

Report.

Wissenschaftsprojekte des FEhS-Instituts 2023

ISSN 2701-6684 (print) | 2701-6706 (online) | 30. Jahrgang

- 3** Auslaugverhalten von Fluorid aus Elektroofenschlacken und sekundärmetallurgischen Schlacken
> Dr. rer. nat. A. Sokol
- 11** Ertragsergebnisse aus dem Gefäßversuch des Projekts Sludge2P – Energieautarke Phosphatrückgewinnung aus Klärschlamm
> Dr. sc. agr. H.-P. König; Dr. rer. nat. L. Gronen
- 17** Projekt KONDEOS – Konditionierung von Elektroofenschlacke zur Erzeugung eines EBV-konformen Produkts
> D. Algermissen, M. Sc.; D. Ebert, M. Sc.; Dr.-Ing. M. Foppe; Dr. rer. nat. M. Cancarevic; M. Kassenbrock, M. Sc.; Dipl.-Oec. H.-J. Rauen; Dipl.-Ing. H. Tabani; Professor Dr.-Ing. R. Deike; M. Großarth, M. Sc.; J. Kuschewski, M. Sc.
- 24** Produktion und Nutzung von Eisenhütten-schlacken in Deutschland im Jahr 2022
> Dr.-Ing. Th. Merkel
- 25** Die Verwendung von Stahlwerksschlacken als industrielle Gesteinskörnung im Beton
> Dr.-Ing. V. Feldrappe; Dr.-Ing. A. Ehrenberg

AUSLAUGVERHALTEN VON FLUORID AUS ELEKTROOFENSCHLACKEN UND SEKUNDÄRMETALLURGISCHEN SCHLACKEN

Dr. rer. nat. A. Sokol

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

EINLEITUNG

Flussspat ist während der Stahlerzeugung ein sehr wirksames Flussmittel, auf das insbesondere in der Sekundärmetallurgie nicht vollständig verzichtet werden kann. Sekundärmetallurgische Schlacken (SEKS) können folglich eine erhöhte Fluoridauslaugung aufweisen, was ihren Einsatz – zusätzlich zu den technischen Einschränkungen aufgrund der Neigung zum Zerfall – noch deutlich erschwert. Durch interne Stoffkreisläufe und/oder externe Einsatzstoffe kann Fluorid auch in den Elektrolichtbogenofenprozess eingebracht werden. Dabei werden Sekundärrohstoffe wie Filterstaub, Separationseisen oder sekundärmetallurgische Schlacken, die Flussspat enthalten können, in erheblichem Maße auch wieder im Elektrolichtbogenofen eingesetzt. Zusätzlich kann auch Stahlschrott für einen erheblichen Fluorideintrag verantwortlich sein [1]. Sowohl sekundärmetallurgische Schlacken als auch Elektroofenschlacken können demnach erhöhte Fluoridkonzentrationen im Eluat aufweisen, die aus umweltrelevanter Sicht ihre Verwendung erschweren. Da über das Verhalten von Fluorid in Bezug auf Stahl-

werksschlacken in der Literatur insgesamt nur wenig bekannt ist, wurde vom FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e. V. bereits im Zeitraum vom 01. Januar 2015 bis 31. Dezember 2017 ein AiF-Forschungsvorhaben (AiF-Forschungsvorhaben Nr. 18523 [2, 3]) bearbeitet. Durch die zahlreichen Untersuchungen konnte der Kenntnisstand hinsichtlich des Auslaugverhaltens deutlich erweitert werden. Es wurden jedoch auch neue Fragen aufgeworfen. Auf Basis der Erkenntnisse aus dem Vorprojekt wurde daher im Jahr 2020 ein weiteres Projekt ins Leben gerufen [4]. Ein wesentliches Ziel des hier vorgestellten Forschungsvorhabens war es, den Kenntnisstand über das Verhalten von Fluorid in sekundärmetallurgischen Schlacken zu erweitern und auf Elektroofenschlacken auszuweiten, um realistische Aussagen zum Umweltverhalten beider Schlackenarten machen zu können. Darüber hinaus sollten wirtschaftlich sinnvolle Maßnahmen zur Reduzierung der Fluoridauslaugbarkeit aufgezeigt werden.

Für die Durchführung wurden sowohl sechs Rückstellproben aus dem Vorprojekt (sekundärmetal-

lurgische Schlacken) als auch neue Schlacken untersucht. Insgesamt wurden drei neue sekundärmetallurgische sowie fünf Elektroofenschlacken hinzugezogen. Elektroofenschlacken weisen oftmals – trotz erhöhter Konzentrationen im Eluat – sehr niedrige Fluoridgehalte auf. Diese sind oft zu niedrig, um mittels üblicher Analysemethoden (z.B. Elektronenstrahlmikroanalyse) sichtbar und nachvollziehbar zu machen, in welchen Mineralphasen das Fluor vorliegt. Aus diesem Grund wurde in einem Elektrostahlwerk unter großem Aufwand eine fluoridreiche Elektroofenschlacke hergestellt, indem einer Charge beim Abstich der flüssigen Schlacke gezielt Flussspat zugesetzt wurde (Bild 1).

Die Proben wurden intensiv hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, der Mineralogie und des Auslaugverhaltens untersucht. Für die Untersuchungen der mineralogischen Zusammensetzung kamen sowohl die Röntgendiffraktometrie (XRD inklusive Rietveld-Verfeinerung) als auch die Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) zum Einsatz. In Schmelzversuchen im Labormaßstab wur-



Bild 1: Betriebsversuche zur Schlackenconditionierung; a: Säcke mit Flussspat, b: Abstich der Schlackenschmelze, c: Abgießen der Schlacke ins Beet, d: leerer Schlackenkübel, e: Beprobung der Beetprobe, f: Beprobung des schnell erstarrten Kübelrands

den metallurgische Maßnahmen erprobt, die zum Ziel hatten, die Auswirkungen der Al_2O_3 - bzw. SiO_2 -Zugabe auf die Veränderung der Mineralogie in den Schlacken und die anschließende Fluoridauslaugung zu untersuchen.

MINERALISCHE BINDUNG VON FLUOR IN STAHLWERKSSCHLACKEN

Die röntgenografisch detektierten Hauptmineralphasen der hier untersuchten SEKS sind Dicalciumsilikat (Ca_2SiO_4), Bredigit ($\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$) und Tricalciumsilikat (Ca_3SiO_6). Eine weitere für sekundärmetallurgische Schlacken typische Mineralphase ist Mayenit ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$). Teilweise wurden auch Flussspat (CaF_2) sowie Cuspidin ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$) als fluorführende Phasen identifiziert. Vereinzelt treten Jasmundit ($\text{Ca}_{11}(\text{SiO}_4)_4\text{O}_2\text{S}$) und Tricalciumsilikat (Ca_3SiO_6) auf.

Die mineralischen Hauptphasen der untersuchten Elektroofenschlacken sind Wüstite ($(\text{Fe,Mn,Mg})\text{O}$) und Kalksilikate. Als Kalksilikate werden calciumreiche Silikate aus der Olivin-Gruppe mit der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{Ca,Mg,Fe,Mn})\text{SiO}_4$ bezeichnet. Zu dieser Gruppe zählen unter anderem Phasen wie Larnit ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$), Kirschsteinit (CaFeSiO_4), Bredigit ($\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$), Monticellit (CaMgSiO_4) oder Calcio-Olivin ($\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$). Die Probe, die im Werk mit

Flussspat angereichert wurde, enthält 3,2 M.-% Flussspat (CaF_2), was möglicherweise auf eine nicht vollständige Auflösung des zugesetzten Flussspats hindeutet. In dieser Probe hat sich auch Cuspidin ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$) gebildet. Ansonsten sind keine weiteren fluorführenden Mineralphasen detektiert worden.

Im Rahmen der ESMA-Untersuchungen wurden Rückstreuелеktronenbilder (BSE) und flächenhafte Elementverteilungsbilder (Flächenscans) erstellt, um sichtbar zu machen, mit welchen Elementen Fluor vergesellschaftet ist und um Mineralphasen zu identifizieren, in denen Fluor enthalten ist. Einzelne Mineralphasen wurden zudem quantitativ mit Hilfe der wellenlängendispersiven Röntgenmikroanalyse (WDX) auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht.

Grundsätzlich wurden mit der Mikrosonde alle Mineralphasen identifiziert, die auch röntgenografisch detektiert wurden. Wüstite sind im Rückstreuелеktronenbild als hell reflektierende rundliche oder verzweigte Flächen zu erkennen (Bild 2). Der Spinell ist an seinen isometrischen, dreieckigen oder oktaedrischen, Schnittflächen zu erkennen und ist zoniert (Bild 2). Seine Zusammensetzung variiert, ist aber bei allen Proben an den deutlichen Signalen für

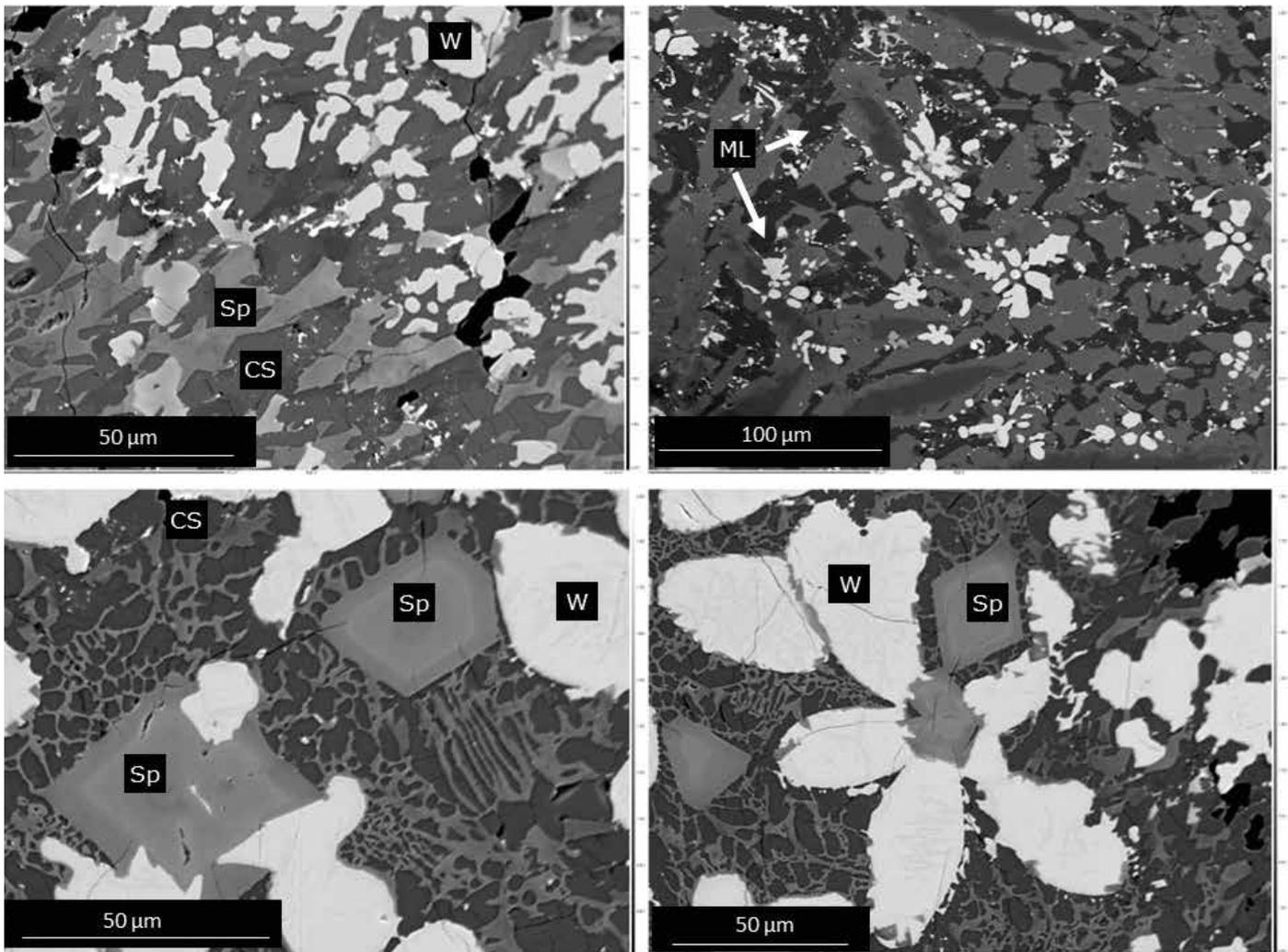


Bild 2: Rückstreuelektronenbilder (BSE) der Elektroofenschlacken, W = Wüstit, Sp = Spinell, CS = Calciumsilikat, ML = Melilith

Chrom zu erkennen. Die Zonierung macht sich durch Ränder bemerkbar, die reicher an Aluminium und Magnesium sind. Eisenärmere Phasen, wie Olivin und Melilith, erscheinen dunkel im BSE-Bild.

Durch Punktanalysen (WDX) der Mineralphasen wurden die Gehalte einzelner Parameter gemessen. Die Auswertung der Ergebnisse zeigt, dass fluorführende Mineralphasen in den untersuchten sekundärmetallurgischen Schlacken Flussspat, Cuspidin, Fluor-Mayenit sowie Dicalciumsilikat sind, was sich mit den Ergebnissen aus dem Vorprojekt deckt.

In Bild 3 sind die Fluorgehalte in einzelnen Mineralphasen der untersuchten Elektroofenschlacken grafisch dargestellt. Es ist erkennbar, dass Fluor auf viele verschiedene Mineralphasen verteilt ist. Bei einigen Proben ist es mit Aluminium in aluminiumfüh-

renden Mineralphasen (Brownmillerit, Melilith) vergesellschaftet, bei anderen Proben ist es das Calciumsilikat, das die höchsten Fluorgehalte enthält. Bemerkenswert sind die zum Teil signifikanten Gehalte von Fluor in den Spinellen der Elektroofenschlacken. Aus der Literatur ist bekannt, dass Fluor aufgrund seines Ionenradius (1.33 \AA), der etwas kleiner ist als der von Sauerstoff O^{2-} (1.40 \AA), den Sauerstoff in verschiedenen Mineralphasen ersetzen kann [5]. In natürlichen Gesteinen wird Fluor in Glimmern, Olivinen, Pyroxenen, Amphibolen sowie Apatiten gemessen [6, 7]. Doch auch in Spinell und Magnetit wurde Fluor detektiert [6].

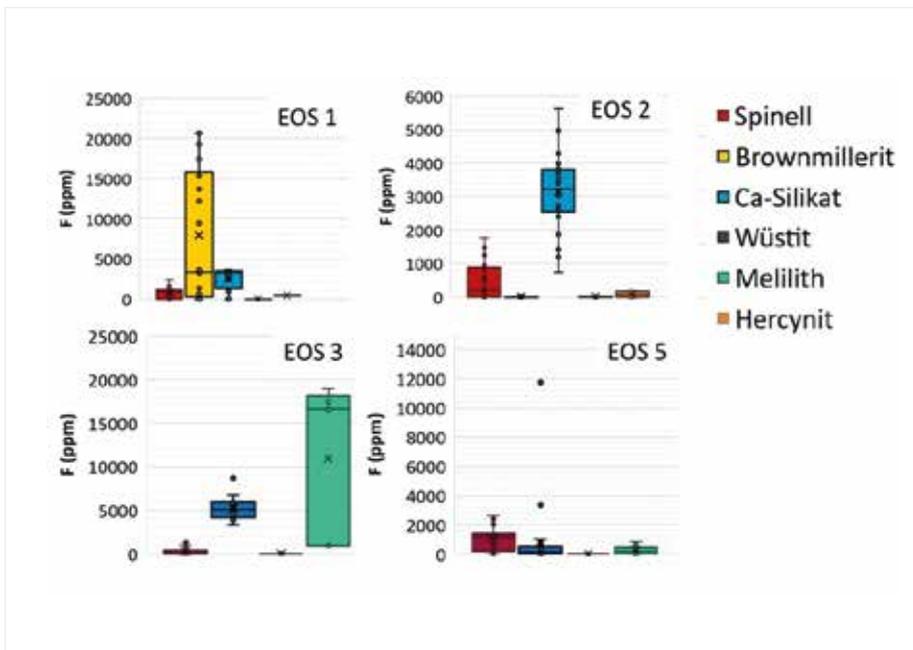


Bild 3: Fluorgehalte in einzelnen Mineralphasen der untersuchten Elektroofenschlacken

AUSLAUGVERHALTEN VON FLUOR IN ABHÄNGIGKEIT VON FESTSTOFFGEHALT UND MINERALOGIE

Die Fluoridfeststoffgehalte der hier untersuchten Proben zeigen ein recht weites Spektrum. Bei den sekundärmetallurgischen Schlacken variieren die Feststoffgehalte zwischen 1,98 M.-% und 3,38 M.-%, bei den Elektroofenschlacken zwischen 0,02 M.-% und 1,62 M.-%. Der hohe Wert von 1,62 M.-% kommt normalerweise in EOS nicht vor. Wie oben bereits beschrieben, wurde bei der Probe in einem Stahlwerk bewusst Flussspat hinzugegeben, um eine EOS mit hohen Fluorgehalten zu erzeugen. Wie in Bild 4 dargestellt, sind die auf die Fluoridfeststoffgehalte bezogenen prozentualen Auslaugraten im Schüttelverfahren 2:1 (gemäß DIN 19529 [8]) insgesamt recht klein (max. 0,38 % bei SEKS und max. 1,3 % bei EOS, Bild 4). Sekundärmetallurgische Schlacken neigen zum Zerfall, wobei meist nicht die gesamte Schlackenmenge zerfällt, sodass fein zerfallene neben groben, nicht zerfallenen Kornfraktionen vorliegen können. Um mögliche Unterschiede hinsichtlich der Fluoridgehalte zwischen den zerfallenen und nicht zerfallenen Schlackenanteilen zu erkennen, wurden diese Fraktionen getrennt untersucht und sind in Bild 4 kenntlich gemacht (SEKS fein = zerfallener Anteil, 0/1 mm; SEKS grob = nicht zerfallener Anteil). Bei den Elektroofenschlacken wurde die feine Körnung für die Elutionsversuche allein durch mechanische Zerkleinerung erzeugt. Die Feststoffgehalte beziehen sich auf die Durchschnittsprobe.

Da das Auslaugverhalten bekannterweise durch die Mineralogie gesteuert wird, sind generell keine Korrelationen zwischen Feststoffgehalt und Konzentration zu erwarten. Je nachdem in welcher Mineralphase Fluor gebunden vorliegt, wird es je nach Löslichkeitsverhalten der Mineralphase besser oder schlechter freigesetzt. Bei den untersuchten Elektroofenschlacken erkennt man in den Eluat, je nachdem welche Mineralphase als Wirtsphase für Fluor fundiert, einen linearen Zusammenhang zwischen Aluminium und Fluor bzw. Calcium und Fluor. Bei der Probe EOS 1 beispielsweise ist es Brownmillerit, der die höchsten Fluorgehalte aufweist (bis ca. 2,2 M.-%, Bild 3). Brownmillerit ist eine aluminiumführende Phase, weshalb ein gleichzeitiger Anstieg der Konzentrationen von Fluor und Aluminium zu beobachten ist (Bild 5). Bei der Probe EOS 2 ist es Calciumsilikat, das die höchsten Fluorgehalte aufweist (bis ca. 0,6 M.-%, Bild 3). Dementsprechend ist während der Elution eine positive Korrelation zwischen Ca und F zu erkennen (Bild 5).

