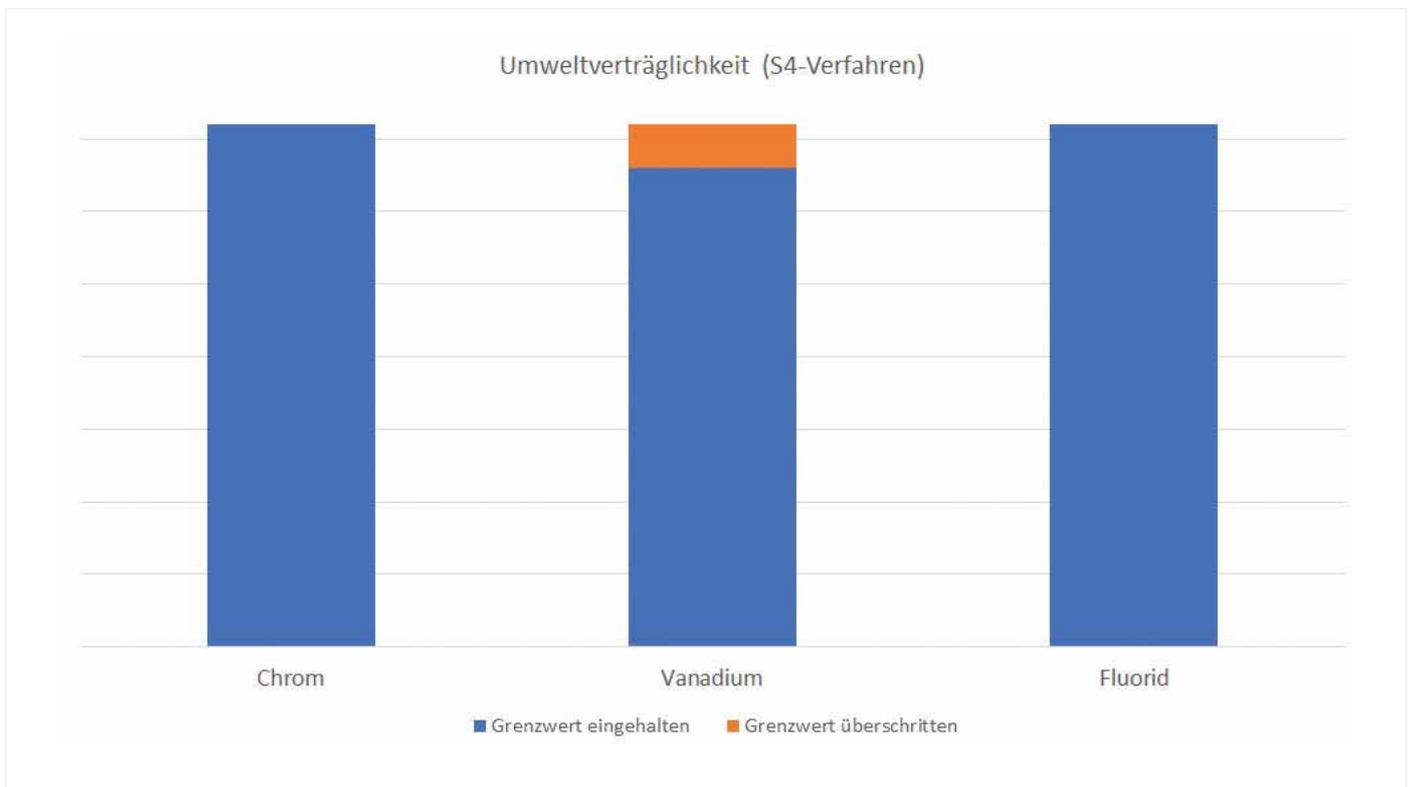


Bild 19: Grenzwerte der Umweltverträglichkeit nach S4-Verfahren

Umwelteigenschaften

Für die Ermittlung der Umwelteigenschaften der EOS zur Anwendung im Asphalt wurde das derzeit gültige Schüttelverfahren 10:1 gemäß TP Gestein-StB, Teil 7.1.1 [5], entsprechend der TL Gestein-StB 2004 [4], genutzt, um zu überprüfen, ob das Eluat die wasserwirtschaftlichen Merkmale der Klasse SWS-3 einhält. Diese umfasst die folgenden Parameter:

- pH-Wert zwischen 10 und 13
- Elektrische Leitfähigkeit $\leq 1.500 \mu\text{S}/\text{cm}$
- Fluorid $\leq 2 \text{ mg}/\text{L}$
- Chrom $\leq 100 \mu\text{g}/\text{L}$
- Vanadium $\leq 250 \mu\text{g}/\text{L}$

Für die Erzeugung eines Eluats im Schüttelverfahren wurden 190 g Probe in einer Korngröße von 8–11 mm in einem Überkopfschüttler für 24 h, gemeinsam mit demineralisiertem Wasser in einem W/F-Verhältnis von 10/1, geschüttelt. Das Eluat wurde im Anschluss mittels ICP-MS zur Analyse der Konzentrationen von Chrom und Vanadium sowie potentiometrisch für die Analyse der Konzentration von Fluorid bestimmt.

Es zeigte sich, dass es für Chrom und Fluorid keine Überschreitungen des Grenzwerts der Klasse SWS-3

gab. Bei Vanadium konnte in 33 von 36 Fällen der Grenzwert von $250 \mu\text{g}/\text{l}$ eingehalten werden (Bild 19).

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Nutzung als Strahlmittel

Es konnte gezeigt werden, dass die als Strahlmittel untersuchten Körnungen technisch einen guten Ersatz für das Schmelzkammergranulat darstellen. Auch die notwendigen Spurenbestandteile im Feststoff gemäß BGR 500 werden sicher eingehalten. Nur der Parameter wasserlösliche Verunreinigungen konnte im Rohmaterial noch nicht sicher eingehalten werden. Dieser Grenzwert resultiert daraus, dass unter anderem für gestrahlte Oberflächen das Eindringen von Salzen zu einer späteren Korrosion führen kann, welches es zu vermeiden gilt. Salze tragen üblicherweise zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit bei. Dadurch führen auch andere Elemente, wie im Fall der Elektroofenschlacken z. B. Calcium, zu einer erhöhten Leitfähigkeit, welches keinen direkten korrosiven Angriff der Stahloberfläche wie andere Salze (z. B. Chloride) verursacht. Dass bei der EOS die er-

Schüttelverfahren 1:1, 1-2 mm, gemäß ISO 11127-6		PV 1	PV 2	PV 3	PV 1-3	Grenzwert
		Original	Original	Original	Gewaschen/ Gesiebt	
el. Leitfähigkeit	[$\mu\text{S}/\text{cm}$]	284	243	772	174	250

Tabelle 5: Elektrische Leitfähigkeit in der Originalprobe sowie der betrieblich gewaschenen und gesiebten Mischprobe

höhte Leitfähigkeit eben nicht aus diesen Salzen resultiert, zeigt sich in den wasserlöslichen Chloriden, welche den Grenzwert sicher einhalten.

