Report.

Wissenschaftsprojekte des FEhS-Instituts **2024**

ISSN 2701-6684 (print) I 2701-6706 (online) I 31. Jahrgang

3 Die Verwendung von Stahlwerksschlacken als Gesteinskörnung im Beton
> Dr. rer. nat. A. Sokol

12 Reduzierung der Freisetzung von Vanadium aus Elektroofenschlacken
> Dr. rer. nat. A. Sokol

27 Erzeugung und Nutzung von Eisenhüttenschlacken in Deutschland im Jahr 2023
> Dr.-Ing. Th. Merkel

29 Dauerhaftigkeit von Beton nach dem Performance-Prinzip – Bewertung von Laborprüfverfahren zum Frost-/Frost-Tausalzwiderstand
> Dr.-Ing. V. Feldrappe; Dr.-Ing. A. Ehrenberg

39 Neue Grenzwerte für Chrom und Vanadium in EU-Düngemitteln per delegiertem Rechtsakt eingeführt
> Dr. sc. agr. H.-P. König

INSTITUT FÜR BAUSTOFF FORSCHUNG

FEhS

DIE VERWENDUNG VON STAHLWERKS-SCHLACKEN ALS GESTEINSKÖRNUNG IM BETON

Dr. rer. nat. A. Sokol
(FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e. V.)

EINLEITUNG

Beton besteht neben Bindemittel und Wasser zu etwa 70 Vol.-% aus Gesteinskörnung, deren physikalischen, mineralogischen und chemischen Eigenschaften wesentlich für die Tragfähigkeit und die Dauerhaftigkeit eines Betonbauwerkes verantwortlich sind. Gesteinskörnungen können natürlichen Ursprungs, industriell hergestellt oder rezykliert sein.

Im Jahr 2021 wurden in Deutschland rund 583 Millionen Tonnen natürliche Gesteinskörnungen wie Kiese, Sande und gebrochene Natursteine gewonnen, die zu 96 % für Bauzwecke verwendet wurden [1]. Der Abbau dieser Ressourcen bedeutet erhebliche Eingriffe in den Natur- und Landschaftshaushalt und geht mit Lärm, Staubentwicklung sowie langen Transportwegen zum Betonhersteller einher. Auch in den nächsten Jahrzehnten ist nicht mit einer Verringerung des enormen Materialbedarfs zu rechnen. Je nach wirtschaftlicher Dynamik könnte die Nachfrage gemäß einem Szenario des Bundesverbandes Baustoffe sogar ansteigen [2]. Industrielle Nebenprodukte wie Stahlwerksschlacken (SWS) bieten eine Möglichkeit, natürliche Gesteinskörnungen zum Teil zu ersetzen, wodurch natürliche Ressourcen geschont und gleichzeitig ein Beitrag zur Kreislaufwirtschaft geleistet wird. Angesichts des wachsenden politischen Drucks in Richtung Ressourcenschonung, Kreislaufwirtschaft und CO_2-Vermeidung sowie einer zunehmenden Ablehnung in der Bevölkerung für z. B. die Kiesgewinnung sind die Hersteller und Nutzer von Beton sogar zunehmend gezwungen, alternative Gesteinskörnungen zu suchen, weshalb seit einiger Zeit auch das Interesse an SWS wächst.

Obwohl Hochofenschlacken (HOS) seit etwa 100 Jahren als Gesteinskörnung im Beton oder granuliert als Klinkerersatzstoff ohne Nachweis der Umweltverträglichkeit genutzt werden dürfen, stoßen Stahlwerksschlacken (SWS) auf regulatorische Hürden, die ihren Einsatz behindern. Das geltende umweltrelevante Regelwerk für diesen Anwendungsbereich, Anhang 10 „Anforderungen an bauliche Anlagen bezüglich der Auswirkungen auf Boden und Gewässer (ABuG)“ der Muster-Verwaltungsvorschrift Technische Baubestimmungen (MVV TB) [3], legt neben Eluatgrenzwerten für die Ausgangskörnung und die daraus hergestellten Betone auch Grenzwerte für die Feststoffgehalte fest. Für SWS führt die Festlegung von Feststoffgrenzwerten zu der Situation, dass sie vom Einsatz als Betonzusatzstoff ausgeschlossen sind. Dabei ist es ausschließlich der Grenzwert für den Parameter $Chrom_{gesamt}$ (600 mg/kg), bei dem es aus metallurgischen Gründen stets zu Überschreitungen kommt. Obwohl Untersuchungen zeigen, dass die Eluate der Ausgangskörnung in den meisten Fällen die entsprechenden Grenzwerte einhalten, bleibt der Einsatz von SWS von vornherein untersagt.