Auch Vorgänge im Eluat selbst können die tatsächlich gemessenen Konzentrationen beeinflussen. Bei den vorliegenden Untersuchungsergebnissen sowie bereits im Vorprojekt wurde beispielsweise eine Abhängigkeit zwischen den Konzentrationen von Aluminium und Fluorid beobachtet. Ab einer Aluminiumkonzentration im Bereich oberhalb von 300 mg/l werden stets nur noch kleine Fluorkonzentrationen gemessen.

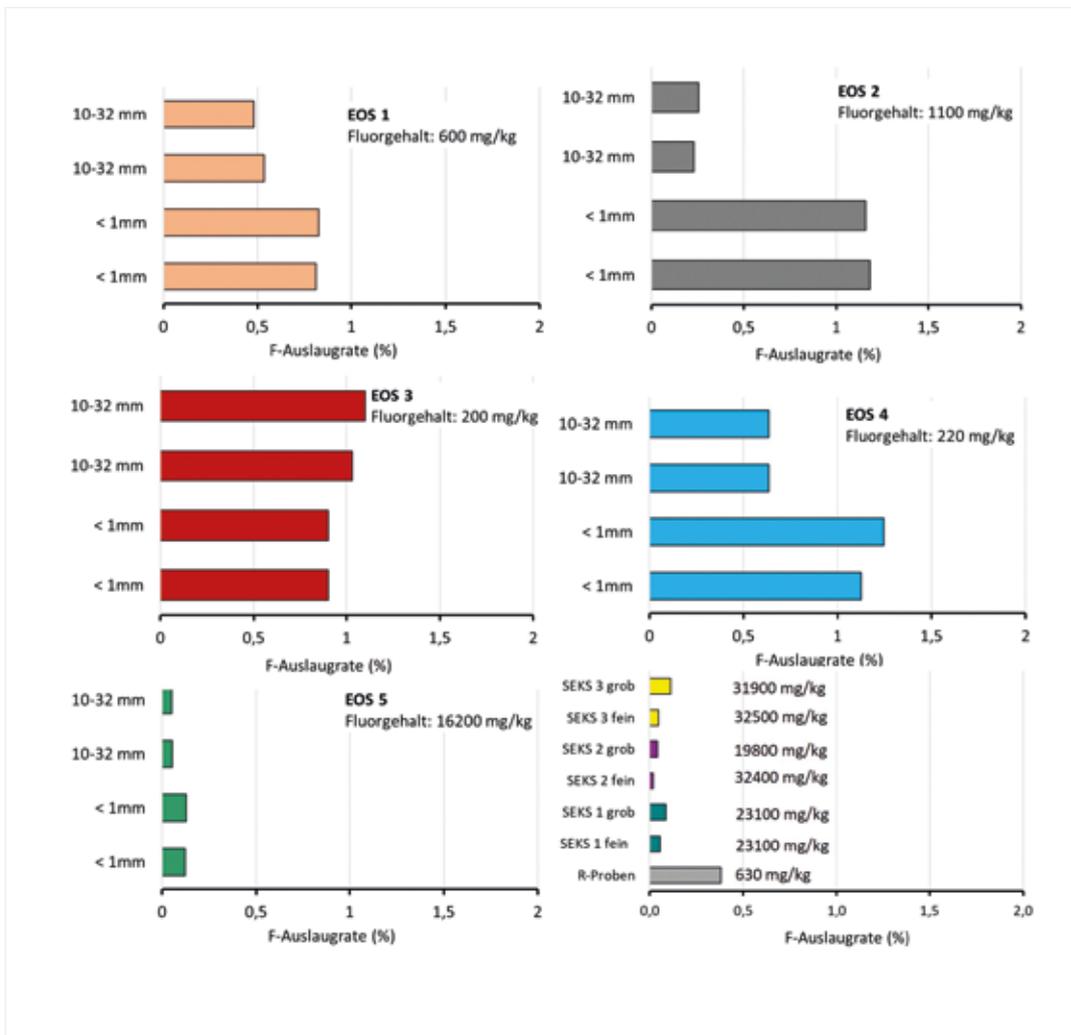


Bild 4: Prozentuale Fluorauslaugraten für die untersuchten Elektrooefenschlacken und sekundärmetallurgische Schlacken im Schüttelverfahren 2:1 in verschiedenen Körnungen (R-Proben = Rückstellproben aus Vorprojekt, SEKS fein = 0/1 mm, SEKS grob = 5/32 mm). Eingetragen sind auch die Feststoffgehalte für Fluor in mg/kg

sen (Bild 6). Eine plausible Erklärung für diesen Zusammenhang könnten Ausfällungsreaktionen im Eluat liefern. Je nach SiO_2 - bzw. Al_2O_3 -Gehalt der Proben kann es im Eluat zur Ausfällung von verschiedenen Hydratationsprodukten wie Calciumsilikathydrat (C-S-H-Gel), Calciumaluminiumhydrat (C-A-H-Phase) und Calciumaluminiumsilikathydrat (C-A-S-H-Gel) kommen [9]. Diese Hydratphasen sind in der Lage, das Fluorid aus der Lösung durch Mitfällung zu immobilisieren. Dabei ist die Immobilisierungskapazität der C-A-H-Phasen im Vergleich zu den anderen beiden Hydratphasen am größten [10]. In Filterrückständen wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens auch tatsächlich Hydratphasen wie Katoit, Stränglingit oder Hydrocalumite detektiert. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Phasen auch Fluor aus der Lösung entfernen.

MASSNAHMEN ZUR FLUORIDIMMOBILISIERUNG

Die im Labormaßstab durchgeführten Schmelzversu-

che hatten zum Ziel, die Fluorid auslaugbarkeit dauerhaft zu reduzieren, um eine umweltfreundliche Verwendung der Schlacken zu ermöglichen. Durch die Behandlung im schmelzflüssigen Zustand sollte die mineralische Bindung des Fluorids dahingehend verändert werden, dass es fest gebunden wird und nicht in umweltrelevanten Mengen auslaugen kann. Dabei wurde auf Erkenntnisse aus dem Vorprojekt [2, 3] zurückgegriffen. In dem Vorprojekt wurden Schmelzversuche im Labormaßstab mit sekundärmetallurgischen Schlacken durchgeführt. Die Versuche haben gezeigt, dass eine schnelle (100 °C/min, 50 °C/min) sowie eine moderate Abkühlung (20 °C/min) dazu führt, dass im Vergleich zur Originalprobe wesentlich mehr Fluorid ausgelaugt wird. Bei einer langsamen Abkühlung im Ofen von 5 °C/min liegt die Fluorid auslaugrate in der gleichen Größenordnung wie die der Originalprobe. Dabei war ein Zusammenhang zwischen dem Vorhandensein bzw. dem Fehlen von aluminiumführenden Mineralphasen,

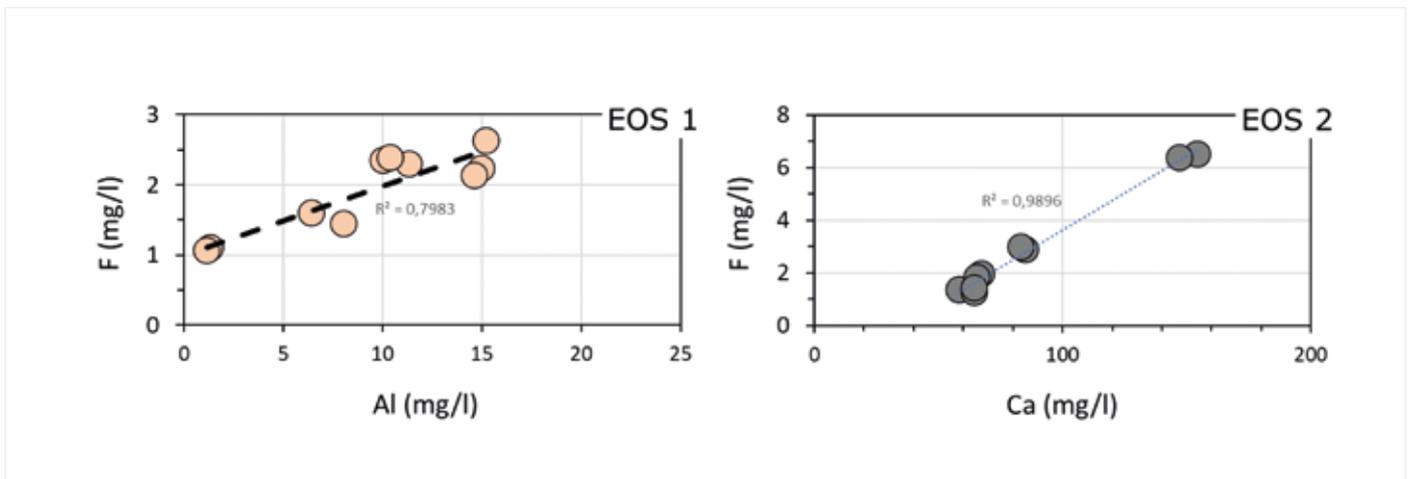


Bild 5: Gegenüberstellung der Konzentrationen von Fluor und Aluminium bzw. Calcium im Schüttelverfahren 2:1

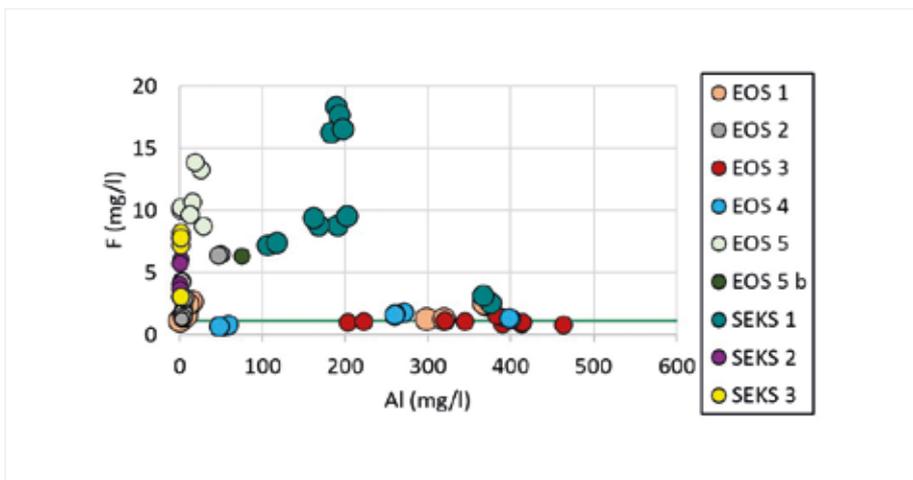


Bild 6: Zusammenhang zwischen den Konzentrationen von Aluminium und Fluorid in den Eluaten (Schüttelverfahren 2:1) der untersuchten EOS und SEKS. Dargestellt sind alle Versuche mit allen Einzelkörnungen. Die grüne Linie entspricht dem EBV-Materialwert SWS-1 [11]

insbesondere Mayenit und Fluor-Mayenit, und der Fluoridkonzentrationen im Eluat erkennbar. Durch die Zugabe von P_2O_5 konnte der Zerfall der Schlacken weitestgehend verhindert werden. Die Veränderung des Chemismus hat aber auch dazu geführt, dass selbst bei der langsamen Abkühlung von 5 °C/min die Bildung von Mayenit bzw. Fluor-Mayenit unterdrückt wurde, und die Fluoridkonzentrationen im Eluat hoch waren. Auch beim Vorhandensein von Fluorapatiten, die als stabil gelten, ist die Fluorauslaugung meist höher als in der Originalprobe. Eine deutliche Reduktion der Fluorid auslaugung konnte bei den Schmelzversuchen nicht erreicht werden. Es wurde festgestellt, dass das Vorhandensein bzw. Fehlen von leichtlöslichen Aluminiumphasen (Mayenit), die Fluoridkonzentrationen in Eluaten offenbar beeinflussen kann. Wie oben beschrieben bildet das in Lösung gelangte Aluminium im Eluat Calciumaluminiumhydratphasen, die auch Fluorid mitfällen können. Auf Basis

dieser Erkenntnisse wurde in dem Folgeprojekt durch Zugabe von Al_2O_3 überprüft, ob sich eventuell stabilere aluminiumführende Phasen bilden, die ebenfalls Fluorid inkorporieren, und ob durch die Stabilität dieser Phasen weniger Fluor freigesetzt wird. Alternativ könnte die Erhöhung der Al_2O_3 -Gehalte zu einer erhöhten Freisetzung von Aluminium führen. Im Eluat könnte die hohe Aluminiumkonzentration zur Senkung der Fluorkonzentration führen, wenn Aluminiumhydratphasen ausfallen und Fluor der Lösung entziehen.

Bei den Schmelzversuchen mit sekundärmetallurgischen Schlacken hat die Al_2O_3 -Zugabe (3 Gew.-% Tonerde) erwartungsgemäß zu einer Veränderung der Mineralogie geführt. Bei einer Probe (SEKS 2), die bereits im Originalzustand recht hohe Al_2O_3 -Gehalte (ca. 16 M.-%) aufweist, wurde beobachtet, dass durch die Behandlung die Aluminiumkonzentrationen im Eluat leicht zunehmen (von 338 mg/l auf 487 mg/l) und die

		SEKS 1		SEKS 2	
		Referenz	+ Al ₂ O ₃	Referenz	+ Al ₂ O ₃
Schüttelverfahren 2:1					
Al ₂ O ₃	M.-%	4,04	8,29	16,1	21,7
F	M.-%	3,1	3,35	2,7	2,7
Al	mg/l	177	299	328	487
F	mg/l	2,11	15,3	4,5	0,5

Tabelle 1: Feststoffgehalte und Eluatkonzentrationen ausgewählter Parameter in den Versuchsschlacken SEKS 1 und SEKS 2 im Originalzustand (Referenz) sowie nach Behandlung im schmelzflüssigen Zustand durch Zugabe von 3 Gew.-% Tonerde (+Al₂O₃)

Fluorkonzentrationen (von 9,0 mg/l auf 0,5 mg/l) deutlich abnehmen (Tabelle 1). Die Verringerung der Fluorkonzentration könnte damit erklärt werden, dass sich mineralogisch in der behandelten Probe neben Cuspidin auch Flussspat (CaF₂) gebildet hat und daher weniger Fluor in Calciumsilikate eingebaut werden konnte. Einigen Studien zufolge ist Flussspat deutlich weniger löslich als fluorführende Calciumsilikate [12]. Ein weiterer Grund könnten die höheren Aluminiumkonzentrationen im Eluat sein, die zu Ausfällung von Aluminiumhydratphasen führen.

Bei einer weiteren Probe (SEKS 1) wurden im Originalzustand deutlich geringere Al₂O₃-Gehalte (ca. 4 M.-%) gemessen. Die Zugabe von Al₂O₃ hat ebenfalls zur Veränderung der Mineralogie geführt. Im Eluat hat sich die Aluminiumkonzentration nur geringfügig erhöht (von 55 mg/l auf 77 mg/l). Die Fluorkonzentration ist aber stark gestiegen (von 3,19 mg/l auf 15 mg/l). Dieses Ergebnis ist schwer nachvollzuziehen, da sich in der behandelten Probe Cuspidin in signifikanten Mengen gebildet hat. Cuspidin ist fluorführend und gilt als weniger löslich als beispielsweise Flussspat [13]. Die

Aluminiumkonzentration sind in diesem Fall zu niedrig, um die Ausfällung von Aluminiumhydratphasen zu ermöglichen.

Bei den Schmelzversuchen mit der Elektroofenschlacke hat die Al₂O₃-Zugabe zu Bildung größerer Mengen von Spinell geführt. Auch wenn die mineralogischen Untersuchungen ergeben haben, dass Spinell Fluor einbauen kann, wurde in diesem Fall keine Reduzierung der Fluorfreisetzung erreicht. Durch Zugabe von SiO₂ hat sich die Konzentration für Fluor im Eluat jedoch deutlich reduziert. Ein wahrscheinlicher Grund hierfür ist, dass in der mit SiO₂ behandelten Probe der Larnit vollständig durch Kirschsteinit ersetzt wurde. Wie man bereits in früheren Versuchen festgestellt hat [14], verhält sich Kirschsteinit stabiler gegenüber einem Wasserangriff, sodass insgesamt weniger Fluor freigesetzt wird.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Ein wesentliches Ziel des Forschungsvorhabens war es zunächst, auf Basis der Erkenntnisse aus dem Vorprojekt [2, 3] den Kenntnisstand über das Verhalten von Fluorid in sekundärmetallurgi-

schen Schlacken und Elektroofenschlacken zu erweitern und Mechanismen, die zur Freisetzung von Fluor führen, zu erkennen. Darüber hinaus sollten wirtschaftlich sinnvolle Maßnahmen zur Reduzierung der Fluoridauslaugbarkeit aufgezeigt werden.

Die durchgeführten Untersuchungen haben zu einer Reihe neuer Erkenntnisse geführt. Insbesondere hinsichtlich des Verhaltens von Fluor in Elektroofenschlacken, der mineralischen Bildung, den Wechselwirkungen zwischen Chemismus und Mineralogie und der Freisetzung wurde der Kenntnisstand deutlich erweitert. Nach Auswertung der Ergebnisse aus den Schmelzversuchen im Labor kann geschlossen werden, dass aufgrund der variablen Verteilung des Parameters Fluor auf unterschiedliche Mineralphasen eine wirksame Behandlungsmethode für sekundärmetallurgische Schlacken und Elektroofenschlacken nicht angegeben werden kann. Eine Zugabe von Al₂O₃ kann bei einer Schlacke zur Reduzierung der Fluorfreisetzung führen, bei einer anderen Schlacke kann diese Behandlung das Gegenteil bewirken. Auch die Behandlung der Schlacken durch SiO₂-Zugabe kann eine

Reduzierung der Fluorfreisetzung bewirken, vermutlich aber nur in Schlacken, bei denen Calciumsilikat eine Wirtsphase für Fluor bildet. Behandlungsmaßnahmen können somit nur individuell je nach Schlackenchemismus entwickelt werden. Die wirksamste und sicherste Maßnahme, Fluorauslaugung zu vermeiden, ist, den Fluoreintrag maximal zu minimieren. Wie in dem bereits oben erwähnten Forschungsvorhaben [1] wurde Stahlschrott als eine signifikante Fluorideintragsquelle ermittelt. Stahlschrott hat somit einen großen Einfluss auf die Zusammensetzung von Schlacke. Zur Vermeidung von Verunreinigungen sollte beim Schrottmanagement angesetzt werden.