Dennoch wurden weitere Untersuchungen durchgeführt, um ein normgerechtes Strahlmittel zu erzeugen. Dabei konnte ermittelt werden, dass eine trockene und schnelle Abkühlung zu einem ausreichend harten Material führt, welches in 2/3 der Fälle zu einer Einhaltung des Grenzwerts der elektrischen Leitfähigkeit führt. Diese Ergebnisse beziehen sich alle auf das Strahlmittel Vor-Material, welches im Labor auf die gemäß Norm zu untersuchende Korngröße gesiebt wurde. Bei einer betrieblichen Aufbereitung des Materials erfolgt eine Nasssiebung, um das enge Kornband für das Produkt Strahlmittel einhalten zu können. Durch das Waschen wird die Leitfähigkeit weiter bezüglich der wasserlöslichen Verunreinigungen im Endprodukt erfüllt (Tabelle 5).

Bei der betrieblichen Aufbereitung des Strahlmittels zeigte sich jedoch, dass die Schlacke aufgrund ihrer Magnetit-Anteile nicht mittels Magneten von Stahlgranalien separiert werden kann. Diese Stahlgranalien sind nachteilig, da sie einen negativen Effekt auf die zu strahlende Oberfläche haben

können. Dazu zählt beispielsweise das Haftenbleiben von Granalien auf der Oberfläche verbunden mit einem anschließenden Hydratisieren.

Nutzung im Asphalt

Die durch die Firma Rauen erzeugten Asphaltkörnungen wurden entsprechend den Technischen Lieferbedingungen für Gesteinskörnungen im Straßenbau (TL Gestein-StB 04) untersucht und bewertet. Dabei konnten die Umwelanforderungen in nahezu allen Proben eingehalten werden. Durch die chargengenaue Beprobung wurden Schwankungen ermittelt, welche bei einer betrieblichen Umsetzung des Verfahrens nicht auftreten, da dort durch die Mischung über mehrere Chargen hinweg (Tage und Wochen) eine gleichbleibende Qualität erzielt wird, welche die geforderten Grenzwerte einhält.

Die Volumenbeständigkeit im Dampfversuch konnte sicher eingehalten werden. Einzelne Chargen zeigten eine maximale Zunahme von 1,2 Vol.-%, wodurch der Grenzwert von 3,5 Vol.-% für Asphalttschichten sicher eingehalten wurde. Ähnliches gilt auch für den Widerstand gegen Frost, welcher immer < 0,1 M.-% lag, sowie den Widerstand gegen Frost-Tausalz mit maximal 0,7 M.-%.

Je nach Anwendungsfall müssen für den Einsatz im offenporigen Asphalt, die Kategorie mit den höchsten Anforderungen im Asphalt, PSV-Werte von 54 erreicht werden. Diese Anforderung bei den untersuchten Proben konnte stets eingehalten werden. Größere Schwankungsbreiten gab es bei den SZ-Werten für den Widerstand gegen Zertrümmerung. Von anfänglichen SZ-Werten um die 22 M.-% konnten durch eine Optimierung der Beet- sowie Aufbereitungstechnik die Werte auf ca. 19-20 M.-% verbessert werden. Damit ist ein Einsatz in fast allen Asphalt Anwendungen möglich, wie Asphalttragschicht, -tragdeckschicht, -binder, Splittmastixasphalt. Lediglich der Einsatz im offenporigen Asphalt erfordert die Einhaltung der Klasse SZ₁₈, welche während der Projektlaufzeit nicht erreicht werden konnte.

Technische Umsetzbarkeit

Das von der GMH eingesetzte Verfahren zur Schlackenbehandlung zeigte eine grundsätzliche Eignung zur Erzeugung der beiden untersuchten, neuen Produkttypen für diese EOS. Besonders ist hier hervorzuheben, dass das Verfahren keinen Einfluss auf den Stahlherstellungsprozess nimmt und eine Behandlung mit geringen Risiken durchgeführt werden kann. Die größte Herausforderung für die SiO₂-Konditionierung stellt derzeit die Logistik dar, um Sand und EOS in Taktung des Elektroofens zu transportieren. Ein noch großtechnisch zu lösendes Problem ist die notwendige schnelle Abkühlung, die es ermöglicht, für Strahlmittel die erforderlichen Grenzwerte einzuhalten.

FAZIT

Im Rahmen des Projekts wurde eine Vielzahl an Untersuchungen und Versuchen durchgeführt, um die Einhaltung der jeweiligen Regelwerke für die hochwertigen Anwendungsbereiche Strahlmittel und Asphalt zu gewährleisten. Basierend auf den Laborversuchen konnte eine Methodik entwickelt werden, welche zeigte, dass eine Behandlung von etwa 5 M.-% SiO_2 bereits ausreichend ist, um die elektrische Leitfähigkeit im Eluat zu verringern. Dank der 23 Pilotversuche bei der Georgsmarienhütte GmbH konnte diese Methodik mittels einer Einblasanlage erprobt und sukzessive optimiert werden.

Somit konnten größere Mengen Material erzeugt werden, welche durch eine Aufbereitungsanlage, unter Koordination der Firma Rauhen, zu den Produktkorngrößen für den Strahlmittel- und Asphaltbereich gebrochen und fraktioniert wurden. Dabei stellte sich das Material durch die chemische Veränderung herausfordernd für die Aufbereitungstechnik dar, welche schrittweise dahingehend optimiert wurde, um ein gleichmäßig korngestuftes Baustoffgemisch zu erzeugen.

Die auf strahlmittelübliche Korngrößen aufbereitete Schlacke zeigt im Vergleich zum Schmelzkammergranulat ähnlich gute abrasive Eigenschaften und könnte als Alternative auf dem Strahlmittelmarkt angeboten werden. Auch eine Einhaltung der normativ geforderten Grenzwerte wird mit der entwickelten Prozesstechnik positiv gesehen. Für die betriebliche Erzeugung eines Strahlmittels besteht jedoch für die Aufbereitungstechnik weiterer Forschungsbedarf, da durch die Fe_3O_4 -Gehalte (Magnetit) in der EOS eine magnetische Separation von den Granulaten nicht möglich ist.

Die Aufbereitung der EOS zu einer Asphaltkörnung zeigte gute Ergebnisse in Bezug auf die hohen technischen Anforderungen für solch ein Material sowie auch einzuhaltende Grenzwerte zur Umweltverträglichkeit. Mit den erzeugten Materialien konnten sehr raumstabile EOS erzeugt werden, welche geringe Schlagzertrümmungswerte aufwiesen. Somit zeigte sich für die Schlacken eine Eignung für fast alle Asphalt-schichten, bis auf den offenporigen Asphalt, welcher besonders hohe Ansprüche stellt.

Der besondere Vorteil der entwickelten Prozesstechnik besteht darin, dass durch das Einbringen von Sand, in Kombination mit einer schnellen, trockenen Abkühlung, zwei neue Märkte bedient werden können und nicht, je nach Anwendungsfall, die stahlwerkseitige Behandlung geändert werden muss. Es wird somit positiv gesehen, dass das Bedienen dieser Märkte mittelfristig möglich ist, sobald die testweise durchgeführten Behandlungsmaßnahmen sowie die Aufbereitungstechnik auch für den dauerhaften, betrieblichen Einsatz umgesetzt werden.