Im Gegensatz dazu wird im Bereich des Verkehrswegebaus die Umweltverträglichkeit gemäß Ersatzbaustoffverordnung (EBV) [4] ausschließlich anhand des Auslaugverhaltens beurteilt. Feststoffgehalte werden nicht betrachtet. Entscheidend für die Umweltverträglichkeit ist vielmehr die Frei-

setzung umweltrelevanter Parameter, die nicht von ihren Gesamtgehalten, sondern von der mineralischen Bindung abhängig ist. Die Gesamtgehalte lassen keine Rückschlüsse auf Freisetzung oder Auslaugung potenzieller Schadstoffe zu.

Aufgrund der unterschiedlichen Bewertungskonzepte entsteht die paradoxe Situation, dass identisches Material einerseits im Verkehrswegebau ungebunden oder gebunden verwendet werden darf, während es andererseits als Bestandteil einer dichten Betonmatrix nicht genutzt werden darf. Mit der Absicht, zur Auflösung dieses Paradoxons einen Beitrag zu leisten, wurde ein Forschungsprojekt durchgeführt. In diesem erfolgten umfangreiche Untersuchungen sowohl zur technischen Eignung als auch zur Umweltverträglichkeit von SWS als industrielle Gesteinskörnungen im Beton.

ZIELSETZUNG DES PROJEKTES

Im IGF-Forschungsvorhaben 21567 N [5] „Eignung metallurgischer Schlacken für die Verwendung als Gesteinskörnung in Beton" stand ein ganzheitlicher Ansatz im Mittelpunkt, der auch die Nutzung der Betone für rezyklierte Gesteinskörnungen berücksichtigt. Ein wichtiges Ziel des Projekts war zudem die Schaffung einer umfassenden Datenbasis, die bisher für Betonanwendungen nicht verfügbar war. Diese wird für Diskussionen mit Behörden genutzt, um auf eine Änderung des Regelwerks hinzuwirken, sodass der Einsatz von SWS als Betongesteinskörnung zugelassen wird. Weiterhin war die Entwicklung eines praxisnahen Prüfverfahrens zur Bewertung der Raumbeständigkeit ein Ziel des Projektes.

Dieser Beitrag beschäftigt sich mit den umweltrelevanten Aspekten. Die technischen Aspekte wurden bereits in einem vorherigen Beitrag dargestellt [6].

DURCHGEFÜHRTE UNTERSUCHUNGEN

Für die Untersuchungen wurden vier LD-Schlacken (LDS) und sieben Elektroofenschlacken (EOS) analysiert und mit natürlichen Gesteinskörnungen verglichen. Sowohl die Ausgangsmaterialien als auch die mit den Gesteinskörnungen hergestellten Betonkörper wurden gemäß den Anforderungen der ABuG [3] untersucht. Ferner wurden zu Beginn des Projektes neun Betonkörper mit den Gesteinskörnungen hergestellt und im Freien ausgelagert. Nach einer Lagerungszeit von 2 Jahren wurden einige der Auslagerungskörper gebrochen und auch hinsichtlich der Eluierbarkeit untersucht. Insgesamt ergaben die Untersuchungen, dass EOS für den Einsatz als Gesteinskörnung in Beton geeignet sind, da sie die erforderliche Festigkeitsentwicklung und Dauerhaftigkeit aufweisen. Im Gegensatz dazu sind die Freikalkgehalte bei LDS oft zu hoch, um die Anforderungen an die Raumbeständigkeit zu erfüllen. Aus diesem Grund werden im Folgenden ausschließlich Daten für die EOS präsentiert.