DANKSAGUNG

Das IGF-Vorhaben Nr. 21091 N der Forschungsvereinigung VDEh-Gesellschaft zur Förderung der Eisenforschung mbH wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Dem Fördergeber wird an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung gedankt. <<<

LITERATUR

- [1] Sokol, A.; Mieck, B.; Leson, M.: Maßnahmen zur Erhaltung des umweltgerechten Recyclings von Feuerfestreststoffen und der nachhaltigen Nutzung von Elektrolichtbogenofenschlacken unter besonderer Berücksichtigung der Herkunft und des Verhaltens von Fluorid. Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt, gefördert unter dem Aktenzeichen 32127/01 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, 2016
- [2] Bialucha, R.; Sokol, A.: Verbesserung der Umweltverträglichkeit von sekundärmetallurgischen Schlacken in Bezug auf das Auslaugverhalten von Fluorid. Abschlussbericht zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 18523, 2018
- [3] Sokol, A.; Bialucha R.: Verbesserung der Umweltverträglichkeit von sekundärmetallurgischen Schlacken in Bezug auf das Auslaugverhalten von Fluorid. Report des FEhS-Instituts, 25 (2018) Nr. 1, S. 3–7
- [4] FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e. V.: Verbesserung der Umweltverträglichkeit von primär- und sekundärmetallurgischen Schlacken in Bezug auf das Auslaugverhalten von Fluorid. Abschlussbericht zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 21091 N, 2023
- [5] Guggino, S.: Fluorine Partitioning Between Nominally Anhydrous Minerals (Olivine, Clinopyroxene, and Plagioclase) and Silicate Melt using Secondary Ion Mass Spectrometry and Newly Synthesized Basaltic Fluorine Microanalytical Glass Standards. Dissertation Arizona State University, 2012
- [6] Hervig, R. L.; Bell, D. R.: Fluorine and hydrogen in mantle megacrysts. American Geophysical Union Fall Meeting Abstract, 2005
- [7] Hervig, R. L.; Smith, J. V.; Rivers, M. L.: Fluorine content of upper mantle minerals. EOS, Transactions of the American Geophysical Union, 69 (1988), 502
- [8] DIN 19529:2015-12: Elution von Feststoffen – Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg
- [9] Suito, H.; Inoue R.: Dissolution Behaviour and Stabilization of Fluorine in Secondary Refining Slags. ISIJ International 42 (2002) Nr. 8, S. 921–929
- [10] Nagaike, Y.; Miki, T.; Hino, M.: Prevention of Fluorine Elution from Electric Arc Furnace Reducing Slag into Water. ISIJ international 51 (2011) Nr. 3, S. 508–512
- [11] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz (BMVU): Verordnung zur Einführung einer Ersatzbaustoffverordnung, zur Neufassung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung und zur Änderung der Deponieverordnung und der Gewerbeabfallverordnung vom 9. Juli 2021. Bundesgesetzblatt (2021) Teil I Nr. 43, 16.07.2021
- [12] Miki, T.; Mino, M.; Shitogiden, K.; Samada, Y.: Protection against fluorine dissolution and pH change of seawater during steelmaking slag addition. Waste Processing and Recycling in Mineral and Metallurgical Industries V, Proceedings of the 5th International Symposium on Waste Processing and Recycling in Mineral and Metallurgical Industries, Hamilton, Canada, S. 569–583, 2004
- [13] Sokol A.; Bialucha R.: Einfluss der mineralischen Bindung von Vanadium in Elektroofenschlacken auf das Auslaugverhalten. Schlussbericht zum AiF-Forschungsvorhaben, Förderkennzeichen 15278 N: 04.2018–03.2020
- [14] Sokol, A.; Bialucha R.: Einfluss der mineralischen Bindung von Vanadium in Elektroofenschlacken auf das Auslaugverhalten. Schlussbericht zum AiF-Forschungsvorhaben, Förderkennzeichen 15278 N: 04.2018–03.2020

ERTRAGSERGEBNISSE AUS DEM GEFÄSSVERSUCH DES PROJEKTS SLUDGE2P – ENERGIEAUTARKE PHOSPHATRÜCKGEWINNUNG AUS KLÄRSCHLAMM

Dr. sc. agr. H.-P. König
Dr. rer. nat. L. Gronen
(FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.)

EINLEITUNG

Mit dem Projekt Sludge2P soll eine möglichst ganzheitliche Nutzung von Klärschlamm entwickelt und erprobt werden. Dazu werden verschiedene Prozessschritte so kombiniert, dass die benötigte Energie vollständig durch den Energiegehalt des eingesetzten getrockneten Klärschlamm gedeckt werden kann und im Idealfall zusätzlich ein Energieüberschuss für anderweitige Anwendungen erzielt wird. Das Phosphat in der durch Verbrennung erzeugten Asche soll thermochemisch so aufbereitet werden, dass es als Phosphatdüngemittel einsetzbar ist.

Zunächst wird in einer Vergasung im IPV-Verfahren (IPV – Integrierte-Pyrolyse und Verbrennung) aus dem getrockneten Klärschlamm in ein H₂-reiches Synthesegas abgetrennt. Der dabei entstehende Pyrolysekoks und das Synthesegas dienen als Energielieferanten für den nachfolgenden Prozess der Wirbelschichtverbrennung. Im zweiten Schritt des Gesamtprozesses wird die im Wirbelschichtreaktor erzeugte Klärschlammasche (KSA) thermochemisch mit Ca-Si-Trägern behandelt, um das in der KSA vor-

handene Phosphat (P) in pflanzenverfügbaren Mineralphasen zu binden [1]. In Vorversuchen hat sich gezeigt, dass vor allem mit einer Mischung aus Ca-reichen sekundärmetallurgischen Schlacken (SEKS) und reinem Branntkalk die besten Ergebnisse in Bezug auf die P-Verfügbarkeit erzielt wurden [2].

Für den hier vorgestellten Gefäßversuch zur Prüfung der P-Verfügbarkeit wurden drei Schmelzprodukte (Mischungen aus KSA, Branntkalk und SEKS) ausgewählt und mit reiner KSA, einer ungedüngten Kontrolle sowie mit Triplesuperphosphat verglichen. Die P-Düngungshöhe wurde in zwei Düngungsstufen gestaffelt (1. halber Phosphat-Bedarf und 2. voller Phosphat-Bedarf).

MATERIAL UND METHODEN

Die eigentliche integrierte Pyrolyse und Verbrennungsanlage wird durch Mitarbeitende der Universität Siegen beim Entsorgungsbetrieb Siegen durchgeführt, um dort sowohl die wesentlichen Prozessschritte messtechnisch auszuwerten als auch in Computermodellen zu modellieren [1]. Parallel dazu wurden zur Entwicklung der

optimalen Rezepturen für die Herstellung des Düngeprodukts in Voruntersuchungen im FEhS-Schmelzlabor die Ausgangsstoffe Klärschlammasche (KSA), sekundärmetallurgische Schlacke (SEKS) und Branntkalk (CaO) in verschiedenen Mischungsverhältnissen auf Wasser, Neutralammonicitrat, Zitronensäure und Ameisensäure lösliches Phosphat geprüft [2]. Anschließend wurden in einem TBRC-Konverter (top blown rotary converter) des Institutes für Nichteisenmetallurgie an der Montanuniversität Leoben Versuchsdüngemittel mit den drei vielversprechendsten Mischungen (S2P-1, bestehend aus 70 % KSA und 30 % CaO, S2P-4, bestehend aus 40 % KSA + 60 % SEKS, und S2P-5, bestehend aus 50 % KSA + 40 % SEKS + 10 % CaO) hergestellt. Der Konverter besitzt ein 40-Liter-Probengefäß, welches für die Versuche mit MgO-Feuerfestmaterial ausgestattet worden ist. Befeuert wird der TBRC-Konverter durch einen zentralen CH₄-O₂-Brenner. Von den jeweiligen Proben wurden zwei Chargen zu je 30 kg Material bei einer Temperatur von 1.450 °C in den Ofen gegeben. Jede Charge wurde für etwa 30 bis 45 Minuten

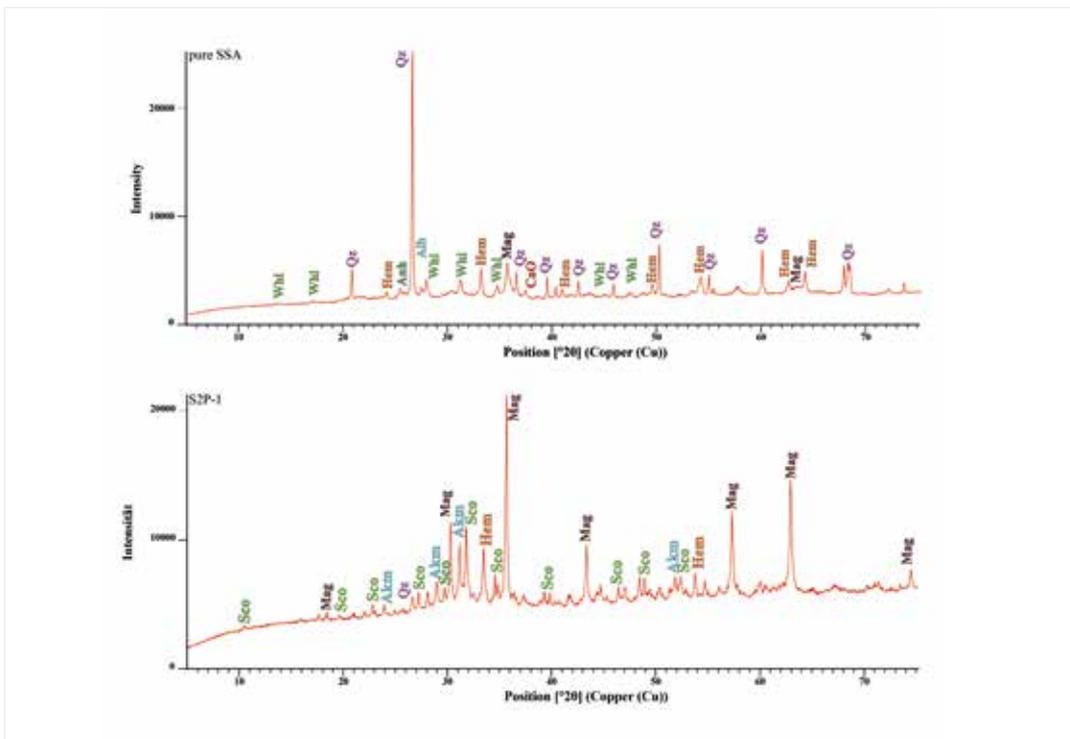


Bild 1: Mineralogische Zusammensetzung der unbehandelten KSA (oben) und dem Produkt S2P-1 TBRC

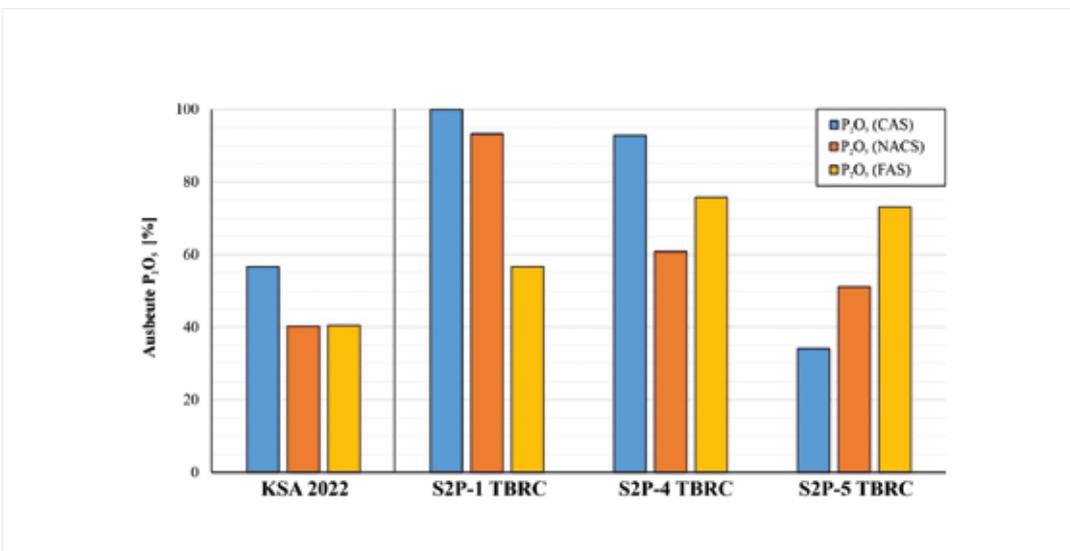


Bild 2: Extrahierbare P₂O₅-Gehalte für die Extraktionsmittel Zitronensäure (CAS), Neutralammoniumcitrat (NACS) und Ameisensäure (FAS)

im Ofen behandelt, bis sich wieder eine Temperatur von 1.450 °C einstellte und im Ofen keine Pellets mehr zu erkennen waren. Der Abstich erfolgte in ZrO₂-geschichtete Schlackenkübel.

Die schmelzflüssigen Produkte kühlten jeweils im Kübel über Nacht ab und wurden am folgenden Morgen manuell zerkleinert und repräsentative Teilmengen für weitergehende Untersuchungen sowie die Durchführung der geplanten Gefäßversuche aufbereitet.

Mit zwei Gefäßversuchen (jeweils einer mit Raps und Mais) wurde die Wirksamkeit der reinen Klärschlamm-

masche mit den drei Schmelzprodukten, einer ungedüngten Kontrolle sowie mit einer optimal mit Triplesuperphosphat (vollständig wasserlösliches Phosphat) versorgten Kontrolle verglichen. Die Düngungshöhe wurde in zwei Stufen gestaffelt (Düngungsstufe 1 entsprach dem halben Phosphatbedarf (150 mg P/Gefäß) und Düngungsstufe 2 dem vollen Phosphatbedarf (300 mg P/Gefäß)). Als Kulturen wurden für die Gefäßversuche Mais und Raps aufgrund ihrer unterschiedlichen P-Aufnahme ausgewählt [3]. Mais- und Rapssamen wurden in den Gefäßen auf einem künstlichen Bodensubstrat (HGoTECH Substrat Typ P0) ausgesät. Die Gefäße wurden in vierfacher Wiederholung angelegt.

Analyt		KSA 2022	SEKS	S2P-1 TBRC	S2P-4 TBRC	S2P-5 TBRC
				30 % CaO	60 % SEKS	40 SEKS + 10 CaO
As	mg/kg	27,4	0,6	10,0	6,8	7,6
Pb	mg/kg	373,0	2,1	85,0	64,0	71,8
B	mg/kg	140,0	38,6	41,2	42,5	44,9
Cd	mg/kg	9,9	0,1	0,7	0,5	0,6
Cr ^{VI}	mg/kg	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Cr	mg/kg	833,0	527,0	152,0	101,0	97,1
Co	mg/kg	38,1	2,5	15,7	18,1	14,6
Fe	mg/kg	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Cu	mg/kg	1.955,0	4,2	14,7	554,0	596,0
Mn	mg/kg	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Mo	mg/kg	39,1	5,3	146,0	9,4	11,2
Na	mg/kg	6.580,0	309,0	3.168,0	2.702,0	3.063,0
Ni	mg/kg	530,0	15,2	146,0	52,3	68,1
Hg	mg/kg	0,4	< 0,1	0,1	< 0,1	0,1
Tl	mg/kg	0,8	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
V	mg/kg	187,0	305,0	58,9	163,0	141,0
Zn	mg/kg	5.530,0	28,0	1.640,0	732,0	1.010,0
P ₂ O ₅	Gew.-%	12,6	0,4	6,6	5,4	6,8
P ₂ O ₅ (CAS)	Gew.-%	7,1	0,4	6,9	5,1	2,3
P ₂ O ₅ (NACS)	Gew.-%	5,1	0,4	6,4	3,3	3,5
P ₂ O ₅ (H ₂ O)	Gew.-%	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
P ₂ O ₅ (FAS)	Gew.-%	5,1	0,2	3,9	4,1	5,0

Tabelle 1: Ergebnisse der Spurenelementbestimmung nach Königswasseraufschluss und der P₂O₅-Extraktion mit Zitronensäure (CAS), Neutralammoniumcitrat (NACS), Wasser (H₂O) und Ameisensäure (FAS) der Ausgangsmaterialien und der Produkte aus dem TBRC-Konverter

Die Beerntung der oberirdischen Biomasse fand zur Blüte der Kulturen, d. h. bei Raps acht Wochen nach Versuchsanlage und bei Mais nach neun Wochen nach Versuchsanlage, statt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Bild 1 sind die mittels XRD (Röntgendiffraktometrie) bestimmten mineralogischen Zusammensetzungen der unbehandelten KSA (oben) und dem Produkt S2P-1 TBRC (unten) aufgetragen. Die unbehandelte KSA setzt sich hauptsächlich aus den Mineralen Quarz (Qtz), Hämatit (Hem), Magnetit (Mag) und Albit (Alb) zusammen. Als Phosphatmineral kann ausschließlich Whitlockit nachgewiesen werden. Nach der schmelzflüssigen Behandlung mit Ca-Trägern im TBRC-Konverter zeigt sich die erwartete Änderung der Phosphatmineralogie hin zu Ca-Si-Phosphaten wie Silicocarnotit (Sco) (vgl. Bild 1 unten). Weiterhin zeigen sich Magnetit neben Hämatit als Fe-Phasen und Åkermanit (Akm). Für die Produkte S2P-4 und S2P-5 zeigte sich die Bildung

von Nagelschmidit neben Apatit. Dies kann auf die vermehrte Bildung von Åkermanit zurückgeführt werden, die durch den erhöhten Al-Gehalt der verwendeten SEKS bedingt mehr Si aus der KSA bindet. Der Anteil an Si steht demnach nicht mehr für Bildung o. g. Ca-Si-P-Phasen zur Verfügung und es kommt zur Bildung von Apatit beim Abkühlen der Schmelze.

Die schmelzflüssige Behandlung im Technikumsmaßstab reproduziert somit die im Laborversuch erzielten Ergebnisse hinsichtlich der Modifikation der Phosphatmineralogie hin zu Phasen, die eine Verbesserung der P-Verfügbarkeit in der Laboranalyse und im Pflanzenversuch zeigen.