DANKSAGUNG

Dieses Projekt hat eine Förderung durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt erhalten und wurde unter der Fördernummer 34904/01-21 geführt. <<<

**LITERATUR**

- [1] LEY, P.: Rohstoff verabschiedet sich, JOT – Journal für Oberflächentechnik, Special Korrosionsschutz, 2017
- [2] World Steel: World Steel in Figures 2021
- [3] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV): DGUV Regel 100-500. Betreiben von Betriebsmitteln, April 2008/Fassung Mai 2021
- [4] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen (FGSV): Technische Lieferbedingungen für Gesteinskörnungen im Straßenbau, 2004/Fassung 2018
- [5] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen (Hrsg.): Technische Prüfvorschriften für Gesteinskörnungen im Straßenbau – TP Gestein-StB Teil 7.1.1, Ausgabe 2020

ZYKLISCHE HOCHTEMPERATURSTABILITÄT VON BETON MIT HÜTTENSAND UND HOCHOFENSTÜCKSCHLACKE ALS INDUSTRIELLEN GESTEINSKÖRNUngen AUS DER EISEN- UND STAHLINDUSTRIE

Dr.-Ing. V. Feldrappe; Dr.-Ing. A. Ehrenberg
(FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.)

EINLEITUNG

In vielen Bereichen der stahlherstellenden und -verarbeitenden Industrie, in anderen metallurgischen Betrieben oder in der Zementindustrie werden einzelne Betonbauteile, aber auch ganze Flächen aus Beton durch hohe Temperaturen stark beansprucht. Hierzu zählen beispielsweise Abstell- und Lagerflächen in Stahlwerken oder Gießereien, Abluftkanäle in Kokereien oder Auflager von Drehrohröfen in Zementwerken. Kennzeichnend für diese Beanspruchungen ist, dass hohe Temperaturen lang andauernd oder zyklisch auf die Baustoffe einwirken und den Beton derzeit in vielen Fällen innerhalb kürzester Zeit stark schädigen.

Hochtemperaturbeständiger Beton ist ein Beton, der von Nekrassow als hitzebeständiger Beton definiert wurde [1]. Dieser behält in einem gewissen Tem-

peraturbereich auch bei lang anhaltenden Einwirkungen wichtige physikalische und mechanische Eigenschaften unverändert bei. Lang definierte für ihn einen Temperaturbereich zwischen 200 °C und 1.100 °C [2]. Die Hochtemperaturbeständigkeit des Betons wird maßgeblich vom chemischen, mechanischen und physikalischen Verhalten der Ausgangsstoffe in Abhängigkeit von der Maximaltemperatur beeinflusst [3, 4], die z. B. zu mehr oder weniger großen thermischen Dehnungen oder einem unterschiedlichen Zersetzungsverhalten der CSH-Phasen führen. Industrielle Gesteinskörnungen, wie Hüttensand oder Hochofenstückschlacke, weisen ähnlich geringe Dehnungen auf wie z. B. temperaturbeständiger Basalt [2, 5, 6].

Während umfangreiche Untersuchungen zum thermischen Verhalten von Beton zwischen 0 °C und

200 °C vorliegen, wurden Temperaturen von 200 °C bis über 1.000 °C hauptsächlich hinsichtlich ihres Verhaltens bei Bränden betrachtet (z. B. [7–9]), jedoch nicht hinsichtlich einer lang andauernden oder zyklischen Einwirkung bzw. der Lebensdaueroptimierung für die zuvor genannten Anwendungen.

ZIELSETZUNG UND UMSETZUNG

Übergeordnetes Ziel des über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) geförderten und in enger Zusammenarbeit von FEhS-Institut und dem Lehrstuhl für Werkstoffe im Bauwesen der Bergischen Universität Wuppertal bearbeiteten Forschungsvorhabens war es, das Verhalten von Beton mit industriellen Gesteinskörnungen aus der Eisen- und Stahlindustrie unter kombinierter mechanisch-thermischer Beanspruchung zu beschreiben [10]. Basierend auf positiven Vorarbeiten, bei denen Betone

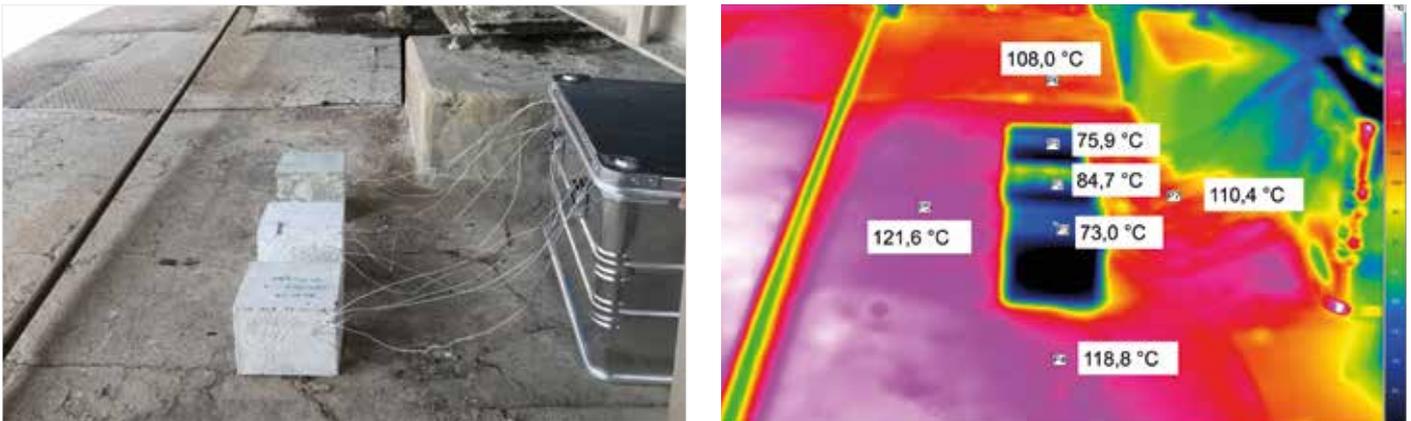


Bild 1: Thermographiemessung für am Mittelaufleger eines Drehrohrofens ausgelagerte Betonprobekörper

Einflussgröße	Einheit	Variation
Hüttensandgehalt im Zement	M.-%	0 (CEM I); 30 (CEM II/B-S); 60 (CEM III/A)
Maximaltemperatur	°C	250; 500; 700
Temperaturzyklenzahl	-	1, 5, 20
Nachlagerungsdauer	Tage	1, 28
Gesteinskörnungsart	-	Quarz, Basalt, Hüttensand (HS), Hochofenstüchschlacke (HOS)

Tabelle 1: Einflussgrößen auf den Hochtemperaturwiderstand und Variationsparameter

mit hüttensandhaltigen Zementen bzw. mit ungemahlenem Hüttensand als Gesteinskörnung zu einer signifikanten Erhöhung der Restfestigkeit nach einmaliger und zyklischer Hochtemperaturbeanspruchung führten [11], wurden u. a. folgende drei Fragestellungen abgeleitet:

- (1) Sind hohe Heißdruckfestigkeiten sowie hohe Zyklensstabilitäten und Restdruckfestigkeiten für diese Betone signifikant?
- (2) Können die Ergebnisse für derzeit erzeugte Hüttensande systematisch verallgemeinert werden?
- (3) Können Vorschläge für eine Ergänzung der Brandbemessungsnormen gegeben werden?