UMWELTVERTRÄGLICHKEIT DER SWS BEIM EINSATZ IM BETON

Die Bewertung der Umweltverträglichkeit mineralischer Baustoffe erfordert primär die Bewertung der Freisetzung bzw. Auslaugung von umweltrelevanten Elementen in Kontakt mit Boden und Wasser. Hierfür existieren verschiedene Laborprüfverfahren, die in Schüttel-, Stand- bzw. Trogverfahren und Säulenverfahren unterschieden werden. Im Bereich des Hochbaus werden gemäß ABuG das Schüttelverfahren 10:1 (DIN EN 12457-4, [7]) sowie das Trogverfahren (DIN EN 16637-2, [8]) angewendet.

Die Freisetzung von umweltrelevanten Spurenelementen ist maßgeblich von der mineralischen Bindung und der Löslichkeit der Mineralphasen abhängig. Aus diesem Grund ist meistens kein direkter Zusammenhang zwischen Feststoffgehalt und Eluatkonzentration erkennbar. Bei Betonbauweisen verhindert zudem die Zementsteinmatrix einen direkten Kontakt der Gesteinskörnung mit Wasser, sodass ausgelaugte Bestandteile nur durch Diffusion an die Bauteiloberfläche gelangen können. Aufgrund von Diffusionswiderständen und der chemischen Einbindung zahlreicher Bestandteile in Zementstein sind nur geringe Konzentrationen umweltrelevanter Parameter zu erwarten [9, 10]. Dennoch werden im Regelungsbereich des Hochbaus in der ABuG [3] neben Eluatgrenzwerten auch Feststoffgrenzwerte festgelegt.

Bewertung der Feststoffgehalte gemäß ABuG

Die gemäß ABuG [3] gemessenen Spurenelementgehalte im Königswasserauszug sind in Tabelle 1 gegeben. Die Ergebnisse bestätigen die bereits bekannte Tatsache, dass bei den SWS allein der Parameter Chrom im Feststoff (Cr_{ges} = 600 ppm) gemäß ABuG überschritten wird. Alle anderen Anforderungswerte werden eingehalten. Da unter toxikologischen Gesichtspunkten das sechswertige Chrom (Cr-VI) die höhere Relevanz hat, weil es gemäß der CLP-Verord-

		EOS 1	EOS 2	EOS 3	EOS 4	EOS 5	EOS 6	EOS 7	Anforderungswerte
As	mg/kg	2,17	1,9	1,69	3,92	1,64	1,0	1,09	150
Pb	mg/kg	9,35	2,58	6,3	17,75	2,0	0,2	0,81	700
Cd	mg/kg	0,29	0,07	0,10	0,29	0,1	<0,1	<0,1	10
Cr_{gesamt}	mg/kg	3.053	10.942	5.698	10.378	3.022	5.178	6.265	600
Cu	mg/kg	121	110	173	165	85,9	44,6	249	400
Ni	mg/kg	28,1	27,9	20,8	7,63	10,89	7,1	46,03	500
TI	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	7
Hg	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	5
Zn	mg/kg	274	180	186	116	104	96,8	105	1.500
Cr-VI	mg/kg	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	–

cyan = Anforderung erfüllt, rot = Anforderung nicht erfüllt

*Tabelle 1: Feststoffgehalte der **Elektroofenschlacken** im Königswasseraufschluss und Vergleich mit den Anforderungswerten der ABuG, Tabelle A-3*

nung [11] als akut und chronisch toxisch für Gewässer (Kategorie 1), sensitivierend für die Haut (Kategorie 1) und karzinogen (Kategorie 1B) eingestuft ist [12], wurde für die Proben zusätzlich der Anteil an Cr-VI (gemäß DIN EN 196-10 [13]) bestimmt. Die Werte liegen stets unterhalb der Bestimmungsgrenze von 1 mg/kg.