In Tabelle 1 sind die chemischen Spurenelementzusammensetzungen (Königswasser) der Ausgangsstoffe und der im TBRC erzeugten Produkte aufgetragen. Für besonders umweltrelevante Elemente wie Cd, Tl, Hg und Cr^{VI} wurden nur sehr geringe Konzen-

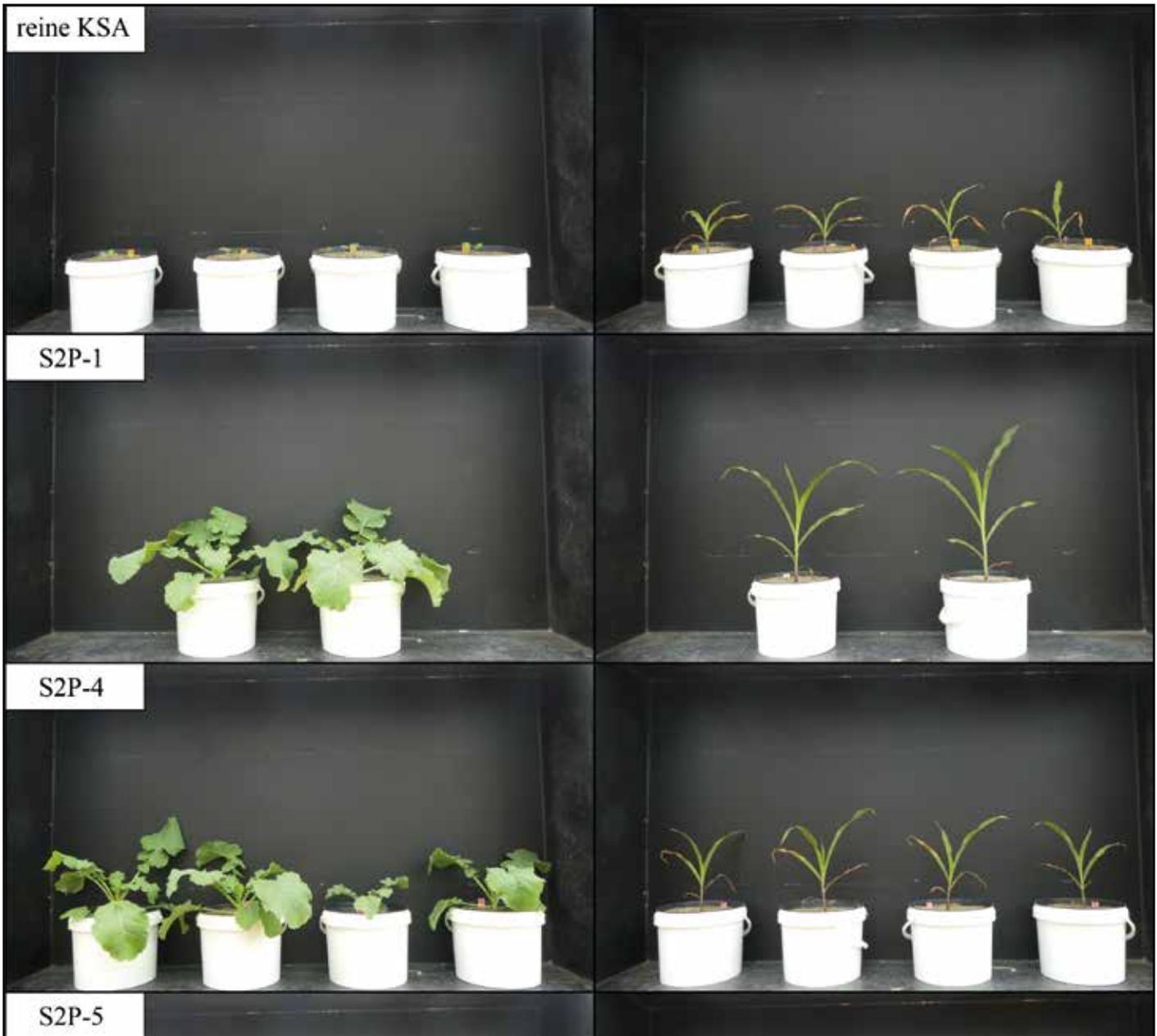


Bild 3: Ergebnisse der Gefäßversuche der Düngestufe 2 der drei geprüften Schmelzprodukte sowie reine Klärschlammasche (Raps links und Mais rechts)

trationen nachgewiesen, die zum größten Teil unterhalb der Nachweisgrenze der verwendeten Untersuchungsmethode liegen (ICP-MS). Für Ni zeigt sich jedoch bei der Mischung S2P-1 eine Konzentration oberhalb des Grenzwertes für Düngemittel [4]. Aus den erhobenen Daten der Ausgangsstoffe geht hervor, dass die hohen Ni-Gehalte aus der KSA ererbt sind. Dies zeigt sich auch für den nicht unre-

levant hohen Gehalt an Zn. Die Gehalte an V, wiederum, stammen sowohl aus dem Klärschlamm als auch aus der verwendeten SEKS-Schlacke und zeigen besonders erhöhte Gehalte bei den Produkten S2P-4 und S2P-5, die hohe Anteile an SEKS aufweisen.

Bild 2 zeigt die mit Zitronensäure, Neutralammoncitrat und Ameisen-

säure aus Klärschlammasche und den Schmelzprodukten S2P-1, S2P-4 und S2P-5 extrahierbaren Phosphatgehalte. Gegenüber der unbehandelten KSA konnte durch die thermochemische Behandlung die Extrahierbarkeit des Phosphats mit Zitronensäure und Neutralammoncitrat aus den Schmelzprodukten S2P-1 und S2P-4 deutlich verbessert werden. Vor allem aus S2P-1 konnte der Gesamt-Phosphatgehalt mit Citronensäure ex-

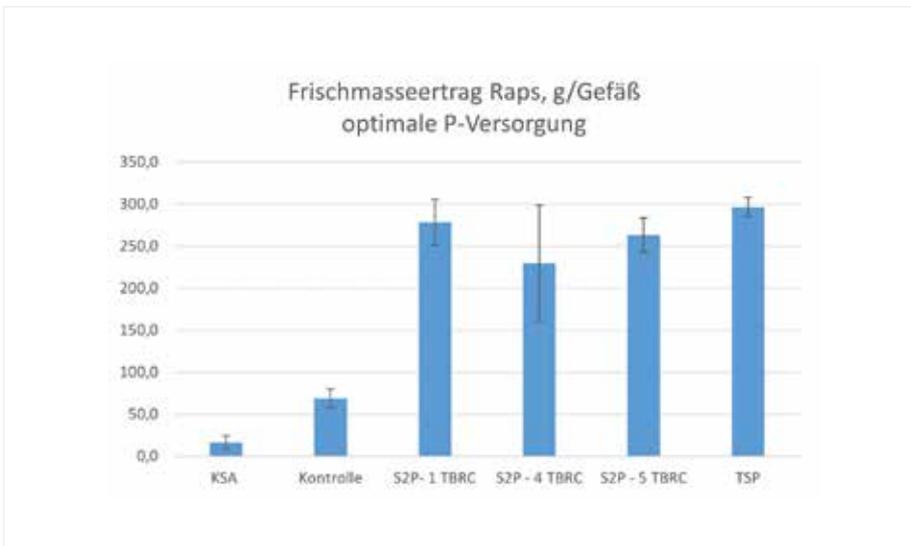


Bild 4: Frischmasseertrag von Raps bei optimaler P-Versorgung. Vergleich der erzeugten Versuchsdüngemittel zur reinen Klärschlammasche (KSA), zu der ungedüngten Kontrolle und pflanzenverfügbarem Mineraldünger (Tripelsuperphosphat, TSP)

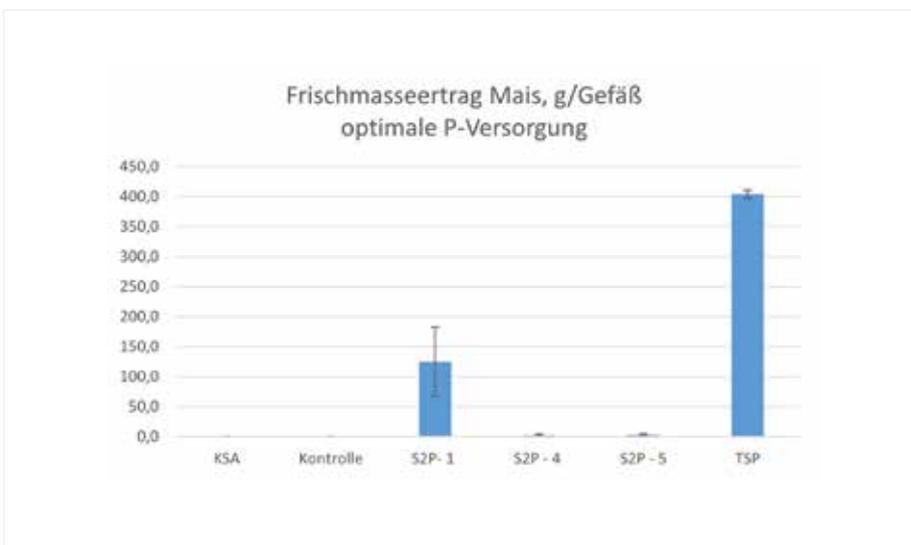


Bild 5: Frischmasseertrag von Mais bei optimaler P-Versorgung. Vergleich der erzeugten Versuchsdüngemittel zur reinen KSA, der ungedüngten Kontrolle und pflanzenverfügbarem Mineraldünger (Tripelsuperphosphat, TSP)

trahiert werden und mit Neutralammoncitrat über 90%. Dieses Ergebnis lässt auf eine gute Pflanzenverfügbarkeit schließen.

Zur Überprüfung der analytisch nachgewiesenen Phosphatlöslichkeit hinsichtlich Düngewirksamkeit wurden Gefäßversuche mit Raps und Mais angelegt. Um die Wirksamkeit optimal einschätzen zu

können, wurden die Schmelzprodukte nicht nur gegen eine ungedüngte Kontrolle getestet, sondern auch gegen eine „Optimalvariante“ mit Tripelsuperphosphat.

Erwartungsgemäß entwickelten sich die mit Tripelsuperphosphat gedüngten Pflanzen (Bilder 4 und 5) aufgrund der hohen Phosphatlöslichkeit dieses Düngemittels am

besten, gefolgt von den Pflanzen von S2P-1. Die Pflanzen der anderen beiden Schmelzprodukte hatten sich etwas schlechter entwickelt als die mit S2P-1 gedüngten. Mit Abstand am schlechtesten wuchsen die Pflanzen, die mit reiner Klärschlammasche gedüngt wurden. Diese Pflanzen blieben noch hinter der ungedüngten Kontrolle zurück (Bild 3). Auffällig ist aber auch der Unterschied zwischen Raps und Mais. Während Raps ein sehr gutes Aneignungsvermögen für Phosphat besitzt und ertraglich gut auf die Schmelzprodukte reagiert hat, zeigt Mais deutlich schlechtere Ertragsentwicklungen bei den Schmelzprodukten S2P-4 und S2P-5. Dieses Ertragsergebnis von Mais spiegelt in etwa die Neutralammoncitrat-Löslichkeit von Phosphat wider, die zwar bei den Produkten S2P-4 und S2P-5 etwas besser war als die von KSA, aber deutlich schlechter als die von S2P-1 (Bild 2). Die Ergebnisse verdeutlichen, dass es insbesondere für Pflanzen mit niedrigerem P-Aneignungsvermögen auf eine gute P-Löslichkeit der eingesetzten Düngemittel ankommt.

Insgesamt kann schon jetzt ein erstes positives Fazit gezogen werden. Die Phosphat-Verfügbarkeit konnte durch das Behandeln gegenüber reiner KSA deutlich verbessert werden, was sich sowohl durch die entsprechenden Phosphat-Extraktionsmethoden für Düngemittel als auch im Gefäßversuch bestätigte. Allerdings sind die Schmelzprodukte nicht gleichwertig, sodass beim Einsatz solcher Produkte auch die Wahl der geeigneten Zielkultur von Bedeutung ist.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Rückgewinnung von Phosphat aus Klärschlämmen ist auf verschiedenen Wegen möglich. Die in diesem Projekt betrachtete integrierte Pyrolyse und Verbrennung mit anschließendem Aufschmelzvorgang zeichnet sich durch ihre Energieautarkie aus. In den hier vorgestellten Untersuchungen konnten durch gezielte Mischung von KSA, Branntkalk und SEKS Schmelzprodukte erzeugt werden, die in ihrer Phosphatlöslichkeit gegenüber reiner Klärschlammasche deutlich verbessert wurden. Dies zeigte sich auch an den Biomasseerträgen in zwei Gefäßversuchen. Allerdings unterschieden sich die Kulturen in ihrer Reaktion

auf die Versuchsdüngemittel. Raps, der ein gutes P-Aneignungsvermögen besitzt, konnte das Phosphat der Schmelzprodukte deutlich besser in Ertrag umsetzen als Mais. Um eine effiziente Nutzung solcher Recyclingprodukte sicherzustellen, sollte deren Einsatz auf die Kulturarten abgestimmt sein.

DANKSAGUNG

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) für die Förderung dieser Forschungsarbeit unter der Förderkennziffer 03EI5411. <<<

LITERATUR

- [1] Stephan, K.; Gronen, L.; König, H.-P.; Siemann, U.; Krumm, W.: Modelling of gasification of sewage sludge for hydrogen generation and phosphorus recovery. ChemIngTech, Wiley, in Vorbereitung, 2023
- [2] Gronen, L. H.; König, H.-P.; Algermissen, D.; Gebser, M.; Stephan, K.; Siemann, U.; Drissen, P.; Krumm, W.: Modification of the sewage sludge ash P-mineralogy by thermo-chemical treatment with LF-slags. In: R. Pomberger et al. (Hrsg.), Vorträge-Konferenzband zur 16. Recy & DepoTech-Konferenz, S. 665–672, Leoben, Österreich, 2022
- [3] Hendriks, L.; Claasen, N.; Jungk, A.: Phosphatverarmung des wurzelnahen Bodens und Phosphataufnahme von Mais und Raps. Z. Pflanzenernaehr. Bodenk. 144 (1981), S. 486–499
- [4] DüMV: Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung – DüMV). Düngemittelverordnung vom 05.12.2012 (BGBl. I S. 2482), zuletzt geändert am 02.10.2019 (BGBl. I S. 1414), 2012

PROJEKT KONDEOS – KONDITIONIERUNG VON ELEKTROOFENSCHLACKE ZUR ERZEUGUNG EINES EBV-KONFORMEN PRODUKTS

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

Dr.-Ing. M. Foppe; Dr. rer. nat. M. Cancarevic;
M. Kassenbrock, M. Sc.
(Georgsmarienhütte GmbH, Georgsmarienhütte)

Dipl.-Oec. H.-J. Rauen; Dipl.-Ing. H. Tabani
(Hermann Rauen GmbH & Co. vorm. Steinhandel Rauen, Mülheim)

Professor Dr.-Ing. R. Deike; M. Großarth, M. Sc.;
J. Kuschewski, M. Sc.
(Universität Duisburg-Essen, ITM)

Die Stahlindustrie steht durch veränderte Auslaugungsverfahren und neue Vorgaben der seit August 2023 in Kraft getretenen Ersatzbaustoffverordnung vor neuen Herausforderungen im Verkehrswegebau. Um die hohen Anforderungen der Materialklassen SWS-1 und SWS-2 weiterhin zu erfüllen, bedarf es zusätzlicher Maßnahmen von Stahlerzeugern und Schlackenaufbereitern. Im Forschungsprojekt „KONDEOS“ wurden im Elektrostahlwerk Georgsmarienhütte Maßnahmen wie metallurgische Konditionierung der Elektroofenschlacke, spezielle Abkühlung und Aufbereitung getestet. Die Georgsmarienhütte arbeitete dabei mit dem Schlackenaufbereiter Hermann Rauen, der DK Recycling und Roheisen GmbH, der Universität Duisburg-Essen und dem FEhS-Institut zusammen.

EISENHÜTTENSCHLACKEN

Erzeugung und Nutzung

Die deutsche Eisen- und Stahlindustrie produziert ca. 12,5 Mio. t Eisenhüttenschlacken pro Jahr, was dort den größten Massenstrom an Nebenprodukten darstellt [1]. Eisenhüttenschlacken werden hauptsächlich in die zwei Bereiche Hochofenschlacke (63 %) und Stahlwerksschlacke (37 %) unterschieden. Hochofenschlacken werden dabei vollständig genutzt,

hauptsächlich als Hüttensand in der Zementindustrie. Stahlwerksschlacken, einschließlich der Elektroofenschlacken, haben vielfältigere Anwendungen. Allerdings ist der Verkehrswegebau das primäre Anwendungsgebiet, in welchem im Jahr 2022 etwa zwei Drittel der genutzten Schlacken vermarktet wurden.

Die Ersatzbaustoffverordnung

Bis zum Jahr 2005 unternahm die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) erfolglose Versuche, eine bundeseinheitliche Regelung für die Bewertung der Umweltverträglichkeit mineralischer Nebenprodukte und Abfälle zu etablieren. Infolgedessen wurde das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz (BMUV) von der LAGA gebeten, die Führung in dieser Angelegenheit zu übernehmen. In einem Zeitraum von 16 Jahren wurde daraufhin die sogenannte Mantelverordnung erarbeitet, die unter anderem die Ersatzbaustoffverordnung (EBV) einschließt. Am 16. Juli 2021 erfolgte die Veröffentlichung dieser Verordnung im Bundesgesetzblatt, die schließlich nach einer zweijährigen Übergangsfrist zum 01. August 2023 in Kraft getreten ist [2, 3].

Die Grenzwerte der umwelttechnischen Parameter, die die Verwendungsmöglichkeiten der Elektroofenschlacke bestimmen, wurden bis dahin in den Bundesländern festgelegt und bezogen sich oft auf die technischen Lieferbedingungen für Gesteinskörnungen im Straßenbau (TL Gestein-StB) [4]. Mit der Einführung der EBV wurden zwei Elutions-Verfahren mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2:1 eingeführt, begleitet von einer Anpassung der Grenzwerte und der Hinzunahme von Molybdän als neuem Parameter.

Untersuchungen der Elektroofenschlacke (EOS) aus FEhS-Mitgliedswerken deuteten darauf hin, dass die neuen Verfahren und Bewertungskriterien häufig dazu führen würden, dass die geforderten Grenzwerte der Materialklassen SWS-1 und SWS-2 nicht mehr erreicht werden können. Dies stellte eine mögliche Bedrohung für die Nutzungsmöglichkeiten im Hauptanwendungsgebiet des Straßen- und Wegebau dar.

Das Forschungsprojekt „KONDEOS“

Das Forschungsprojekt KONDEOS, das von 2019 bis 2023 im Rahmen der Fördermaßnahme des Bundesministeriums für Bildung und Forschung „r+Impuls – Innovative Technologien für Ressourceneffizienz – Impulse für industrielle Ressourceneffizienz“ unterstützt wurde, basierte auf umfangreichen Voruntersuchungen, die darauf abzielten, metallurgische Verfahren zu entwickeln, um Elektroofenschlacken so zu konditionieren, dass ihre Umweltverträglichkeit im Hinblick auf die EBV-Auslaugverfahren und die vorgegebenen Grenzwerte verbessert wird.

Unter der Federführung der Georgsmarienhütte GmbH sowie in enger Zusammenarbeit mit der Firma Rauen GmbH & Co. vorm. Steinhandel Rauen, der DK Recycling und Roheisen GmbH, dem Lehrstuhl für Metallurgie und Umformtechnik der Universität Duisburg-Essen sowie dem FEhS-Institut für Baustoff-Forschung e.V. wurden die gewonnenen Erkenntnisse aus umfangreichen Labor- und Betriebsversuchen erfolgreich in den Produktionsprozess des Stahlwerks integriert.

KONDITIONIERUNG DER ELEKTROOFENSCHLACKE Ausgangsposition

Bis zum Inkrafttreten der EBV konnten Elektroofenschlacken üblicherweise die anspruchsvollen Kriterien der Materialklasse Z1.1 bzw. SWS-1 erfüllen. Diese Tatsache, gepaart mit den positiven bauphysikalischen Eigenschaften, machten sie zu gefragten Baustoffen im Straßen- und Wegebau. Die Regelwerksänderungen bewirken jedoch in einigen Elektrostahlwerken, dass die EOS nicht einmal mehr die Anforderungen der Materialklasse SWS-2 gemäß EBV erfüllen und somit die Nutzungsmöglichkeiten im Hauptanwendungsgebiet des Straßen- und Wegebau wegfallen. Die Folge ist eine Verbringung der EOS auf Deponien. Interne Untersuchungen ergaben, dass in vielen Fällen nicht genügend Deponieraum vorhanden ist, was zu einer potenziellen existenzbedrohenden Lage für ein Elektrostahlwerk führen kann.