Zur Beantwortung der Fragestellung (1) wurde eine Parameterstudie durchgeführt. Hierzu wurden zunächst in einem Zementwerk unter einem Drehrohrofen reale Temperaturbeanspruchungen, wie Maximaltemperatur, Häufigkeit sowie Länge der Temperaturzyklen, an verschiedenen Betonprobekörpern ermittelt (Bild 1). Zusammen mit stofflichen Parametern, wie dem Hüttensandgehalt des Zements oder der Art der Gesteinskörnung, wurden mit diesen Daten die für das Forschungsvorhaben zu berücksichtigenden Einflussparameter und deren zu berücksichtigenden Spannweiten definiert (Tabelle 1). Im Rahmen einer statistischen Versuchsplanung mittels „Minitab 19“ wurde in einem ersten Schritt getrennt für jede Gesteinskörnungsart ein

allgemeiner vollfaktorieller Versuchsplan erstellt, der alle möglichen Versuchskombinationen berücksichtigt. Aus diesem wurden durch die Software in einem zweiten Schritt optimale Kombinationen für die durchzuführenden Betonversuche ausgewählt. Dabei wurden statistische Methoden der „Sequenziellen Optimierung“ genutzt, so dass potenzielle Einflüsse bis zur 2. Ordnung, d. h. quadratische Abhängigkeiten, berücksichtigt wurden [10].

Nach den in den Versuchsplänen definierten Temperaturbeanspruchungen und Nachlagerungszeiten (Tabelle 1) wurden die Restfestigkeiten geprüft. Zusätzlich wurde der dynamische E-Modul der Probekörper bestimmt. Alle Ergebnisse wurden in Relation zu den entsprechenden Größen vor der Temperaturbelastung gesetzt. Insgesamt wurden in die statistische Auswertung ca. 1.800 Datensätze einbezogen!

Um die zuvor gewonnenen Erkenntnisse generell auf hüttensandhaltige Zemente zu verallgemeinern (Fragestellung (2)), wurden aus den statistischen Versuchsplänen 4 Versuchskombinationen mit 3 Betonzusammen-

		CEM I 42,5 R	CEM II/ B-S 42,5 N	CEM III/A 42,5 N	60 M.-% HS + 40 M.-% CEM I			
					S1	S2	S3	
Glasgehalt	Vol.-%	–	–	–	99,9	99,4	99,7	
Hüttensandgehalt	M.-%	0	29	52	60	60	60	
Spezif. Oberfläche	cm ² /g	3.690	4.030	4.490	4.300	4.290	4.100	
Druck- festigkeit	2 d	MPa	38,9	23,6	22,4	15,7	23,7	15,6
	7 d		50,8	42,0	40,6	36,0	41,3	37,5
	28 d		60,2	60,8	62,0	57,1	59,2	59,0
	91 d		65,1	68,9	75,2	68,8	66,9	69,6

Tabelle 2: Charakterisierung der Zemente und der Hüttensande

setzungen und 2 Beanspruchungsvariationen ausgewählt. Die 12 zu untersuchenden Betone wurden mit 6 Laborzementen hergestellt, die 3 unterschiedliche Hüttensande enthielten.

Abschließend wurden zur Bearbeitung der Fragestellung (3) exemplarisch mit einer einfachen Bauteilsimulation die zu erwartenden Maximaltemperaturen im Bauteilquerschnitt fiktiver 30 cm dicker Modellwände modelliert. Dabei wurden sowohl der Aufheizvorgang als auch die anschließende Abkühlphase betrachtet, die z. B. bei einem Brandfall auftritt. Darüber hinaus sind die Ergebnisse der Temperaturfelder mit den ermittelten Restfestigkeiten der Betone kombiniert und die „Heißtragfähigkeit“ bzw. die „Resttragfähigkeit“ der Modellwände berechnet worden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Betonherstellung und Lagerung

Für die Versuche der Parameterstudie (Fragestellung (1)) wurden 3 handelsübliche Zemente des gleichen Herstellers verwendet, so dass sowohl die Klinker- als auch die Hüttensandkomponente gleich waren. Die Normdruck-

festigkeiten der Zemente sind in Tabelle 2 enthalten. Für die weitergehenden Versuche wurden 3 verschiedene Hüttensande S1 bis S3 auf eine vergleichbare Feinheit von rd. 4.200 cm²/g (nach Blaine) gemahlen und mit 70 M.-% bzw. 40 M.-% des Portlandzements CEM I 42,5 R gemischt. Tabelle 2 enthält die Ergebnisse der Mischungen mit 40 M.-% Portlandzement und 60 M.-% Hüttensand. Man erkennt insbesondere Unterschiede für den Hüttensand S2 hinsichtlich der Festigkeitsentwicklung nach 2 und 7 Tagen.

Mit den Zementen wurden gemäß DIN EN 12390-2 Betone mit einem Größtkorn von 8 mm hergestellt und so gelagert, dass sich ein Feuchtegehalt von ca. 3 bis 4 M.-% einstellte. Dieser entspricht der Feuchte üblicher lufttrockener Betone im Alter von > 6 Monaten. Um diesen Prozess labortechnisch zu beschleunigen, wurde ein i. d. R. 42-tägiges zweistufiges Nachbehandlungsregime entwickelt. Im ersten Teil wurde eine ausreichend hohe Zementhydratation und im zweiten Teil eine rasche Trocknung sowie homogene Feuchteverteilung im Probekörper sichergestellt [10].

Restfestigkeiten der Betone

Mit der statistischen Auswertung der Parameterstudie wurden abgesicherte Aussagen zu den signifikanten Einflussparametern und deren Beitrag auf die zu erwartenden Restfestigkeiten ermittelt. In Bild 2 sind hinsichtlich der Restdruckfestigkeit die Ergebnisse für Betone dargestellt, die mit einer Temperatur von 500 °C für 5 Temperaturzyklen (links) und 20 Temperaturzyklen (rechts) beansprucht wurden.