Bewertung des Elutionsverhaltens gemäß ABuG

Die Ergebnisse der Elutionsversuche gemäß ABuG [3], durchgeführt mit der puren Ausgangskörnung, den daraus hergestellten Betonen und den rezyklierten Betonkörpern, sind in den Tabellen 2 bis 5 aufgeführt. Bei der Bewertung des Freisetzungsverhaltens der Ausgangskörnung mittels des Schüttelverfahrens 10:1 (DIN EN 12457-4 [7]) wurden teilweise erhöhte Werte für Vanadium und Chrom festgestellt, die die Anforderungswerte der ABuG überschreiten (Tabelle 2). Insbesondere EOS 2 zeigt eine auffällige Chromfreisetzung, die jedoch aufgrund langjähriger Erfahrung und umfangreicher Datensätze als absolute Ausnahme zu betrachten ist. Die meisten Chrombindungen in den Schlacken sind in schwer löslichen Mineralphasen gebunden, was zu einer geringen Freisetzung führt. Bei EOS 7 liegt die Vanadiumkonzentration über dem ABuG-Grenzwert.

Die Untersuchungsergebnisse der Betonkörper zeigen praktisch keine Überschreitungen der Grenzwerte (Tabelle 3). Geringfügige Überschreitungen des Parameters Vanadium stellen kein Ausschlusskriterium dar, da Vanadium derzeit aufgrund fehlender Modellierungsdaten und daraus resultierender niedriger Schätzungen ausgesetzt ist.

Die Ergebnisse für die rezyklierten Gesteinskörnungen aus den Betonen sind in Tabelle 4 (nach einer Lagerungszeit von 56 Tagen) und Tabelle 5 (nach ca. 2 Jahren) aufgeführt und mit den entsprechenden Anforderungswerten verglichen. Hinsichtlich der Prüfparameter der ABuG sind neben den anorganischen Anforderungswerten für rezyklierte Gesteinskörnung (Tabelle A-2 der ABuG, [3]) auch die Anforderungswerte für Stahlwerkschlacken eingetragen (Tabelle A-3 der ABuG, [3]). Dies hat den Hintergrund, dass die in der ABuG festgelegten Grenzwerte für RC-Materialien unter der Annahme definiert wurden, dass SWS nicht in dieser rezyklierten Gesteinskörnung enthalten ist. So müssen zum Teil auch andere Parameter geprüft werden (beispielsweise ist Fluorid nur bei SWS ein Prüfparameter). Ein Vergleich mit den SWS-Werten gibt somit Aufschluss darüber, ob sich gegenüber dem Originalzustand (ohne Beton) nach dem Einsatz im Beton Änderungen ergeben haben. Die Ergebnisse zeigen, dass die rezyklierten Gesteinskörnungen sämtliche Anforderungswerte erfüllen. Die erhöhten Werte für pH-Wert und Leitfähigkeit werden nicht als Überschreitung interpretiert, da gemäß ABuG diese keine Ausschlusskriterien darstellen, solange der Betonanteil des untersuchten Materials mindestens 60 M-% beträgt [3], was in diesem Fall gegeben ist.

Pure Gesteinskörnung
Schüttelverfahren 10:1 (DIN EN 12457-4, Körnung 0/10 mm)

		EOS 1	EOS 2	EOS 3	EOS 4	EOS 5	EOS 6	EOS 7	Anforderungswerte
pH-Wert		11,4	11,4	11,0	11,3	11,1	11,6	11,2	11–13
LF*	µS/cm	702	667	292	693	275	872	480	1.500
Cr_{gesamt}	µg/l	7,2	616	4,9	10,3	6,8	1,0	15,1	100
V	µg/l	134	94,1	151	201	132	22,6	323	250
F	mg/l	<0,4	<0,4	0,6	0,5	0,4	3,7	<0,4	5
Cr-VI	µg/l	<10	608	<10	<10	<10	<10	<10	–

cyan = Anforderung erfüllt, rot = Anforderung nicht erfüllt
** Überschreitungen stellen kein Ausschlusskriterium dar, wenn der Betonanteil des untersuchten Materials mindestens 60 Masse-% beträgt.*

Tabelle 2: Eluatkonzentrationen der Elektroofenschlacken aus dem Schüttelverfahren 10:1 (Körnung 0/10 mm) und Vergleich mit den Anforderungswerten der ABuG, Tabelle A-3 (SWS)