Im Verlauf verschiedener Voruntersuchungen wurden im Labor Verfahren entwickelt, um die Umweltverträglichkeit gemäß EBV zu verbessern, sodass die

Anforderungen der Materialklasse SWS-1 erfüllt werden können [5–7]. Dabei stand insbesondere die Auslaugung von Molybdän im Fokus, einem neuen Parameter in der EBV für Stahlwerksschlacken. Die Ergebnisse zeigten, dass eine Reduzierung der Basizität grundsätzlich einen positiven Einfluss auf die Umweltverträglichkeit hat. Besonders in Verbindung mit einer raschen Abkühlung kann die Auslaugung von Molybdän erheblich reduziert werden, ohne andere Parameter negativ zu beeinflussen.

Versuchs-Einblasanlage

Im Kontext industrieller Produktionsmaßstäbe gestaltet sich die Übertragung solcher Laborversuche als äußerst anspruchsvoll und risikoreich. Dies liegt an der Unbeständigkeit der betrieblichen Bedingungen und der Notwendigkeit, das Verfahren auch bei variierender chemischer Zusammensetzung der EOS zuverlässig zu gestalten. Besonders herausfordernd ist die Konditionierung im flüssigen Zustand, da sie aus logistischen und wirtschaftlichen Gründen ohne dedizierten Behandlungsstand erfolgen muss. Zugleich erfordert die Entkopplung dieser Behandlung vom eigentlichen Elektroofenprozess eine durchdachte Herangehensweise, um beispielsweise die für den Stahlerzeugungsprozess erforderliche metallurgische Schlackenarbeit nicht zu beeinträchtigen.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens KONDEOS wurde daher eine Versuchs-Einblasanlage unmittelbar unter dem Elektrolichtbogenofen, in direkter Nähe des Schlackenkübels installiert. Durch



Bild 1: Schlackenkübel, unter dem Elektroofen stehend

diese Anlage können Konditionierungsmittel während des Abschlackens in den Kübel eingebracht werden. Diese Herangehensweise ermöglicht es, die Wärmeenergie der Schlacke sowie die Kinetik im Kübel zu nutzen, um die Konditionierungsmittel ohne zusätzlichen Energieaufwand in die Schmelze einzubringen und aufzulösen. Bild 1 veranschaulicht den Fluss der geschmolzenen Elektroofenschlacke von oben in den Kübel. Die Einbringung der Konditionierungsmittel erfolgt mit Hilfe einer Lanze oberhalb des Schlackenkübels.

Im Rahmen dieses Projekts wurden über 150 Versuche im Elektrostahlwerk durchgeführt, wobei jeweils rund 15–20 t Elektroofenschlacke konditioniert wurden. Zu diesem Zweck musste die ursprünglich errichtete Versuchs-Einblasanlage deutlich modifiziert werden, um die Förderleistung signifikant zu erhöhen und die Förderrate so konstant wie möglich zu halten. Nur so konnten ausreichende, definierte Mengen an Konditionierstoffen eingebracht werden.

Die erforderliche Leistungssteigerung der Versuchs-Einblasanlage im operativen Ablauf wurde schrittweise durch gezielte Variation folgender Parameter erreicht:

- der Drossel am Auslass (Anpassung des Auslassquerschnitts aus dem Sendegefäß)
- des Kammerdrucks
- der Menge des Fördergases
- des Fluidisierungsgrades des Konditionierungsmittels (Auflockerung).

Durch die Feinabstimmung der Einblasparameter konnte die durchschnittliche Einblasrate für die Konditionierstoff-Mischung 1 um 19 % erhöht werden, während die Variation der durchschnittlichen Einblasrate im Vergleich zum Ausgangszustand um 15 % reduziert wurde.

Für den Quarzsand konnte die Einblasrate sogar um 61 % gesteigert und die Variation der durchschnittlichen Einblasrate durch eine optimale Dimensionierung der Drosselöffnung in Kombination mit optimierten Anlagenparametern um 57 % reduziert werden.

Parallel zur Verbesserung der Behandlungsanlage konnten Schwierigkeiten beim Einblasen, wie etwa Verstopfungen, wirksam minimiert und weitgehend ausgeschlossen werden. Dank der gesteigerten durchschnittlichen Einblasrate sowohl bei der Konditionierstoff-Mischung 1 als auch beim Quarzsand konnte sichergestellt werden, dass während des Abstichs der flüssigen Elektroofenschlacke aus dem Elektrolichtbogenofen eine ausreichende Konditionierung stattfindet. Die erfolgreiche Angleichung der durchschnittlichen Einblasrate von Charge zu Charge ermöglicht eine nahezu gleichmäßige Konditionierung aufeinanderfolgender Chargen, was für die Integration in den Betriebsablauf von entscheidender Bedeutung ist. Durch die kontinuierliche Förderung traten nur geringe Mengen an nicht aufgelösten Konditionierungsmitteln auf, die röntgenografisch nachgewiesen werden konnten. Durch weitere Optimierung der Einblasrate passend zur Schlackenmenge konnte

dies jedoch im weiteren Verlauf des Projekts vermieden werden. Dies hat insbesondere beim Einblasen von Quarzsand aus Gründen des Arbeits- und Gesundheitsschutzes eine hohe Bedeutung.

Abkühlung der Schlacke

Aufgrund der vorgegebenen Taktzeit der Schlackenabstiche durch den Elektroofen sowie der internen Stahlwerks- und Kübellogistik war es notwendig, die Abkühlzeiten der Schlacke im Kübel und den Beginn der Separation von Metalltropfen – ein Prozess, bei dem Metalltropfen von der Schlacke abgetrennt werden – von den ursprünglich geplanten 24 Stunden im Projekt erheblich zu verkürzen. Dies erwies sich insbesondere für die Konditionierstoff-Mischung 1 als entscheidend, um dem erzeugten Reduktionsmetall ausreichend Zeit für eine effektive Segregation zu geben, was die spätere Trennung von Metall und Schlacke erleichtert. Die Anpassung der Zeitabläufe konnte erfolgreich in die reguläre Stahlwerkslogistik integriert werden, wodurch die Abkühlzeit im Kübel auf etwa 1 Stunde verkürzt wurde. Dadurch konnte ein zuverlässiger Betriebsablauf und eine reibungslose Kübelrotation sichergestellt werden. Insbesondere die abschließenden Versuchskampagnen, bei denen jeweils ca. 700 t Schlacke konditioniert wurden, wären ohne eine robuste Kübellogistik nicht umsetzbar gewesen.

Unabhängig von dieser Anpassung zeigte sich bereits in den Vorversuchen, dass eine schnelle Abkühlung der Elektroofenschlacke grundsätzlich vorteilhaft für ihre spätere Qualität ist. Daher wurde ein Abschnitt des Schlackenbeets versuchsweise umstrukturiert, um Hämatitplatten auslegen zu können. Diese Platten beschleunigen die Wärmeabfuhr aus der Schlacke deutlich im Vergleich zu einer herkömmlichen Schüttung aus kalter Schlacke.

QUALITÄT DER ERZEUGTEN PRODUKTE

Durch die Konditionierung wurde die Auslaugung der Elektroofenschlacke erfolgreich reduziert. Je nach Art des Konditionierungsmittels und der Abkühlungsmethode konnte das festgelegte Ziel zur Erfüllung der Anforderungen der Materialklasse SWS-1 gemäß Ersatzbaustoffverordnung erreicht werden. Dabei verursachte die Konditionierung keinerlei Beeinträchtigung der physikalischen Eigenschaften der Schlacke im Hinblick auf ihren Einsatz im Verkehrswegebau.

Schlackenqualität

Die behandelten Chargen wurden gemäß den Vorgaben der neuen Ersatzbaustoffverordnung untersucht. Hierbei lag der Schwerpunkt auf dem Schüttelverfahren mit einem Verhältnis von 2:1 in den Korngrößenfraktionen 8–11 mm sowie 0–22,4 mm, wobei der Feinanteil < 4 mm bei 45 M.-% lag. Parallel dazu erfolgte eine Analyse der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung, um Erkenntnisse über die Wirkung der Konditionierstoffe zu gewinnen, da die zugrunde liegenden Mechanismen bisher noch nicht vollständig aufgeklärt sind.

Durch den Einsatz der Konditionierstoff-Mischung 1 in Verbindung mit herkömmlicher Beetabkühlung gelang es, die Auslaugung von Molybdän deutlich zu reduzieren und die Grenzwerte der Materialklasse SWS-1 einzuhalten. Hingegen wurde die Auslaugung von Vanadium negativ beeinflusst, wodurch die EOS die Anforderungen der Materialklasse SWS-1 nicht erfüllen konnte. Im Gegensatz dazu führte eine reine Behandlung mit Sand bei regulärer Beetabkühlung zwar zu einer verminderten Molybdänauslaugung, jedoch nicht in ausreichendem Maße, um den SWS-1-Grenzwert von 55 µg/l einzuhalten. Ein Vergleich der Ergebnisse für Molybdän ist in Tabelle 1 dargestellt.

Die reduzierende Behandlung einer EOS bringt jedoch diverse Nachteile mit sich, wie beispielsweise:

- CO₂-Emissionen bei Reduktion bzw. CO₂-Fußabdruck des Reduktionsmittels
- starkes Schäumen/Überschäumen des Kübels bei der Behandlung
- hohe Kosten für die Reduktionsmittel.

Eine reine Behandlung mit Quarzsand, ohne Reduktionsmittel, zeigt keinen statistisch erkennbaren Zusammenhang der Molybdänauslaugung mit den untersuchten Parametern, wie beispielsweise dem SiO₂-Gehalt der EOS, Bild 2.

Dagegen zeigen die mit Quarzsand behandelten Proben bei einer schnellen Abkühlung eine Korrelation zum SiO₂-Gehalt und eine Korrelation zwischen Molybdänkonzentration und der Quarzsand-Konditionierung, Bild 3.

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurden mehrere Untersuchungskampagnen durchgeführt, sowohl mit einem üblichen als auch mit einem vergleichs-

Molybdän	SWS-1	SWS-2	> SWS-2
Konditionierstoff-Mischung 1	65 %	35 %	0 %
Quarzsand	29 %	69 %	2 %

Tabelle 1: Prozentuale Eingruppierung der behandelten EOS (8–11 mm) in die Materialklassen der EBV, basierend auf der Mo-Auslaugung aus dem Schüttelverfahren 2:1, getrennt nach reduzierender und nicht reduzierender Behandlung

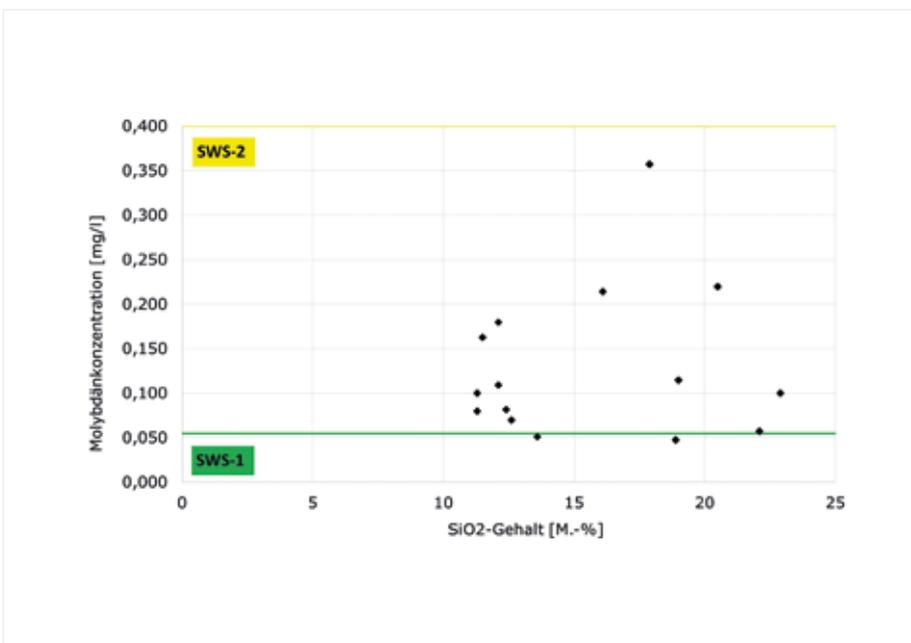


Bild 2: Zusammenhang der Mo-Konzentration zu dem SiO_2 -Gehalt der EOS bei langsamer Abkühlung ohne eine Reduktion; mit Grenzwerten gemäß EBV

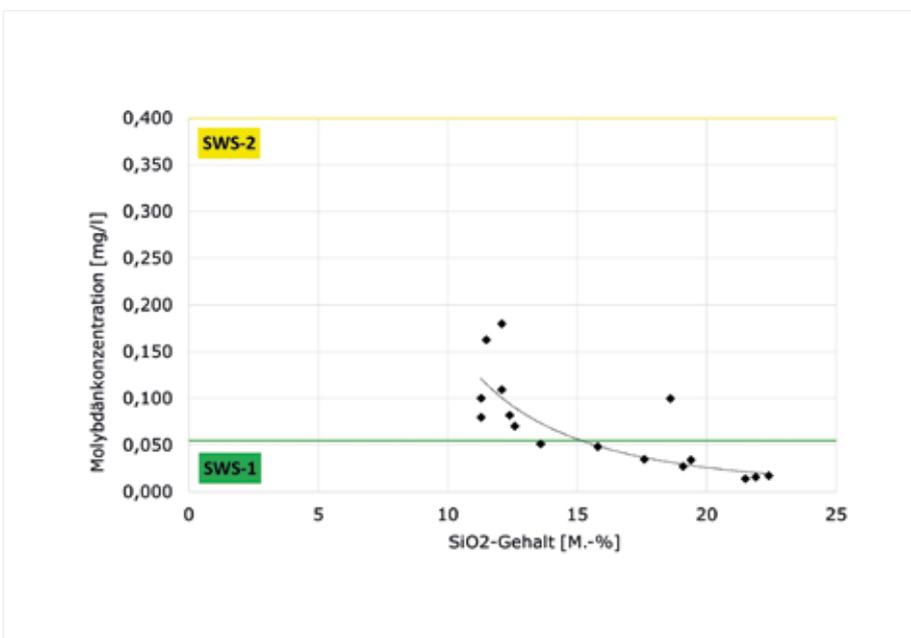


Bild 3: Zusammenhang der Mo-Konzentration zu dem SiO_2 -Gehalt der EOS bei schneller Abkühlung ohne eine Reduktion; mit Grenzwerten gemäß EBV

weise hohen Molybdäeintrag in den Elektroöfen. Dies ermöglichte die Bestätigung des positiven Einflusses der Quarzsandbehandlung und schnellen Abkühlung sogar unter Worst-Case-Bedingungen. Während dieser Kampagnen wurde stets eine Probe rasch abgekühlt, während eine weitere Probe zur Referenz herkömmlich im Beet abgekühlt wurde (siehe Tabelle 2). Durch die Anwendung dieser schnellen Abkühlung konnte der Grenzwert für Molybdän gemäß der Materialklasse SWS-1 bei 83 % der Chargen im Vergleich zur langsamen Abkühlung eingehalten werden.

Allerdings führt diese rasche Abkühlung je nach Methode zur Bildung einer festeren Schlacke, was eine besondere Herausforderung für die Aufbereitungstechnik darstellt. Ein wesentlicher Aspekt dabei ist die Erzeugung eines gleichmäßigen Kornbandes, das für eine effiziente Vermarktung unabdingbar ist. Hierbei hat die Firma Rau en ihr Fachwissen genutzt, um die Brech- und Siebtechnik so zu optimieren, dass die konditionierte EOS ähnlich gut gebrochen und klassifiziert werden kann wie die herkömmliche, nicht konditionierte EOS.

In Bezug auf die bauphysikalischen Eigenschaften zeigt sich sogar eine tendenzielle Verbesserung durch die Konditionierung. Somit wurde das Ziel des Vorhabens erreicht, dass keine Verschlechterung durch die Konditionierung auftritt, um mögliche Einbußen in der Vermarktbarkeit dieser Eigenschaften auszuschließen. Ein Beispiel dafür ist die Volumenzunahme im Dampfversuch (168 Stunden), die durchschnitt-

Vergleich langsame Abkühlung/ schnelle Abkühlung	Hoch Mo-Schrottmenü mit Sandbehandlung	Reguläres Schrottmenü mit Sandbehandlung	Reguläres Schrottmenü ohne Sandbehandlung
Mo-Auslaugung	-69 %	-58 %	-19 %

Tabelle 2: Gewichtete Mittelwerte der prozentualen Verbesserung der Mo-Auslaugung aus dem Schüttelverfahren 2:1 der schnell abgekühlten EOS (8–11 mm), getrennt nach Schrottmenü und entsprechender Sandbehandlung

lich bei 0,8 % lag und maximal 1,2 % erreichte. Auch der Widerstand gegen Zertrümmerung wurde leicht verbessert.

Versuchskampagne im Produktionseinsatz

Die Erprobung der bisherigen Erkenntnisse wurde in einem umfangreichen Maßstab im operativen Produktionsbetrieb durchgeführt, um eine solide Verifikation zu gewährleisten. In dieser groß angelegten Versuchskampagne wurden insgesamt 30 Chargen der Elektroofenschlacke erfolgreich konditioniert, was ein Gesamtvolumen von 700 t umfasste. Diese Chargen wurden gemeinsam aufbereitet und im Anschluss umfassend beprobt, um die Wirksamkeit der Konditionierung auf betrieblicher Ebene zu evaluieren. Neben dem bisher genutzten Schüttelverfahren 2:1 wurde für diese Kampagne auch das Aufwärts-Perkolationsverfahren 2:1 genutzt, welches für einen Eignungsnachweis als Referenzverfahren gemäß EBV gilt.

Die erzielten Ergebnisse weisen nach, dass die Konditionierung der Elektroofenschlacke zu einer sicheren Einhaltung der Anforderungen der Materialklasse SWS-2 führt, was einen positiven Beitrag zur Nachhaltigkeit und Umweltverträglichkeit des Endprodukts im Baugewerbe darstellt.

Bezüglich der spezifischen Elemente Molybdän und Vanadium zeigen die Ergebnisse eine differenzierte Entwicklung. Die Auslaugung von Molybdän bewegt sich zwar knapp über dem Grenzwert von SWS-1, was auf die Effektivität der Konditionierung hinweist, jedoch besteht hier noch Raum zur weiteren Optimierung. Hingegen verdeutlicht die Untersuchung, dass für die Erreichung der Anforderungen von SWS-1 in Bezug auf Vanadium eine schnelle Abkühlung erforderlich ist. Diese Erkenntnisse unterstreichen die

Notwendigkeit einer präzisen Steuerung des Abkühlungsprozesses, um die gewünschten Qualitätseigenschaften der Schlacke zu erzielen und gleichzeitig die regulatorischen Vorgaben einzuhalten.

Weiterhin wurden auch Versuche zur Substitution des Quarzsandes mit Gießereialtsanden durchgeführt, welche heute maßgeblich deponiert werden. Dadurch könnte ein weiterer großer Beitrag zur Kreislaufwirtschaft geleistet werden, auch wenn die Wirksamkeit der Konditionierung bisher weniger erfolgreich war als mit Naturmaterial.