Betone mit hüttensandhaltigen Zementen hatten generell höhere Restdruckfestigkeiten als vergleichbare Betone mit Portlandzement. Des Weiteren wiesen Betone mit der industriellen Gesteinskörnungskombination Hüttensand und Hochofenstüchschlacke vergleichbar hohe Restdruckfestigkeiten auf wie die Betone mit Basalt als bekanntermaßen temperaturstabile Gesteinskörnung. Die Restdruckfestigkeiten von Betonen mit quarzitischer Gesteinskörnung waren hingegen deutlich reduziert, konnten aber durch teilweisen Austausch mit Hochofenstüchschlacke als grober Gesteinskörnung signifikant verbessert werden. Die Auswertung der Biegezugfestigkeiten und der

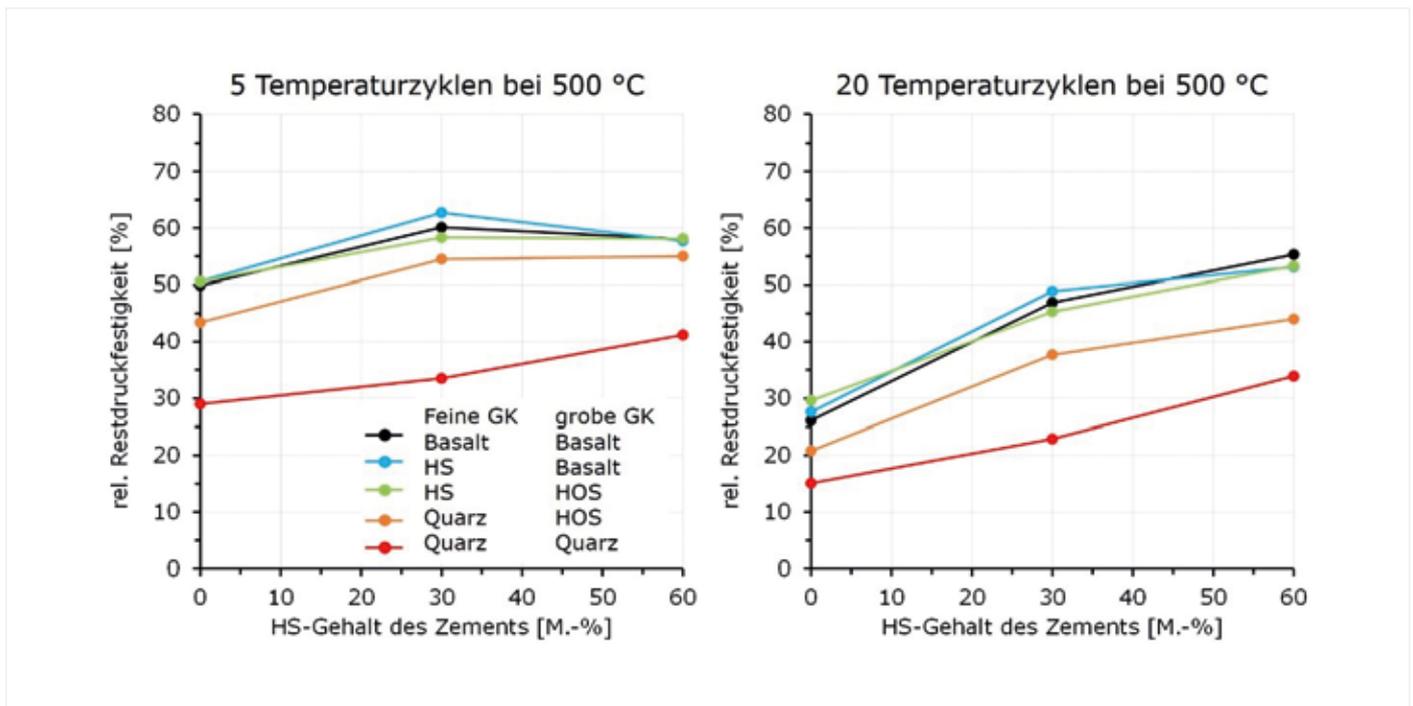
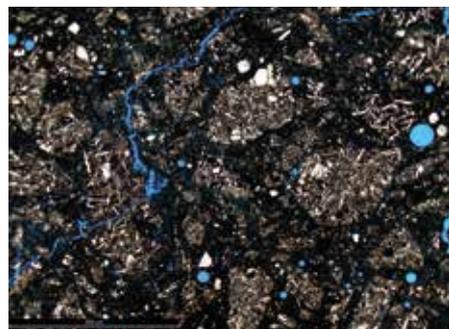


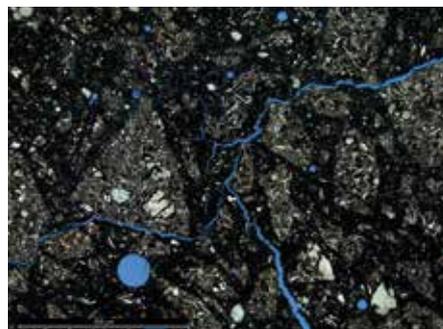
Bild 2: Restdruckfestigkeit verschiedener Betone in Abhängigkeit vom Hüttensandgehalt des Zements nach 5 bzw. 20 Temperaturzyklen bei 500 °C

Beton mit CEM III/A 42,5 N



Beton mit Laborzement mit 60 M.-% Hüttensand

S1



S2

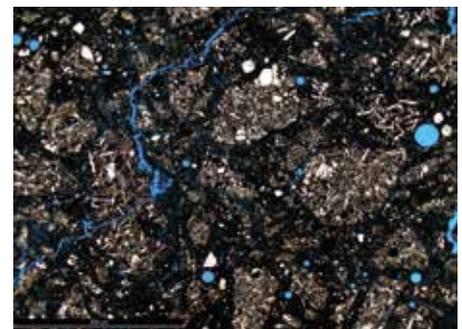


Bild 3: Vergleichbares Gefüge der Hochofenzementbetone mit Basalt nach 5 Temperaturzyklen bei 500 °C und 1 Tag Nachlagerung

dynamischen E-Moduln führte zu vergleichbaren Aussagen.

Mit den zusätzlichen Versuchen, bei denen 6 Laborzemente mit 3 verschiedenen Hüttensanden verwendet wurden (Fragestellung (2)), wurde gezeigt, dass die zuvor getroffenen Aussagen zum Einfluss des Hüttensandgehalts auf die Restfestigkeiten durchaus verallgemeinerbar sind. Bei glei-

cher Betonzusammensetzung und Beanspruchung waren die Unterschiede bei Verwendung der 3 Laborzemente mit den 3 verschiedenen Hüttensanden nur sehr gering und unterschieden sich statistisch nicht signifikant voneinander [10]. Die Schädigungen des Betongefüges waren bei vergleichbarer Zusammensetzung und Beanspruchung unabhängig vom verwendeten Hüttensand im Zement ähnlich

(Bild 3). Unter der Berücksichtigung, dass die Laborzemente z. B. nicht hinsichtlich ihres Sulfatgehalts optimiert wurden, waren die Ergebnisse mit denen vergleichbar, die zuvor bereits im Rahmen der Parameterstudie ermittelt wurden [10].