Betonkörper, DIN CEN/TS 16637-2

		EOS 1	EOS 2	EOS 3	EOS 4	EOS 5	EOS 6	EOS 7	Anforderungswerte
Sb	mg/m²	0,19	0,22	0,21	0,21	0,17	0,08	0,16	5,5
As	mg/m²	0,12	0,03	0,13	0,16	0,13	0,11	0,11	11
Ba	mg/m²	79	27	125	89	192	57	192	375
Pb	mg/m²	0,13	0,04	0,18	0,18	0,31	0,13	0,13	7,7
Cd	mg/m²	0	0	0	0	0	0,02	0,02	0,56
Cr	mg/m²	0,21	1,39	0,68	0,71	0,21	0,39	0,5	7,7
Cr-VI	mg/m²	0	0	0	0	0	0	0	6,6
Co	mg/m²	0,07	0,07	0,08	0,09	0,1	0,12	0,08	8,8
Cu	mg/m²	0,26	0,48	0,77	0,9	0,62	0,93	0,98	15,4
Mo	mg/m²	1,28	0,14	0,3	0,23	0,23	0,13	0,28	38,6
Ni	mg/m²	0,05	0,27	0,2	0,21	0,04	0,34	0,4	15,4
Hg	mg/m²	0	0	0,01	0,01	0	0	0	0,22
Tl	mg/m²	0,02	0	0	0,01	0	0	0	0,88
V*	mg/m²	0,72	2,52	3,37	4,63	4,22	7,66	4,12	4,4
Zn	mg/m²	1,28	3,61	2,25	2,28	1,24	4,88	5,5	63,9
Cl^-	mg/m²	875	375	700	625	883	933	733	275.500
F^-	mg/m²	0	0	0	0	0	0	0	826
SO_4^{2-}	mg/m²	875	375	883	908	817	450	675	264.500

**derzeit ausgesetzt*
cyan = Anforderung erfüllt, orange = Anforderungswert überschritten jedoch kein Ausschluss

Tabelle 3: Kumulativ freigesetzte Mengen im Trogverfahren nach DIN CEN/TS 16637-2 mit Betonwürfeln (0,06 m²) und 5 Liter Eluent, Hinweis: Eluatkonzentrationen < Bestimmungsgrenze wurden für die Berechnung c = 0 gesetzt

Rezyklierte Betonkörper nach 56 Tagen
Schüttelverfahren 10:1 (Körnung 2/10 mm)

		Beton mit EOS 1	Beton mit EOS 2	Beton mit EOS 3	Beton mit EOS 4	Beton mit EOS 5	Beton mit EOS 6	Beton mit EOS 7	Tabelle A-3 SWS	Tabelle A-2 rez. GK
pH-Wert*		12,4	12,6	12,4	12,3	12,3	12,3	12,3	10–13	7–12
LF*	µS/cm	4.160	5.190	4.530	3.320	3.950	3.370	3.240	1.500	3.000
Cl^-	mg/l	3,7	2,0	4,2	3,9	5,2	2,8	3,2	-	150
SO_4	mg/l	14	1,8	8,2	13	12	9,5	8,1	-	600
As	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	-	50
Pb	µg/l	0,7	0,6	0,6	0,3	1,0	0,4	0,3	-	100
Cd	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	-	5
Cr_{gesamt}	µg/l	5,7	40,2	9,9	6,6	6,2	11	9,9	100	100
Cu	µg/l	1,5	1,7	1,9	2,2	1,7	1,2	2,6	-	200
Ni	µg/l	0,6	0,3	0,4	0,5	0,3	0,4	0,4	-	100
Hg	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	-	2
Zn	µg/l	5,8	6,3	6,4	5,0	5,1	5,0	4,6	-	400
PI	µg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	100
V	µg/l	1,0	0,9	0,5	2,4	1,6	2,2	4,1	250	-
F^-	µg/l	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	5	-
Cr-VI	µg/l	<10	30	<10	<10	<10	11	<10	-	-

cyan = Anforderung erfüllt, orange = Anforderungswert überschritten, jedoch kein Ausschluss
** Überschreitungen stellen kein Ausschlusskriterium dar, wenn der Betonanteil des untersuchten Materials mindestens 60 Masse-% beträgt.*