Die erfolgreiche Umsetzung dieser groß angelegten Versuchskampagne markiert einen äußerst erfolgreichen Abschluss des KONDEOS-Vorhabens und ist ein wesentlicher Baustein auf dem Weg zur nachhaltigen Optimierung der Elektroofenschlacken-Konditionierung im Rahmen des Verkehrswegebbaus. Die gewonnenen Erkenntnisse tragen dazu bei, das Verständnis für die komplexen Zusammenhänge zwischen Betriebsbedingungen, Konditionierungsprozessen und Produktqualität zu vertiefen. Dies stellt nicht nur einen Beitrag zur industriellen Effizienz dar, sondern bietet auch eine solide Grundlage für zukünftige Entwicklungen und Innovationen.

Separationseisen/Reduktionsmetall

Im Verlauf von Laborversuchen wurden Analysen zur Rückgewinnung von separiertem Eisen sowie zur Qualität der entsprechenden magnetischen Fraktion durchgeführt. Dabei wurde zunächst festgestellt, dass zwischen 7 M.-% und 13 M.-% der Schlacke aus großen, nahezu vollständig metallischen Partikeln besteht. Diese Partikel weisen den Nachteil auf, dass sie die Aufbereitung der mineralischen Fraktion beeinträchtigen können, da sie zu erhöhtem Verschleiß und längeren Ausfallzeiten der Brechaggregate füh-

ren können. Dennoch sind sie aufgrund ihrer Größe und der Tatsache, dass sie nahezu komplett aus Eisen bestehen, relativ einfach magnetisch trennbar. Nach dem Durchlaufen eines solchen anfänglichen Trennungsprozesses kann die mineralische Fraktion weiter auf die gewünschte Korngröße zerkleinert werden.

Allerdings führt dieser Zerkleinerungsprozess dazu, dass weitere magnetische Partikel aus der Schlackenmatrix vollständig oder teilweise freigesetzt werden, wodurch diese ebenfalls durch magnetische Separation extrahiert werden können. Vorläufige Laborergebnisse lassen darauf schließen, dass auf diese Weise zusätzlich 7 M.-% bis 20 M.-% magnetischer Fraktion separiert werden können. Da jedoch aus diversen bereits beschriebenen Gründen eine Reduktion der Schlacke zumindest aktuell nicht durchgeführt wird, wären auf dem Gebiet der Reduktion der Schlacke und der anschließenden Separation des Metalls noch weitergehende Forschungsaktivitäten erforderlich.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Das Projekt hat erfolgreich gezeigt, dass die Ergebnisse aus dem Labormaßstab auf den betrieblichen Einsatz übertragbar sind und ähnlich positive Effekte zur Verringerung der Auslaugung erzielt werden können. Die groß angelegte Versuchskampagne im Produktionsbetrieb bestätigte die Effektivität der Elektroofenschlacken-Konditionierung für eine sichere Einhaltung der Materialklasse SWS-2 im Verkehrswegebau. Die Untersuchungen von Molybdän und Vanadium zeigten differenzierte Ergebnisse. Während die Molybdänauslaugung knapp über dem Grenzwert von SWS-1 lag, war eine schnelle Abkühlung für die Einhaltung der SWS-1-Anforderungen bezüglich Vanadiums notwendig.

Die Konditionierstoff-Mischung 1 zeigt sich als geeignet zur Verbesserung der Qualität, jedoch gibt es verschiedene Faktoren, die einem umfassenden Einsatz im Betrieb entgegenstehen. Neben den Kosten stellt insbesondere das Überschäumen wegen der Bildung von CO und CO₂ ein Problem dar, da dies einen Reinigungsaufwand im Kübelbereich erfordern würde. Dies könnte mit unerwünschten Produktionsstillständen einhergehen. Im Gegensatz dazu ist die Konditionierung mit Quarzsand sowohl beherrscher

bar als auch ökonomischer. Hierbei sind die entscheidenden Kriterien die Fördergeschwindigkeit und der Zeitpunkt der Zugabe. Dies stellt sicher, dass die Schlacke im Kübel den Quarzsand allein durch kinetische Effekte gleichmäßig verteilt und der Wärmehalt ausreichend ist, um den Sand aufzulösen. Auf diese Weise kann sicher die Materialklasse SWS-2 eingehalten werden. Um die Materialklasse SWS-1 erreichen zu können, ist bei diesem Verfahren jedoch als zweiter Schritt eine schnelle Abkühlung erforderlich, die bisher nur für kleinere Teilmengen umgesetzt werden konnte. Es besteht daher weiterer Forschungsbedarf, um im Betriebsmaßstab die Schlacke trocken und ohne Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks rasch abzukühlen, um eine weitere Qualitätsverbesserung zu erzielen.

DANKSAGUNG

Die Arbeiten in diesem Forschungsprojekt wurden durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung im Rahmen der Fördermaßnahme r+Impuls unter dem Förderkennzeichen 003R216 geführt. Dem Fördergeber wird an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung gedankt. <<<



LITERATUR

- [1] Merkel, Th.: Daten zur Erzeugung und Nutzung von Eisenhütten-schlacken 2022. Report des FEhS-Instituts, 30 (2023), S. 27–28
- [2] BGBl. I Nr. 43 vom 16.07.2021, S. 2598 ff.
- [3] Merkel, Th.: Die Ersatzbaustoffverordnung kommt – Abschluss einer unendlichen Geschichte?. Report des FEhS-Instituts, 28 (2021) Nr. 1, 2021, S. 22–26
- [4] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen, Arbeitsgruppe Gesteinskörnungen, Ungebundene Bauweisen: Technische Lieferbedingungen für Gesteinskörnungen im Straßenbau (TL Gestein-StB 04), FGSV Verlag, Ausgabe 2004/Fassung 2018
- [5] Algermissen, D. et al.: Definierte Metalloxidreduktion aus Elektroofenschlacken. Abschlussbericht zum DBU-Projekt 33756/01-21, April 2018
- [6] Algermissen, D.; Deike, R.: Die zukünftige Nutzung von Elektrolichtbogenofenschlacke als Bauprodukt unter dem Aspekt einer neuen bundesweit gültigen Ersatzbaustoffverordnung. Abschlussbericht zum IGF-Vorhaben 19252N, 2019
- [7] Algermissen, D.; Semleit, T.; Deike, R.: Leaching behaviour of molybdenum in electric arc furnace slag. Tagungsband zur 10th European Slag Conference 08.–11.10.2019, Thessaloniki (Griechenland), S. 238–249

PRODUKTION UND NUTZUNG VON EISENHÜTTENSCHLACKEN IN DEUTSCHLAND IM JAHR 2022

Dr.-Ing. Th. Merkel

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

Eisenhüttenschlacken (Hochofen- und Stahlwerksschlacken) sind seit vielen Jahrzehnten als Baustoffe und Düngemittel im Markt etabliert. Die Daten zur Produktion und Nutzung im Jahr 2022 in Deutschland werden in den Tabellen 1 (Hochofenschlacke) und 2 (Stahlwerksschlacke) angegeben. Zum Vergleich sind jeweils die Daten des Jahres 2021 mit angegeben.

Nach einem deutlichen Anstieg der Stahlproduktion in Deutschland 2021 auf 40,1 Mio. t ist dieser Wert 2022 wieder auf 36,8 Mio. t zurückgegangen. Entsprechend sind auch weniger Schlackenprodukte erzeugt worden: 2022 wurden insgesamt 11,8 Mio. t Hochofen- und Stahlwerksschlacken erzeugt (2021: 12,6 Mio. t). Zusätzlich wurden 0,7 Mio. t Lagerbestände abgebaut, sodass insgesamt 11,1 Mio. t Eisenhüttenschlacke vermarktet werden konnten.

Weiterhin liegt der Anteil des Hüttensands, der granulierten Hochofenschlacke, an der Erzeugung von Hochofenschlacke bei etwa 90 %. Der Anteil des zur Zementherstellung verwendeten Hüttensands liegt sogar bei fast 99 %. Dies verdeutlicht den Stellenwert der hüttensandhaltigen CEM-II/S- und CEM-III-Zemente für die Zementindustrie. Diese Zemente leisten weiterhin einen wichtigen Beitrag zur CO₂-Einsparung bei der Zementherstellung. Die Hochofenstückschlacke wird in erster Linie zu Baustoffgemischen für Frostschutzschichten

Erzeugung	2022	2021
Schlacke aus Stahlroheisenerzeugung	7,08	7,52
Schlacke aus sonstiger Roheisenerzeugung	0,08	0,10
Summe Erzeugung	7,16	7,62
davon: HS	6,53	
HOS	0,63	
Lagerabbau	0,71	0,87
Summe	7,87	8,49

Tabelle 1: Erzeugung und Nutzung von Hochofenschlacke 2022/2021 (jeweils in Mio. t; HOS: Hochofenstückschlacke; HS: Hüttensand)

Nutzung	2022	2021
HOS (Gesteinskörnungen)	0,25	0,29
HOS (Baustoffgemische)	0,32	0,59
HS zur Zementherstellung	7,14	7,41
HS für andere Einsatzgebiete	0,08	0,10
Eigenverbrauch der Werke	0,08	0,10
Summe	7,87	8,49

Erzeugung	2022	2021
Schlacke aus Oxygenstahlerzeugung	2,73	2,82
Schlacke aus Elektrostahlerzeugung	1,45	1,58
Schlacke aus Sonderverfahren	0,49	0,58
Summe	4,67	4,98

Tabelle 2: Erzeugung und Nutzung von Stahlwerksschlacke 2022/2021 (jeweils in Mio. t)

Nutzung	2022	2021
Metallurgische Kreislaufführung	0,50	0,51
Düngemittel	0,49	0,40
Baustoffe (Straßenbau, Erdbau, Wasserbau etc.)	2,10	2,56
Sonstiges	0,25	0,31
Summe Verwendung	3,34	3,78
Deponie	0,58	0,44
Zwischenlager	0,74	0,76
Summe	4,67	4,98

und Schottertragschichten, zunehmend aber auch zu Gesteinskörnungen für Asphalt und Beton (2022 jeweils ca. 0,3 Mio. t) verarbeitet. Die Produktion von Stahlwerksschlacke lag im Jahr 2022 bei 4,7 Mio. t (Vorjahr 5,0 Mio. t), davon ca. 67 % aus dem Konverterverfahren. Die Nutzung der Produkte aus Stahlwerksschlacken ist 2022 im Vergleich zum Vorjahr etwas zurückgegangen (3,3 Mio. t, Vorjahr 3,8 Mio. t), möglicherweise eine Frage der verfügbaren Baumaßnahmen. Weiterhin ist der Baustoffmarkt mit 2,1 Mio. t (Vorjahr 2,6 Mio. t) das mengenmäßig mit

Abstand bedeutendste Absatzsegment. Zusätzlich wurden 0,5 Mio. t Konverterkalk als hochwertiges Düngemittel in der Landwirtschaft eingesetzt. Rund 0,5 Mio. t Stahlwerksschlacke wurden im Wege der anlageinternen Kreislaufführung als Kalk- und Eisenträger ressourcenschonend eingesetzt. Insgesamt wurden in Deutschland im Jahr 2022 11,1 Mio. t Eisenhüttenschlacken als Baustoffe und Düngemittel eingesetzt. Bei einer Gesamtproduktion von 11,8 Mio. t entspricht dies weiter einer hohen Einsatzquote von 94 %. <<<

DIE VERWENDUNG VON STAHLWERKSSCHLACKEN ALS INDUSTRIELLE GESTEINSKÖRNUNG IM BETON

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

EINLEITUNG

Beton besteht neben Zement, Zusatzstoff und Wasser zu etwa 70 Vol.-% aus Gesteinskörnungen, deren physikalische, mineralogische und chemische Eigenschaften wesentlich für Tragfähigkeit und Dauerhaftigkeit eines Betonbauwerkes verantwortlich sind. 2020 wurden in Deutschland 262 Mio. t Kiese und Sande sowie 223 Mio. t gebrochene Natursteine abgebaut und zu 95 % für Bauzwecke genutzt [1]. Für Kiese und Sande beträgt das jährliche Flächenäquivalent bei einer „Abbaumächtigkeit“ von 15 m 9,7 km², für Natursteine bei 25 m weitere 3,4 km² [2]! Auch in den nächsten Jahrzehnten ist nicht absehbar, dass sich der enorme Materialbedarf verringert. Unterschiedliche Szenarien des Bundesverband Baustoffe – Steine und Erden e. V. (bbs) gehen für 2035 von einem Sand-/Kies-Bedarf von 226–271 Mio. t aus [3]. Industrielle Nebenprodukte sind eine Möglichkeit, natürliche Gesteinskörnungen z. T. zu ersetzen. So werden natürliche Ressourcen geschont und gleichzeitig ein Beitrag zur Kreislaufwirtschaft geleistet. Grundsätzlich können dies metallurgische Schlacken, wie Hochofen- (HOS) und Stahlwerksschlacken (SWS), leisten. HOS darf seit rund 100 Jahren als Gesteinskörnung im Beton genutzt werden [4], was umfangreich erfolgte [5, 6]. Eine analoge Regelung für andere metallurgische Schlacken existiert in Deutschland bisher jedoch nicht, wohingegen in einigen anderen Ländern SWS als Gesteinskörnung für Beton bereits genutzt werden kann [7–11].

SWS können aufgrund ihres Herstellprozesses höhere Gehalte an freiem Kalk oder Periklas enthalten. Wenn diese mit Wasser reagieren, kommt es zu einer Volumenzunahme, die im Beton zu Abplatzungen oder Gefügeschädigungen führen kann. In der relevanten europäisch harmonisierten Stoffnorm DIN EN 12620 ist eine Bewertung dieser wesentlichen technischen Eigenschaft bisher nicht enthalten. Aus technischer Sicht stellt dies das größte Hemmnis für eine

sichere Verwendung von metallurgischen Schlacken als Gesteinskörnung in Beton dar. Zwar wurden für den Verkehrswegebau das Prüfverfahren „Dampfversuch“ nach DIN EN 1744-1 und zugehörige Grenzwerte eingeführt, jedoch sind diese auf den Betonbau aufgrund der völlig anderen Randbedingungen nicht übertragbar. Aus Sicht des Regelwerks besteht in Deutschland das größte Hemmnis im Feststoffgrenzwert für den Gesamt-Chrom-Gehalt der Schlacken in Höhe von 600 mg/kg, der im Anhang 10 (ABuG) der MVV TB festgelegt ist [12]. Dieser Wert liegt um Größenordnungen unter den Gehalten heutiger und auch künftiger Stahlwerksschlacken.

Bereits im von 2001 bis 2003 durchgeführten IGF-Forschungsvorhaben 12968 N [13] hatte sich das FEhS-Institut mit einer Prüfmethode zur Beurteilung der Raumbeständigkeit von Stahlwerksschlacken im Beton beschäftigt. Seinerzeit konnte jedoch kein befriedigendes Verfahren abgeleitet werden. Das Thema wurde anschließend nicht weiterverfolgt, zumal es nicht die Dringlichkeit hatte, die es heute vor dem Hintergrund der Diskussionen um begrenzte natürliche Ressourcen, intensiviertere Kreislaufwirtschaft sowie die mit der Erzeugung neuartiger Stahlwerksschlacken verbundenen Transformation der Stahlindustrie erlangt hat.

ZIELSETZUNG

Im IGF-Forschungsvorhaben 21567 N [14] wurden von 2020 bis 2023 umfangreiche Untersuchungen zur technischen Eignung und zur Umweltverträglichkeit von Stahlwerks- und Kupferschlacken als industrielle Gesteinskörnungen im Beton durchgeführt. Wesentliche Ziele des Forschungsvorhabens waren:

- die Entwicklung eines praxisnahen Prüfverfahrens zur Bewertung der Raumbeständigkeit im Beton
- die Bewertung der betontechnischen Eignung
- die Beurteilung umweltrelevanter Eigenschaften.

Parameter		LDS 1	LDS 2	LDS 3	LDS 4	LDS 5	EOS 1	EOS 2	EOS 3	EOS 4	EOS 5	EOS 6	EOS 7	CUS
CaO	M.-%	49,0	48,8	44,8	44,2	47,2	47,5	25,1	29,5	28,4	27,6	27,4	19,8	2,89
Freikalk (Franke)	M.-%	9,5	11,7	0,41	3,9	11,0	< 0,20	0,44	0,40	0,22	< 0,20	< 0,20	<0,20	<0,20
MgO	M.-%	5,17	5,17	1,58	1,89	3,04	4,68	6,61	4,45	8,77	9,7	9,7	3,89	2,02
SiO ₂	M.-%	13,1	12,7	22,7	12	8,85	21,7	7,95	9,24	13,3	14,4	11,7	8,41	30,3
Al ₂ O ₃	M.-%	0,90	0,94	1,2	2,39	5,08	5,98	4,44	7,49	5,59	8,46	4,42	7,42	3,51
Chlorid	M.-%	< 0,001												
Cr ₂ O ₃	M.-%	0,14	0,16	0,21	0,5	0,28	2,34	2,17	2,74	1,81	2,18	1,08	4,17	0,11
Freikalk (RBA)	M.-%	8,4	6,8	0,05	1,9	3,6	0	0	0	0,27	0	0	0	0,14
Periklas (RBA)	M.-%	0	1,8	0	0,30	1,1	2,4	0	0	0,07	0	0	0	0
Rohdichte	g/cm ³	3,49	3,49	3,35	3,62	3,46	3,43	3,51	3,98	3,71	3,67	3,83	3,89	3,71

Tabelle 1: Chemische, mineralogische und physikalische Kenngrößen der 13 industriellen Gesteinskörnungen

Dieser Beitrag beschäftigt sich mit den technischen Aspekten des Projekts. In einem weiteren Beitrag wird der Aspekt Umweltverträglichkeit behandelt werden, in dem Fragen zur Relevanz von Feststoffgrenzwerten für Schwermetalle sowie zum Elutionsverhalten der Gesteinskörnungen, der damit hergestellten Betone sowie der daraus gewonnenen rezyklierten Gesteinskörnungen detailliert diskutiert werden.

AUSGANGSSTOFFE UND BETONHERSTELLUNG

Gesteinskörnungen

Für die Untersuchungen wurden 13 verschiedene Stahlwerksschlacken mit unterschiedlichen Gehalten an Freikalk verwendet (Tabelle 1). Als Referenzen kamen handelsübliche feine und grobe Fraktionen gesiebter quarzitischer Gesteinskörnung vom Niederrhein sowie gebrochener calcitischer Gesteinskörnung aus dem Sauerland zum Einsatz.

Alle Gesteinskörnungen wurden entsprechend der Anforderungen von DIN EN 12620 analysiert. Hier war insbesondere die Wasseraufnahme der Gesteinskörnungen von Bedeutung.

Die industriellen Gesteinskörnungen mussten zunächst durch Brechen und Sieben in die benötigten einzelnen Fraktionen getrennt werden. Aus den einzelnen Fraktionen wurden dann mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate Gesteinskörnungsgemische im Sieblinienbereich A/B gemäß Anhang L des DIN-Fachberichts 100 hergestellt. Für die Entwick-

lung des Prüfverfahrens zur Raumbeständigkeit wurden Gesteinskörnungsgemische mit dem im später beschriebenen statistischen Versuchsplan definierten Größtkorn (Tabelle 3) hergestellt. Für die Betone zur Überprüfung der betontechnischen Eigenschaften wurden einheitlich Gesteinskörnungsgemische mit einem Größtkorn von 16 mm verwendet.