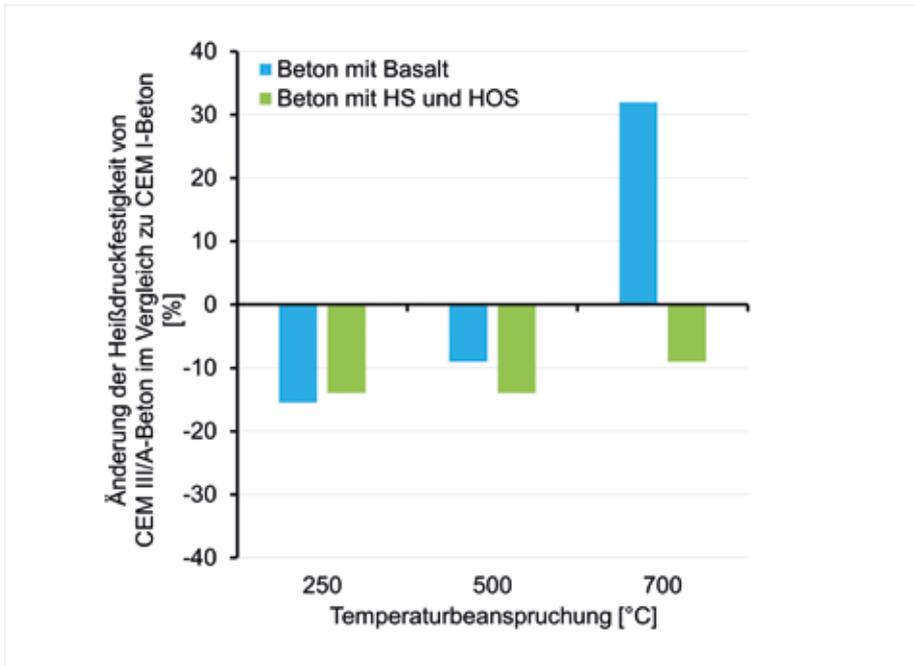


Bild 4: Änderung der Heißdruckfestigkeit von Hochofenzementbeton im Vergleich zu Portlandzementbeton bei verschiedenen Maximaltemperaturen und verschiedenen Gesteinskörnungen

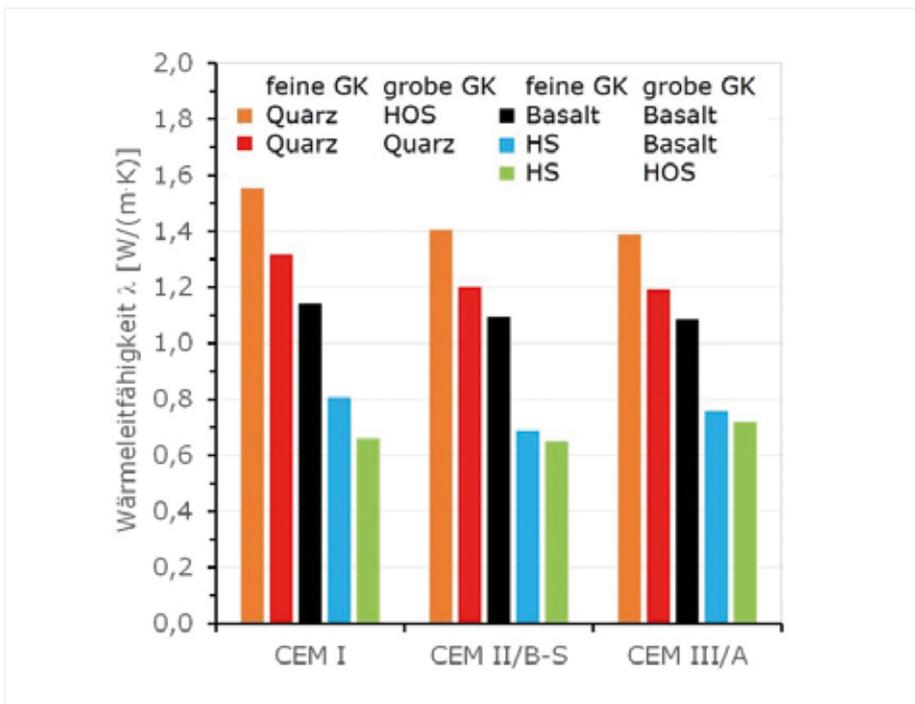


Bild 5: Wärmeleitfähigkeit der Betone mit unterschiedlichen Gesteinskörnungen und Zementen zu Prüfbeginn

Heißdruckfestigkeiten der Betone

Ähnlich wie bei den Restfestigkeiten nach zyklischer Temperaturbeanspruchung führte die

Verwendung temperaturstabiler Gesteinskörnungen, wie Basalt, Hüttensand oder Hochofenschlacke, im Vergleich zur Verwendung quarzitischer Ge-

steinskörnungen auch zu höheren Heißdruckfestigkeiten der Betone. Es wurden Heißdruckfestigkeiten erreicht, die mit den in DIN EN 1992-1-2 (Eurocode 2) angegebenen Werten für Beton mit calcitischer Gesteinskörnung vergleichbar waren [10].

Der vorstehend diskutierte positive Einfluss hüttensandhaltiger Zemente auf die Restfestigkeiten wurde für die Heißdruckfestigkeit der Betone jedoch nicht in vergleichbarem Maß festgestellt. Vielmehr war diese bei den Hochofenzementbetonen mit temperaturstabilen Gesteinskörnungen (Basalt bzw. Hüttensand + Hochofenschlacke) i. d. R. um 10 % bis 15 % reduziert (Bild 4).

Wärmeleitfähigkeit der Betone

Neben den Restfestigkeiten wurde als weitere wichtige Materialeigenschaft auch die Wärmeleitfähigkeit an den verschiedenen Betonen bestimmt. Wie nicht anders zu erwarten, haben die Gesteinskörnungen allein durch ihren hohen Anteil im Beton den größten Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit. Bild 5 veranschaulicht beispielhaft, dass Betone mit der Gesteinskörnungskombination Hüttensand und Hochofenschlacke signifikant kleinere Wärmeleitfähigkeiten aufwiesen als Betone mit natürlichen Gesteinskörnungen. Wurde jedoch die feine natürliche Gesteinskörnung durch Hüttensand ausgetauscht, konnte die Wärmeleitfähigkeit für alle Betone deutlich gesenkt werden.

Die Wärmeleitfähigkeit der Betone wurde, wenn auch in einem deutlich geringeren Ausmaß, ebenso durch die Zementart beeinflusst. Bild 5 zeigt, dass bei Verwendung

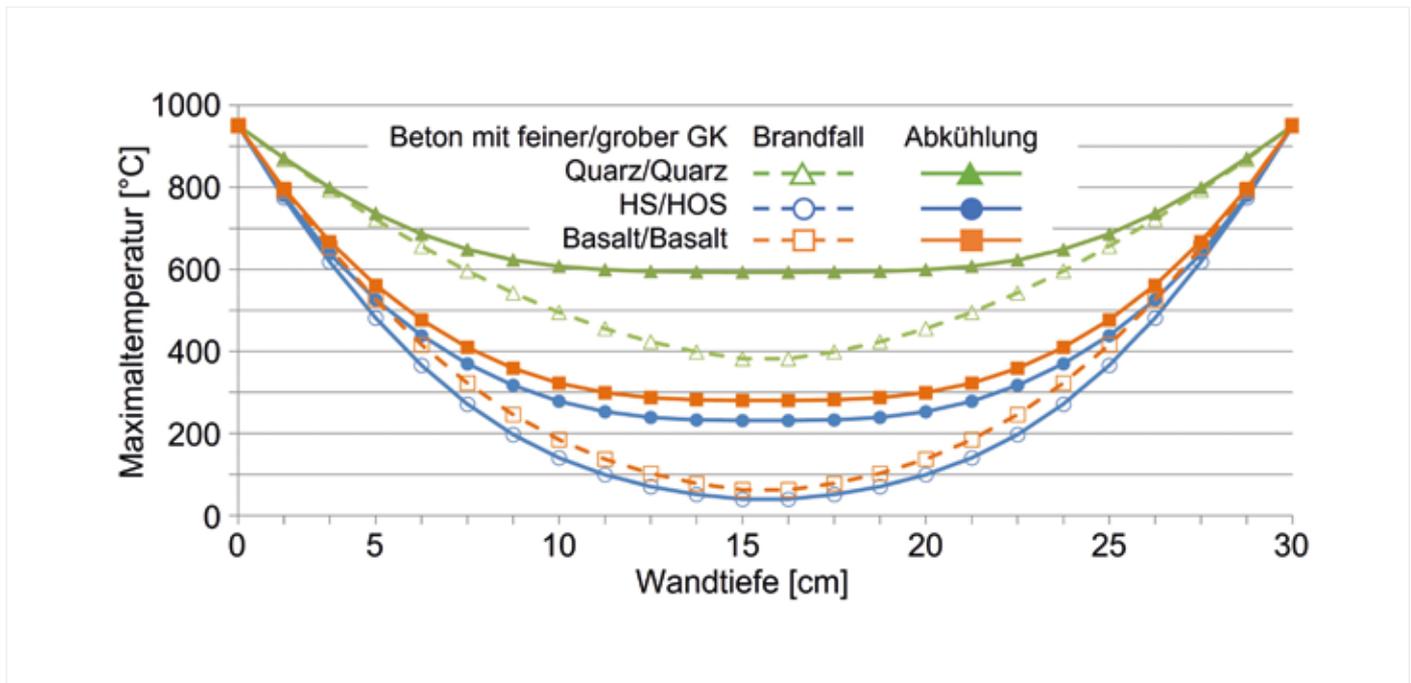


Bild 6: Maximaltemperaturen der Modellwände bei der Brandbeanspruchung und während der Abkühlphase

von hüttensandhaltigem Zement die Wärmeleitfähigkeit der Betone mit gleicher Gesteinskörnung im Regelfall etwas niedriger lag als bei der Verwendung von Portlandzement.

Temperaturfelder einer Modellwand

Für fiktive 30 cm dicke Modellwände, für deren Betone verschiedene Gesteinskörnungen angenommen wurden, wurden orts aufgelöst unter vereinfachenden Annahmen die maximal zu erwartenden Temperaturen sowohl bei einer Brandbeanspruchung als auch während der anschließenden Abkühlung modelliert (Bild 6). Auf eine Differenzierung hinsichtlich der verwendeten Zementart im Beton wurde verzichtet, da, wie zuvor beschrieben, deren Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit vergleichsweise gering war. Für die Modellierung wurde eine geschlossene Temperaturkurve zu Grunde ge-

legt, bei der die Temperaturbeanspruchung entsprechend der Einheits-Temperaturzeitkurve über 60 min auf ca. 905 °C ansteigt. Anschließend kühlt die Wand über einen Zeitraum von 90 min konstant auf Raumtemperatur (20 °C) ab. Der Abkühlvorgang orientierte sich dabei an Abkühlungsraten, die in der ZTV-ING bzw. in der Richtlinie „Anforderungen des Brand- und Katastrophenschutzes an den Bau und den Betrieb von Eisenbahntunneln“ des Eisenbahn-Bundesamtes für Tunnelbrände verwendet werden [12].

Die Temperatur in der Modellwand, die das industrielle Gesteinskörnungsgemisch Hüttensand und Hochofenschlacke enthielt, breitete sich auf Grund der geringeren Betonwärmeleitfähigkeit langsamer aus als in den anderen Modellwänden. Entsprechend wurden sowohl während der Brandbeanspruchung als auch während

des Abkühlvorgangs geringere Maximaltemperaturen erreicht. Bild 6 veranschaulicht, dass diese im Vergleich zu Beton mit Basalt um ca. 50 °C und im Vergleich zu Beton mit quarzitischer Gesteinskörnung um ca. 300 °C (Brandbeanspruchung) bzw. fast 400 °C (Abkühlphase) niedriger waren. Ferner war der Wandquerschnitt, der höheren Temperaturen ausgesetzt war, deutlich reduziert. Zusammenfassend kann also festgestellt werden, dass die potenziell betonschädigende Temperaturbelastung bei Verwendung von Hüttensand und Hochofenschlacke als Gesteinskörnung deutlich verringert wird.

Tragfähigkeiten der Betone der Modellwand

Mit den jeweiligen gemessenen Heiß- bzw. Restdruckfestigkeiten der Betone und den rechnerisch ermittelten Maximaltemperaturen in den Modellwänden wurden die

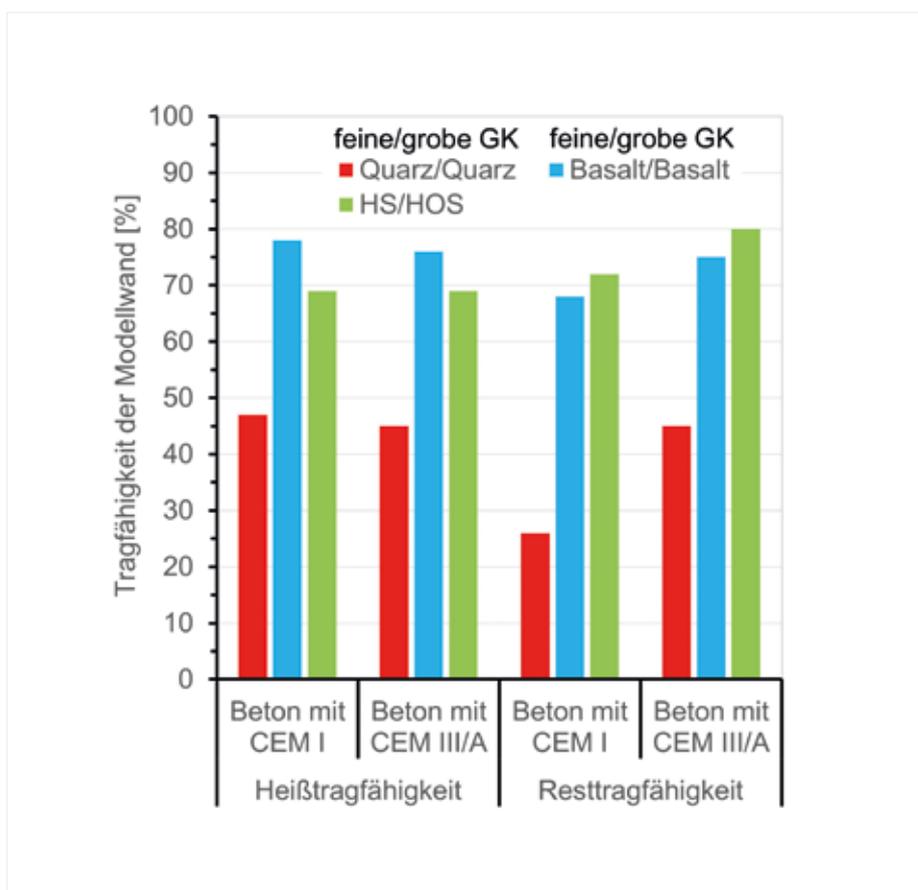


Bild 7: Heiß- und Resttragfähigkeiten der 30 cm dicken Modellwände

jeweiligen Heiß- bzw. Resttragfähigkeiten des Bauteils berechnet (Bild 7). Die Resttragfähigkeit der Modellwände mit Hochofenzementbeton war demnach generell höher als die der Wände mit Portlandzementbeton, da, wie zuvor beschrieben, die Restfestigkeit der Betone mit zunehmenden Hütten sandgehalt des Zements anstieg. Alle Modellwände, deren Beton mit Hütten sand und Hochofenstück schlacke als Gesteinskörnung hergestellt wurde, hatten unabhängig von der verwendeten Zementart hohe Heiß- und Resttragfähigkeiten. Mit Werten von jeweils 70 % bis 80 % waren sie vergleichbar zu denen der Modellwände aus Beton mit Basalt. Nur wenn Beton mit quarzitischer Gesteinskörnung verwendet wurde, sank, wie nicht anders zu erwarten, die Heißtrag-