In Tabelle 1 sind einige chemische, mineralogische und physikalische Kenngrößen der 13 industriellen Gesteinskörnungen zusammengestellt. Die chemischen Analysen erfolgten mittels RFA (Haupt- und Nebenbestandteile), ICP-MS (Spurenelemente), Infrarotspektroskopie (CO₂, H₂O) und Titration (Freikalk nach Franke und Chlorid). Die Mineralphasen wurden mittels quantitativer RBA inkl. Rietfeldauswertung bestimmt. Die Rohdichte wurde gemäß DIN EN 1097-6 bestimmt.

Im Hinblick auf die Raumbeständigkeit kommt dem Freikalkgehalt sicherlich die größte Bedeutung zu. Das gilt insbesondere für die LDS, wohingegen die EOS diesbezüglich unkritisch sind. Für EOS kann eventuell ein zu hoher Periklasgehalt problematisch sein. Beim Freikalkgehalt ist zu beachten, dass die nach verschiedenen Methoden gemessenen Werte signifikant voneinander abweichen können.

Zemente

Für die Entwicklung des Prüfverfahrens und die betontechnischen Untersuchungen kam ein handelsüb-

Beton für		Laborversuche			Demonstratorversuch	
		XC4	XF3	XF4	Labor	TB-Werk
Zementgehalt (Z)	kg/m ³	320	360	360	300	302
w/z-Wert	-	0.60	0.50	0.50	0.60	0.60
LP-Gehalt (LP)	Vol.-%	1.5	1.5	5.0	1.5	1.5
Betonverflüssiger (BV)	M.-% v.Z.	-	-	-	0.4	0.7
Gesteinkörnung (GK)	l/m ³	687	686	650	694	690
Feine GK 0/2 mm	natürlich industriell	Vol.-%	0 32.5-36.5		35.0 0	39.2 0
Grobe GK 2/8 mm	natürlich industriell		0 27.0-36.0		25.0 0	27.5 0
Grobe GK 8/16 mm	natürlich industriell		0 31.0-37.5		0 40.0	14.9 18.4

Tabelle 2: Betonzusammensetzungen für die Bewertung der betontechnischen Eigenschaften (LP: Luftporenbildner; BV: Betonverflüssiger; GK: Gesteinkörnung; TB: Transportbeton)

Einflussgröße	Einheit	Variation
Freikalkgehalt der Gesteinkörnung	M.-%	hoch; mittel; tief
Größtkorn der Gesteinkörnung	mm	4; 8; 16
w/z-Wert	-	0,40; 0,50; 0,60
Prüftemperatur	°C	60; 80
Lagerungszeit	d	1-14

Tabelle 3: Art und Variationsspannweite der Einflussgrößen auf die Raumbeständigkeit der Betone

licher Hochofenzement CEM III/A 42,5 N zum Einsatz. Die eingehende Analyse des Zements zeigte, dass alle Anforderungen der DIN EN 197-1 zielsicher eingehalten wurden.

Betonzusammensetzung

Die Betone für die Entwicklung des Prüfverfahrens wurden entsprechend der Vorgaben des statistischen Versuchsplans zusammengesetzt (vgl. Tabelle 3). Sowohl der feine Bereich bis 2 mm als auch der grobe Bereich > 2 mm bestand aus derselben Gesteinkörnung. Lediglich bei den Gesteinskörnungsgemischen mit Kalksteinsplitt wurde quarzitischer Natursand der Fraktion 0/2 vom Niederrhein

als feine Gesteinkörnung verwendet. Im Hinblick auf die Verwendung von Schlacken als Substitut natürlicher Gesteinkörnungen stellt dieses Vorgehen sowohl aus beton- wie umwelttechnischer Sicht ein „Worst-Case-Szenario“ dar. Auf Basis des jeweiligen k-Werts des Gesteinskörnungsgemischs wurde der Wasseranspruch der Gesteinkörnung ermittelt und über den definierten w/z-Wert des Betons wurde der benötigte Zementgehalt berechnet.

Für die Überprüfung der betontechnischen Eigenschaften wurden die Betone entsprechend der Grenzrezepturen von DIN 1045-2

für die Expositionsklassen XC 4 und XF3/XF4 zusammengesetzt. Jedoch wurde, wie für Splittbeton üblich, der Zementgehalt etwas erhöht, um mit einem höheren Leimgehalt den negativen Einfluss der gebrochenen Gesteinkörnung auf die Verarbeitbarkeit des Frischbetons zu kompensieren (Tabelle 2).

Für den Demonstratorversuch und die dafür erforderlichen Laborversuche wurde eine typische Transportbetonrezeptur für gebrochene Gesteinkörnungen verwendet. Hierfür wurden Gesteinskörnungsgemische mit einem Größtkorn von 16 mm verwendet, die Sand bzw. Kies in den Fraktionen bis 8 mm mit der LDS 3 als industrieller Gesteinkörnung für die Fraktion 8/16 kombinierten. Auf Wunsch des Transportbetonwerks wurden zusätzlich auch Anteile der groben Fraktion 8/16 durch Kies ersetzt (Tabelle 2).

Herstellung und Lagerung der Betone

Alle Betone wurden gemäß DIN EN 12390-2 hergestellt. Die an den

Gesteinskörnungen ermittelte Wasseraufnahme wurde bei der Herstellung berücksichtigt. Der entsprechende Wasseranteil wurde der Gesteinskörnung vorab, wie bei der Verarbeitung rezyklierter Gesteinskörnungen üblich, dem Beton zugegeben, um dem negativen Einfluss des Wassersaugens auf die Verarbeitbarkeit des Frischbetons entgegenzuwirken. Dieses Wasser wurde nicht auf den w/z-Wert angerechnet, da davon auszugehen ist, dass es später nicht die Porosität des Zementsteins erhöht und damit die Dauerhaftigkeit des Betons gefährdet.

Alle Probekörper lagerten einen Tag erschütterungsfrei in den Formen bei 20 °C und anschließend nach dem Ausschalen für 6 Tage unter Wasser bei 20 °C. Die Prüfung der Raumbeständigkeit begann unmittelbar im Anschluss. Hingegen wurden die Probekörper für die Überprüfung der betontechnischen Eigenschaften, wie im nationalen Anhang der DIN EN 12390-2 beschrieben, zunächst noch weiter bis zum 28. Tag im Klimaraum bei 20 °C und 65 % r. F. gelagert.

ENTWICKLUNG DES PRÜFVERFAHRENS

In einem ersten Schritt wurden die zu betrachtenden Einflussgrößen und ihre zu berücksichtigenden Spannweiten mit dem Ziel definiert, deren Signifikanz für die Raumbeständigkeit, deren prüfbeschleunigende Wirkung sowie deren mögliche Neigung zur Artefaktbildung zu bewerten. Die Einflussgrößen und ihre variierten Spannweiten sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Neben den Einflussgrößen wurden auch verschiedene Prüfgrößen untersucht, mit denen sich eine zielsichere Bewertung vornehmen lässt. Berücksichtigt wurden neben der qualitativen visuellen Begutachtung die Änderungen sowohl des relativen dynamischen E-Moduls, bestimmt mittels Resonanzfrequenz oder Ultraschalllaufzeit, als auch der Dehnungen.

Die Prüfverfahrensentwicklung wurde mit Hilfe der Software „Minitab 20“ unterstützt. Aus der Vollmatrix aller möglichen Einflusskombinationen (Tabelle 3) wurden mit Hilfe der statistischen Methode der „sequenziellen Optimierung“ 63 optimale Versuche ausgewählt, die potenzielle Einflüsse bis zur zweiten Ordnung, d. h. quadratische Abhängigkeiten, berücksichtigen. Insgesamt wurden in die statistische Auswertung ca. 1.600 Datensätze einbezogen! Als Ergebnis der statistischen Auswertung konnte ein Prüfverfahren definiert werden, dessen Aussagekraft

in einem zweiten Schritt mit Ergebnissen aus Überprüfungs- und Auslagerungsversuchen abgeglichen wurde.

Im Labor wurden die betontechnischen Eigenschaften für solche Stahlwerksschlacken überprüft, die gemäß des letztlich entwickelten Prüfverfahrens eine hohe Raumbeständigkeit aufwiesen. Neben den Verarbeitungseigenschaften standen die Festigkeitsentwicklung und insbesondere die Dauerhaftigkeit der Betone im Fokus. Mit der LDS 3 wurden schließlich die gewonnenen Erkenntnisse in einem Demonstratorversuch in einem Transportbetonwerk überprüft.

Prüfdurchführung und Prüfgrößen

Nach der Wasserlagerung begann die Raumbeständigkeitsprüfung im Alter von 7 Tagen. Die Betonprobekörper wurden in einem Behälter mit 20 °C warmem Wasser gelagert. Der Behälter wurde innerhalb von 6 Stunden auf die jeweilige Prüftemperatur aufgeheizt. Anschließend lagerten die Probekörper im Wasserbad bei dieser Temperatur für maximal 14 Tage. Nach 1, 3, 7 und 14 Tagen wurden die Probekörper untersucht.

Neben der visuellen Beurteilung des Betonzustands aller Probekörper wurden an Prismen $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ (bis Größtkorn 8 mm) bzw. $50 \times 50 \times 25 \text{ mm}^3$ (Größtkorn 16 mm) die Längenänderung und der dynamische E-Modul mittels Resonanzfrequenz sowie an Würfeln mit einer Kantenlänge von 100 mm der dynamische E-Modul mittels Ultraschalllaufzeit bestimmt. Die Ergebnisse wurden in Relation zu den Ausgangswerten nach dem Aufheizen gesetzt, sodass der rein thermische Effekt eliminiert wurde und die Relativwerte direkt miteinander verglichen und bewertet werden konnten.

Die systematische Auswertung der Ergebnisse zeigte, dass mit Hilfe der zerstörungsfreien Messmethoden zur Längenänderung und zum E-Modul keine zielsichere Bewertung der Raumbeständigkeit der industriellen Gesteinskörnungen möglich war! Signifikante Änderungen dieser Messgrößen traten i. d. R. erst dann auf, wenn das Betongefüge bereits massiv geschädigt war (Abplatzungen oder Risse). Als zielführendes Bewertungskriterium wird daher eine visuelle Begutachtung der Probekörper vorgeschlagen. Wie in Bild 1 dargestellt, kann eine Gesteinskörnung nur dann als raumbeständig eingestuft werden, wenn während der 14-tägigen Prüfungen des mit ihnen her-



Bild 1: Visuelle Bewertung der Raumbeständigkeitsprüfung der Gesteinskörnungen. Kategorie 1 (links) = keine Schäden = bestanden. Kategorien 2 bis 5 (rechts) = Schäden in verschiedenen Intensitäten = nicht bestanden



Bild 2: Schädigungsintensität von Beton mit einem w/z -Wert von 0,60, einem Freikalkgehalt der Gesteinskörnung von 1,9 M.-% und einer Prüftemperatur von 60 °C in Abhängigkeit vom Größtkorn der Gesteinskörnung

gestellten Betons augenscheinlich keine Schäden festgestellt werden.

Auswahl der Prüfparameter und Definition des Prüfverfahrens

Die Auswertungen der statistisch angelegten Untersuchungen lieferten abgesicherte Aussagen zu den signifikanten Einflussparametern und deren Beitrag zur Prüfbeschleunigung. Erwartungsgemäß

hatte der Freikalkgehalt den statistisch ausgeprägtesten Einfluss auf die Betonschädigung sowohl nach 7 als auch nach 14 Prüftagen. Zu beiden Prüftagen nimmt die Schädigungsintensität mit steigendem Freikalkgehalt der Gesteinskörnung zu. Auch das Größtkorn der Gesteinskörnung war in beiden Fällen signifikant. Schäden sind früher und deutlicher zu erkennen, wenn das Größtkorn der Gesteinskörnung auf maximal

8 mm begrenzt wird, wie beispielhaft die Auswertung der visuellen Beobachtung für Beton mit einem w/z -Wert von 0,60, einem Freikalkgehalt der Gesteinskörnung von 1,9 M.-% und bei einer Prüftemperatur von 60 °C in Bild 2 zeigt.

Hingegen war der Einfluss des w/z -Werts statistisch betrachtet nicht signifikant. Jedoch ließen sich Tendenzen der Schädigungsintensität erkennen. So schien die Schädigungsintensität bei w/z -Werten von 0,50 geringer zu sein als bei höheren bzw. geringeren w/z -Werten. Dass Betone mit geringerem w/z -Wert als 0,50 bei gleichem Prüfalter tendenziell deutlicher geschädigt wurden, ist vermutlich auf das gröbere Betongefüge zurückzuführen, das seine Ursache in der schlechteren Verarbeitbarkeit des Frischbetons bei den geringen w/z -Werten hat, sofern diese nicht durch Fließmittelzugabe gezielt verbessert wird. Hingegen weist Beton bei einem



Bild 3: Schädigungsintensität von Beton mit einem w/z-Wert von 0,60, einem Freikalkgehalt der Gesteinskörnung von 1,9 M.-% und einer Prüftemperatur von 60 °C; links: Prisma 40 mm x 40 mm x 160 mm; rechts: 100 mm-Würfel

Betonzusammensetzung	<ul style="list-style-type: none"> ■ w/z-Wert 0,60 ■ Größtkorn 8 mm; Gesteinskörnung ggf. brechen ■ Bindemittelgehalt über k-Wert der GK und w/z-Wert definiert
Probekörpergeometrie	<ul style="list-style-type: none"> ■ Prismen 40 mm x 40 mm x 160 mm
Vorlagerung	<ul style="list-style-type: none"> ■ 1 d in Form bei 20 °C und > 95 % r. F. ■ 6 d unter Wasser bei 20 °C
Prüfbedingungen	<ul style="list-style-type: none"> ■ Prüftemperatur 60 °C ■ Aufheizen auf Prüftemperatur innerhalb von 6 h ■ Maximal 14 d Prüfung
Prüfgrößen	<ul style="list-style-type: none"> ■ Visuelle Bewertung nach 7 und 14 d ■ Begleitende Messung des dynamischen E-Moduls

Tabelle 4: Randbedingungen eines praxisnahen Prüfverfahrens zur Bewertung der Raumbeständigkeit von industriellen Gesteinskörnungen im Beton (GK: Gesteinskörnung)

w/z-Wert von 0,60 naturgemäß eine höhere Porosität auf. Dies begünstigt den Feuchtigkeitseintritt in den Beton, wodurch die Freikalkreaktion schneller beginnen kann und es somit früher zu ausgeprägteren Schäden kommt.

Aus der visuellen Bewertung der Probekörper lässt sich ferner ein Einfluss des Oberflächen-Volumen-Verhältnisses ableiten, wengleich auch dieser Einfluss nicht statistisch nachgewiesen

werden konnte. Tendenziell kam es früher zu größeren Abplatzungen, wenn Prismen anstelle von Würfeln geprüft wurden. Dies ist beispielhaft für Beton mit einem w/z-Wert von 0,60, einem Größtkorn von 8 mm, einem Freikalkgehalt der Gesteinskörnung von 1,9 M.-% und bei einer Prüftemperatur von 60 °C im Alter von 14 Prüftagen in Bild 3 dargestellt.

Auf der Grundlage der statistischen Auswertung der Beton-

versuche wurde ein praxisnahes und einfach durchzuführendes Prüfverfahren definiert, dessen Grundzüge in Tabelle 4 zusammengestellt sind.

Kalibration des Prüfverfahrens

Zur Kalibration des Prüfverfahrens wurden die 13 industriellen Gesteinskörnungen (Tabelle 1) mit dem neu entwickelten Prüfverfahren geprüft. Parallel wurden für Langzeituntersuchungen unter Praxisbedingungen Betonprobekörper (Balken 100 mm x 100 mm x 500 mm) gemäß der in Tabelle 2 beschriebenen Betonrezeptur für die Expositionsklasse XC4 hergestellt und nach 28-tägiger Vorlagerung im Freien ausgelagert. Diese Probekörper wurden und werden in regelmäßigen Intervallen begutachtet und es wird deren Dehnung bestimmt. Die bisher vorliegenden Ergebnisse sind in Bild 4 zusammengestellt.

Sämtliche EOS und die sandbehandelte LDS 3 wiesen gemäß dem Prüfverfahren eine ausreichende Raumbeständigkeit im Beton auf. Der Freikalk dieser Gesteinskörnungen war mit Werten < 0,3 M.-% sehr gering. Im Gegensatz dazu mussten alle unbehandelten LDS als nicht raumbeständig klassifiziert werden. Diese LDS wiesen Freikalkgehalte > 1,9 M.-% auf.