fähigkeit auf unter 50 % und die Resttragfähigkeit – abhängig von der verwendeten Zementart – auf Werte von 25 % bzw. 45 %.

NORMUNG

Die Fragestellung (3) zielte auf eine Ergänzung des geltenden Regelwerks ab. Den für die Brandbemessung zuständigen Gremien sollen auf der Grundlage der vorliegenden Versuchsergebnisse verschiedene Vorschläge für die Überarbeitung des Eurocodes 2 (DIN EN 1994-1-2) unterbreitet werden.

In Bezug auf die Heißbemessung von Beton könnten die bisher unberücksichtigten industriellen Gesteinskörnungen Hütten sand und Hochofenstück schlacke quarzitischer Gesteinskörnung gleich-

gestellt werden. Möglicherweise ist eine Einstufung mit relativen Heißdruckfestigkeiten zwischen dem jeweiligen Wert von Kalksteinbetonen und von Quarzbeton denkbar. In Bezug auf die wärmetechnischen Kennwerte sowie die thermische Ausdehnung könnten normativ die Verläufe für „günstige Eigenschaften“ verwendet werden. Hiermit würde erreicht, dass eine normative Heißbemessung von Betonen mit ungemahlenem Hütten sand und Hochofenstück schlacke als industrieller Gesteinskörnung möglich wird.

In Bezug auf die Bemessung der Bauteiltragfähigkeit im abgekühlten Zustand nach einem Brandereignis wird empfohlen, Betone mit Hütten sand und Hochofenstück schlacke als Gesteinskörnung mit den Normkurven nach DIN EN 1994-1-2 zu bewerten. Dies sollte verbunden werden mit dem Hinweis, dass die Verwendung hütten sandhaltiger Zemente zu erhöhten Tragfähigkeiten führt und bei rezeptspezifischem Nachweis auch Restfestigkeiten oberhalb der Normkurven angesetzt werden könnten. Dieser Aspekt ist vor allem für Infrastrukturbauwerke, wie Brücken und Tunnel, interessant, bei denen sogenannte „geschlossene Brandkurven“ bis zur vollständigen Wiederabkühlung angewendet werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Schwerpunkt des Forschungsvorhabens war, neue Erkenntnisse zu den Einflüssen hütten sandhaltiger Zemente sowie der industriellen Gesteinskörnungen Hütten sand (ungemahlen) und Hochofenstück schlacke auf die zyklische Temperaturstabilität von Beton zu gewinnen. Die statistische Auswertung der Ergebnisse von

mehr als 1.800 Datensätzen zeigt, dass die beiden Gesteinskörnungen eine hohe Temperaturstabilität aufweisen, die vergleichbar zu der von Basalt ist. Sie bieten damit Vorteile für zyklisch hochtemperaturbeanspruchte Betonbauteile, die heute oftmals in der Praxis vorzeitig Schäden aufweisen. Auch wirkt sich generell die Verwendung von hüttensandhaltigen Zementen vorteilhaft auf die Hochtemperaturbeständigkeit von Beton aus.

Die Wärmeleitfähigkeit von Beton wird durch die Verwendung von Hüttensand und Hochofenschlacke als Gesteinskörnung und im geringeren Maße durch die Verwendung von hüttensandhaltigen Zementen reduziert. Entsprechend sinken die zu erwartenden

Maximaltemperaturen im Bauteil während und nach einer Temperatureinwirkung. Das verringert sowohl die absolute Temperaturbeanspruchung als auch die Größe des temperaturbeanspruchten Bauteilquerschnitts. In Kombination mit der hohen Temperaturstabilität der Betone führt dies zu hohen Heiß- und Resttragfähigkeiten der Bauteile aus Beton mit Hüttensand und Hochofenschlacke als Gesteinskörnung und/oder mit hüttensandhaltigen Zementen.

DANK

Das IGF-Vorhaben Nr. 20318 N der Forschungsvereinigung FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V. wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesminis-

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

LITERATUR

- [1] Nekrassow, K. D.: Hitzebeständiger Beton. Bauverlag, Wiesbaden, Berlin 1961
- [2] Lang, E.: Feuerbeton. In: Schriftenreihe Spezialbeton, Heft 4, Verlag Bau+Technik, Düsseldorf 2001
- [3] Schneider, U.: Verhalten von Beton bei hohen Temperaturen. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Beuth-Verlag, Berlin 1982, Heft 337
- [4] TFB: Beständigkeit von Betonen bei höheren Temperaturen. Cementbulletin 47 (1979), Nr. 23
- [5] Timms, A.G.: Noted concrete consultant evaluates blast furnace slag as concrete aggregate. National Slag Association MF 193-8, Reprint from Modern Concrete, October and November 1963
- [6] Gelfand, J.; Vinkeloe, R.; Witte, G.: Die neue Kokerei in Duisburg-Huckingen. Beton-Informationen 13 (1983), Nr. 5, S. 55–63
- [7] Harders, F.; Kienow, S.: Feuerfestkunde. Herstellung, Eigenschaften und Verwendung feuerfester Baustoffe. Springer Verlag, 1960
- [8] Schneider, U.: Verhalten von Beton bei hohen Temperaturen. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Beuth-Verlag, Berlin 1982, Heft 337
- [9] Seeberger, J.; Kropp, J.; Hilsdorf, H. K.: Festigkeitsverhalten und Strukturveränderungen von Beton bei Temperaturbeanspruchung bis 250 °C. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Beuth-Verlag, Berlin 1985, Heft 360
- [10] Verwendung von Eisenhüttenschlacken zur Steigerung des Hochtemperaturwiderstands zementgebundener Bauprodukte, Schlussbericht zum IGF-Vorhaben Nr. 20318 N, Duisburg 2021
- [11] Anders, S.: Residual strengths of concretes with quarzitic, limestone and slag sand constituents after cyclic high-temperature exposure. Proceedings of the International Conference on Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting, Leipzig, 5.–7. October 2015
- [12] Eisenbahn-Bundesamt: Richtlinie Anforderungen des Brand- und Katastrophenschutzes an den Bau und den Betrieb von Eisenbahntunneln, Stand: 01.07.2008

Find us on social media



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