Die parallel durchgeführten Auslagerungsversuche konnten die gemäß dem Prüfverfahren getroffene Klassifizierung der Gesteinskörnungen bestätigen. Nach ca. 600 Tagen Auslagerung traten signifikante Gefügestörungen an den beiden Betonen auf, die die Gesteinskörnung mit den höchsten Freikalkgehalten enthielten. Als Schadenursache konnte zwei-

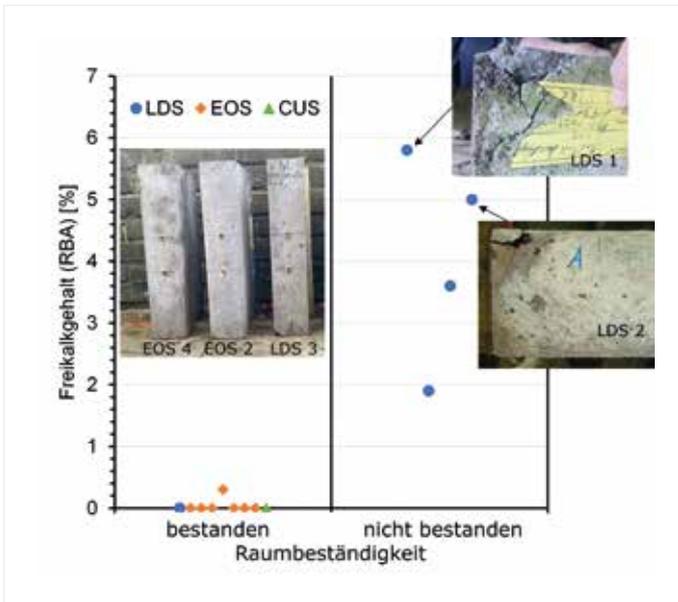


Bild 4: Ergebnisse des Prüfverfahrens in Relation zum Freikalkgehalt der Gesteinskörnungen und den Ergebnissen der Auslagerungsversuche

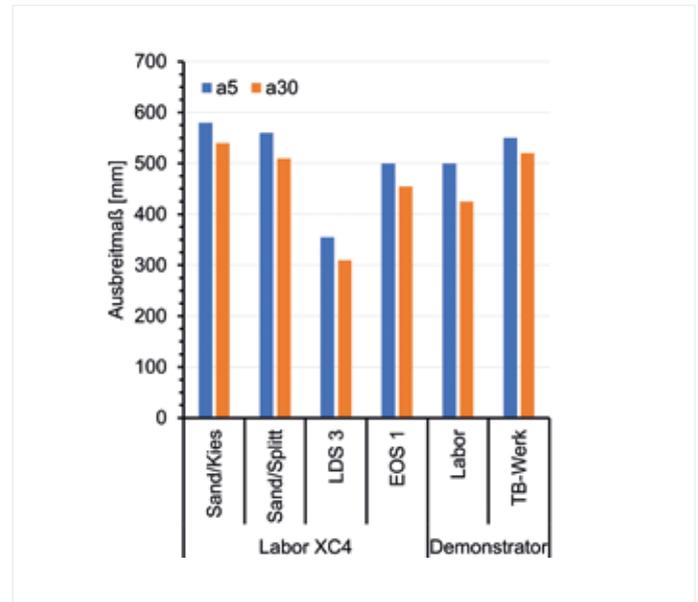


Bild 5: Ausbreitmaße der Betone 5 und 30 Minuten nach Wasserzugabe

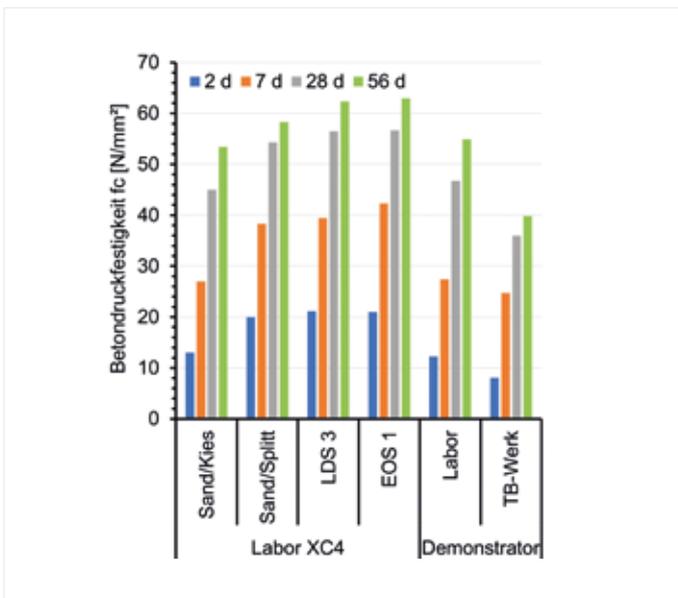


Bild 6: Festigkeitsentwicklung der Betone (TB: Transportbeton)

felsfrei die Volumenzunahme bei der Freikalkreaktion identifiziert werden. An den beiden anderen Betonen mit den als nicht raumbeständig eingestuft industriellen Gesteinskörnungen waren hingegen auch zum Projektende nach mehr als 700 Tagen noch keine Schädigungen erkennbar. Hier werden die weiterzuführenden Langzeituntersuchungen zeigen, ob und wann Gefügeschäden und Dehnungen auftreten.

BETONTECHNOLOGISCHE EIGNUNG DER GESTEINSKÖRNERUNGEN

Frischbetoneigenschaften

Für die Überprüfung der betontechnologischen Eignung der Gesteinskörnungen wurden die sandbehandelte LDS 3 und eine EOS (EOS 1) ausgewählt. Beide wiesen gemäß dem neuentwickelten Prüfverfahren eine hohe Raumbeständigkeit auf. Die Betone waren gemäß der in Tabelle 2 beschriebenen Betonrezeptur für die Expositionsklasse XC4 zusammengesetzt.

Als Maß für die Verarbeitbarkeit der Betone wurden die Ausbreitmaße 5 und 30 Minuten nach der Wasserzugabe ermittelt. Die Messwerte sind in Bild 5 dargestellt. Für das hier betrachtete Worst-Case-Szenario, bei dem sowohl für die feinen als auch für die groben Gesteinskörnungsfractionen gebrochenes Material verwendet wurde, verschlechterte sich erwartungsgemäß die Verarbeitbarkeit der Betone mit den industriellen Gesteinskörnungen gegenüber den Referenzbetonen. Für den Beton mit LDS 3 verringerten sich die Ausbreitmaße um ca. 40 %, für den mit der EOS 1 um ca. 15 %. Ursächlich ist die ungünstige splittrige Kornform insbesondere der feinen Gesteinskörnungsfraction.

Festigkeitsentwicklung

Die Festigkeitsentwicklung der Betone ist in Bild 6 dargestellt. Für die beiden Betone mit den industriellen

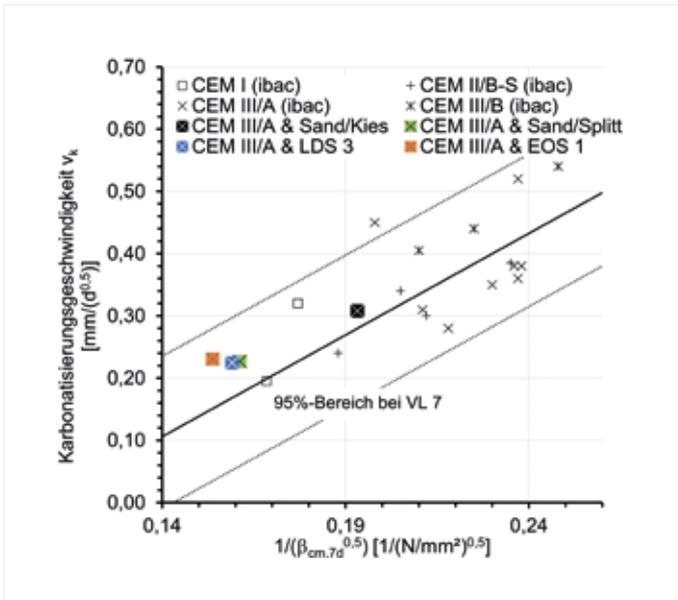


Bild 7: Karbonatisierungsgeschwindigkeit der Betone

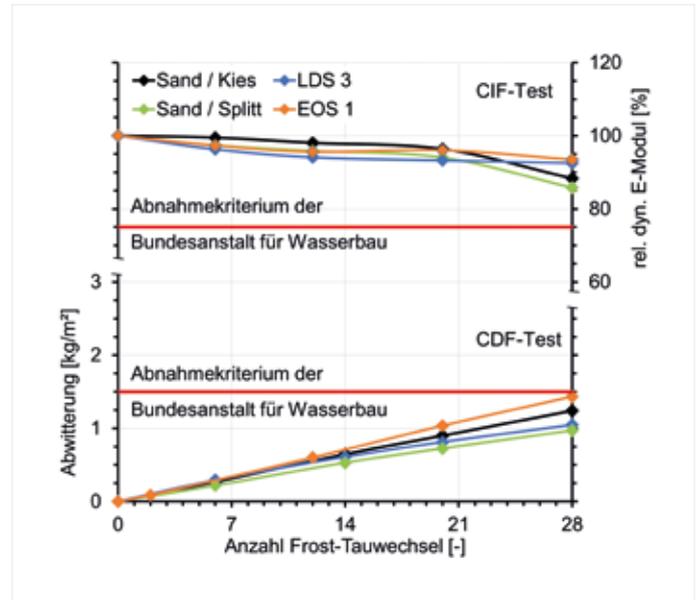


Bild 8: Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand; oben: Relativer dynamischer E-Modul (CIF-Test); unten: Abwitterung (CDF-Test)

len Gesteinskörnungen LDS 3 und EOS 1 ist sie vergleichbar mit der Festigkeit des Referenzbetons mit Kalksteinsplitt. Im Vergleich zum Referenzbeton mit Kies und Sand ist sie aufgrund der besseren Verzahnung der splittrigen Körner in der Zementsteinmatrix erwartungsgemäß höher.

Dauerhaftigkeit

Eine maßgebliche dauerhaftigkeitsrelevante Eigenschaft von Beton ist sein Karbonatisierungswiderstand. Zur Beurteilung des Karbonatisierungsverhaltens wurden an im Laborklima bei 20 °C und 65 % r. F. gelagerten XC4-Betonen (Tabelle 2) über einen Zeitraum von einem Jahr die Karbonisierungstiefen bestimmt. Aus ihnen wurde in Anlehnung an DIN EN 12390-10 [15] die Karbonatisierungsgeschwindigkeit berechnet. Sie ist in Bild 7 dem reziproken Wert der Druckfestigkeit nach 7 Tagen gegenübergestellt. Diese Darstellung ist dem Zulassungsverfahren des Deutschen Instituts für Bautechnik entlehnt, mit dem das Karbonati-

sierungsverhalten neuer Binde-mittelsysteme im Vergleich zu bekannten Systemen beurteilt wird. Ferner sind zum Vergleich in der Darstellung Ergebnisse und das 95%-Prognoseband aus der Datenbank des Instituts für Baustoffforschung ibac der RWTH Aachen University hinterlegt, die u. a. in [16] veröffentlicht sind. Die beiden Betone mit LDS 3 und EOS 1 verhalten sich demnach vergleichbar zu den beiden Referenzbetonen. Alle Betone liegen im 95%-Prognoseband. Daraus ist abzuleiten, dass das Karbonatisierungsverhalten der Betone sowohl mit Stahlwerksschlacken als industrieller Gesteinskörnung als auch mit natürlichen Gesteinskörnungen dem Verhalten üblicher normkonformer Betone entsprach.

Neben dem Karbonatisierungsverhalten wurde als weitere wesentliche dauerhaftigkeitsrelevante Eigenschaft auch der Frost- bzw. Frost-Tausalz-Widerstand der Betone untersucht. Die Ergebnisse sind in Bild 8 dargestellt. Der Frost-

widerstand wurde an Betonen mit dem CIF-Verfahren nach DIN CEN/TR 15177 [17] bestimmt, die gemäß der Rezeptur XF3 (Tabelle 2) zusammengesetzt waren. Die Bundesanstalt für Wasserbau (BAW) hat für diese Prüfung als maßgebendes Abnahmekriterien eine maximale Änderung des relativen dynamischen E-Moduls (RDM) auf 75 % nach 28 Frost-Tauwechseln definiert. Da die verwendeten Gesteinskörnungen einen hohen Frost-Tauwiderstand nach DIN EN 12620 aufwiesen, konnte erwartet werden, dass die Betone sowohl mit Stahlwerksschlacken als industrieller Gesteinskörnung als auch mit natürlichen Gesteinskörnungen die Anforderung zielsicher einhalten. Wie Bild 8 (oben) zeigt, bestätigten die geringen E-Modul-Abnahmen diese Erwartung.

Der Frost-Tausalz-Widerstand wurde mit dem CDF-Verfahren nach DIN CEN/TS 12390-9 [18] an Betonen der Rezeptur XF4 (Tabelle 2) bestimmt. Für diesen Test hat



Bild 9: Herstellung der „Legosteine“ im Transportbetonwerk der Spenner Herkules GmbH



Bild 10: Herstellung des Wandelements im Transportbetonwerk der Spenner Herkules GmbH und dessen Lagerung im FEhS-Institut

die BAW ein Abnahmekriterium von maximal $1,5 \text{ kg/m}^2$ nach 28 Frost-Tauwechseln definiert. Mit Werten zwischen $0,97 \text{ kg/m}^2$ und $1,43 \text{ kg/m}^2$ wurde dieses Kriterium von allen Betonen eingehalten.

DEMONSTRATORVERSUCH

Basierend auf den Laboruntersuchungen wurde die LDS 3 ausgewählt, um die Laborerkenntnisse in einem Demonstratorversuch in den Industriemaßstab zu übertragen. Der Versuch wurde zusammen mit der Spenner Herkules GmbH geplant und in einem Transportbe-

tonwerk der Gruppe umgesetzt. Insgesamt wurden zweimal je 5 m^3 Transportbeton hergestellt. Um den Transport im Fahrmischer zur Baustelle zu simulieren, wurde der Beton in der Mischtrommel des Fahrmischers bei üblicher leichter Rotation für 45 min bewegt. Anschließend wurden Probekörper zur Bestimmung der Festigkeiten und drei Demonstratorbauteile (zwei je 1 m^3 große „Legosteine“ sowie ein Wandelement von rd. 65 l) hergestellt (Bilder 9 und 10). An diesen im Freien gelagerten Demonstratorbauteilen wird die

Betondauerhaftigkeit auch nach Beendigung des Forschungsvorhabens über die kommenden Jahre hinweg überprüft und dokumentiert werden.

Es wurde zunächst eine Transportbetonrezeptur konzipiert, bei der nur die grobe Fraktion 8/16 vollständig aus LDS 3, die feine Fraktion 0/2 aus Sand und die Fraktion 2/8 aus Kies bestand. Anschließend wurden die Frischbetoneigenschaften im Labor bestimmt. Die Verarbeitung des Betons verbesserte sich durch die reduzierte Verwendung der LDS 3 sowie durch die Verwendung eines Betonverflüssigers signifikant, obwohl der Beton 20 kg/m^3 weniger Zement und damit ca. 19 l/m^3 weniger Bindemittelleim enthielt (Bild 5). Das Verarbeitungsverhalten entsprach ebenso wie die Festigkeitsentwicklung den vom Herstellwerk definierten Anforderungen (Bilder 5 und 6).

Trotz dieser vielversprechenden Ergebnisse wurde, basierend auf den Erfahrungen des Transportbetonwerks mit Beton mit Hochofenschlacke, beschlossen, auch in der groben Gesteinskörnungsfraction 8/16 teilweise Kies zu verwenden. Sie bestand daher zu 60 % aus LDS 3 und zu 40 % aus Kies. Dieser weitere Austausch führte zu einer weiteren Verbesserung der Verarbeitbarkeit. Die Ausbreitmaße zu den Prüfzeitpunkten waren nunmehr vergleichbar zu denen der Referenzbetone (Bild 5). Der Beton behielt bis zu seiner Verarbeitung nach 45 Minuten seine „sehr weiche“ Konsistenz.

Bei beiden Betonen des Demonstratorversuchs (8/16 aus 100 % LDS 3 bzw. aus 60 % LDS 3 und 40 % Kies) sanken die Festigkeiten

mit steigendem Gehalt an natürlicher runder Gesteinskörnung im Gesteinskörnungsgemisch, da die oben beschriebene positive Verzahnungswirkung der gebrochenen LDS vermindert wurde (Bild 6). Für die im Vergleich zu den Laborbetonen deutlich geringere Nacherhärtung der Betone im Alter zwischen 28 und 56 Tagen konnte noch keine abschließende Erklärung gefunden werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Ein wesentliches Ziel des Forschungsvorhabens war es, ein Prüfverfahren zu entwickeln, mit dem zeitnah und sicher die Raumbeständigkeit von industriellen Gesteinskörnungen im Beton beurteilt werden kann. Dieses Ziel wurde erreicht. Die parallel erfolgten und weiter fortgeführten Auslagerungsversuche an Betonprobekörpern bestätigen bereits die im Laborversuch getroffenen Aussagen.

Ein weiteres Ziel des Forschungsvorhabens war, die betontechno-

logische Eignung der industriellen Gesteinskörnungen nachzuweisen. Es zeigte sich, dass die benötigte Festigkeitsentwicklung und die erforderlichen Dauerhaftigkeitseigenschaften erreicht wurden. Hinsichtlich der Verarbeitbarkeit des Frischbetons sind die Probleme aufgetreten, die generell bei der Verwendung gebrochener Gesteinskörnungen und insbesondere bei einem Austausch auch der Sandfraktion 0/2 zu erwarten sind (Worst-Case-Betrachtung). Diesen Problemen kann aber durch verschiedene Maßnahmen entgegengewirkt werden, wie Begrenzung der Natursteinsubstitution, Vornässung oder verarbeitungsfördernde Betonzusatzmittel.

DANKSAGUNG

Das IGF-Vorhaben 21567 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 Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Für diese Förderung sei an dieser Stelle gedankt.

Der Spenner Herkules GmbH danken die Autoren für die Unterstützung und die gute Kooperation insbesondere bei der Planung und Durchführung des Demonstratorversuchs. <<<

LITERATUR

- [1] Bundesverband Baustoffe – Steine und Erden e. V.: bbs-Zahlenspiegel 2022. Berlin, 2022
- [2] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe: Deutschland – Rohstoffsituation 2020. Hannover 2021
- [3] Bundesverband Baustoffe – Steine und Erden e. V.: Die Nachfrage nach Primär- und Sekundärrohstoffen der Steine-und-Erden-Industrie bis 2040 in Deutschland. Berlin, 2022
- [4] Reichsverkehrsministerium: Richtlinien zur Verwendung von Hochofenschlacke als Betonzuschlagstoff, 1917
- [5] Guttman, A.: Die Verwendung der Hochofenschlacke. 2. Auflage, Düsseldorf, 1934
- [6] Gutt, W.; Kinniburgh, W.; Newman, A. J.: Blastfurnace slag as aggregate for concrete. Magazine of Concrete Research 19 (1967) Nr. 59, S. 71–82
- [7] Sideris, K.: Durability of concrete prepared with electric arc furnace slag aggregates. 10th European Slag Conference, Thessaloniki, 08.–11.10.2019
- [8] Papayianni, I.; Anastasiou, E.: Utilization of electric arc furnace steel slags in concrete products. 6th European Slag Conference, Madrid, 20.–22.10.2010
- [9] Anastasiou, E.: Heavyweight concrete with ferronickel and steel slag aggregates. 10th European Slag Conference, Thessaloniki, 08.–11.10.2019
- [10] Faleschini, F.; Zanini, M. A.; Pellegrino, C.: New perspectives in the use of electric arc furnace slag as coarse aggregate for structural concrete. 8th European Slag Conference, Linz, 21.–23.10.2015
- [11] Manolova, E.; Stoyanova, V.: Characteristics of iron-silicate fines as replacement material in cement concrete. 5th International Slag Valorisation Symposium, Leuven, 03.–05.04.2017
- [12] Deutsches Institut für Bautechnik (DIBt): Muster-Verwaltungsvorschrift Technische Baubestimmungen (MVV TB) 2023/1, April 2023. Anhang 10 – Anforderungen an bauliche Anlagen bezüglich der Auswirkungen auf Boden und Gewässer (ABuG), Stand April 2022
- [13] FEhS-Institut: Untersuchungen zur Verwendbarkeit von Stahlwerksschlacken als Zuschlag für Mörtel und Beton. Schlussbericht zum IGF-Vorhaben Nr. 12968 N, Duisburg, 2003
- [14] FEhS-Institut: Eignung metallurgischer Schlacken für die Verwendung als Gesteinskörnung in Beton. Schlussbericht zum IGF-Vorhaben Nr. 21567 N, Duisburg, 2023
- [15] DIN EN 12390-10:2019-08 Prüfung von Festbeton – Teil 10: Bestimmung des Karbonatisierungswiderstandes von Beton bei atmosphärischer Konzentration von Kohlenstoffdioxid
- [16] FEhS-Institut und Institut für Baustoffforschung der RWTH Aachen University (ibac): Entwicklung von Anwendungsregeln für Hüttensandmehl als Betonzusatzstoff. Schlussbericht zum IGF-Vorhaben Nr. 16743 N. Duisburg, 2015
- [17] CEN/TR 15177:2006-06 Prüfung des Frost-Tauwiderstandes von Beton – Innere Gefügestörung
- [18] DIN CEN/TS 12390-9:2017-05 Prüfung von Festbeton – Teil 9: Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand – Abwitterung

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