*Tabelle 4: Eluatkonzentrationen der rezyklierten Gesteinskörnungen aus **EOS** aus dem Schüttelverfahren 10:1 (Körnung 2/10 mm) und Vergleich mit den Anforderungswerten der ABuG für Stahlwerksschlacken (SWS) und rezyklierte Gesteinskörnungen (rez. GK)*

Rezyklierte Auslagerungskörper (nach ca. 2 Jahren)
Schüttelverfahren 10:1 (Körnung 2/10 mm)

		Beton mit EOS 1	Beton mit EOS 2	Beton mit EOS 3	Beton mit EOS 4	Beton mit EOS 6	Tabelle A-3 SWS	Tabelle A-2 rez. GK
pH-Wert*		11,9	12,0	11,9	11,8	11,9	10–13	7–12
LF*	µS/cm	1.908	2.390	1.475	1.453	1.502	1.500	3.000
Cl^-	mg/l	2,1	2,3	3,0	2,5	1,7	-	150
SO_4	mg/l	13	13	16	15	16	-	600
As	µg/l	<0,1	<0,1	0,2	<0,1	0,1	-	50
Pb	µg/l	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	-	100
Cd	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	-	5
Cr_{gesamt}	µg/l	1,2	27	1,6	1,3	1,1	100	100
Cu	µg/l	1,0	<0,1	3,6	2,4	0,5	-	-
Ni	µg/l	0,3	0,5	0,6	0,3	0,5	-	200
Hg	µg/l	<0,1	<0,1	0,8	<0,1	<0,1	-	100

cyan = Anforderung erfüllt, orange = Anforderungswert überschritten, jedoch kein Ausschluss
** Überschreitungen stellen kein Ausschlusskriterium dar, wenn der Betonanteil des untersuchten Materials mindestens 60 Masse-% beträgt.*

*Tabelle 5: Eluatkonzentrationen der rezyklierten Auslagerungskörper mit **EOS** aus dem Schüttelverfahren 10:1 (Körnung 2/10 mm) und Vergleich mit den Anforderungswerten der ABuG für Stahlwerksschlacken (SWS) und rezyklierte Gesteinskörnungen (rez. GK)*

Insgesamt belegen die Ergebnisse, dass sich selbst bei Materialien, die in ihrer Originalkörnung eine erhöhte Freisetzung aufweisen, die Freisetzung nach der Bindung in der Betonmatrix stark reduziert. Selbst EOS 2, die auffällige Chromauslaugungen zeigt, weist in der Betonmatrix deutlich reduzierte Chromkonzentrationen auf. Zudem nehmen die Konzentration der bewertungsrelevanten Parameter sowie die Leitfähigkeit und der pH-Wert mit zunehmender Lagerungszeit ab, was auf fortschreitende Karbonatisierung und verbesserte Einbindung der Spurenelemente in die Betonmatrix bzw. Zementphasen hinweist.

WEITERE BEWERTUNGSKRITERIEN BEIM EINSATZ VON SWS IM BETON

Bei der Verwendung von Gesteinskörnungen im Hochbau muss sichergestellt sein, dass sie nicht nur umweltverträglich sind, sondern auch keine schädlichen Auswirkungen auf Menschen entstehen. Im Fall von SWS wurden im Rahmen der Registrierung gemäß der REACH-Verordnung [14] neben Studien zur Umweltverträglichkeit (Ökotoxizität) auch umfangreiche Untersuchungen zur Humantoxizität durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Expositionspfade untersucht, darunter die Aufnahme über den Mund (oral), die Aufnahme über die Haut (dermal) und die Aufnahme durch das Einatmen (inhalativ).

- Eine orale Aufnahme von SWS im Hochbau (und auch im Verkehrswegebau) kann unter normalen Umständen ausgeschlossen werden. Dennoch wurden In-vivo-Versuche durchgeführt, die zu dem Ergebnis führten, dass Eisenhüttenschlacken als nicht toxisch einzustufen sind.
- Der Hautkontakt mit SWS (dermale Exposition) stellt im Bereich des Hochbaus während der Bauarbeiten die wahrscheinlichste Exposition dar. Um mögliche schädliche Wirkungen zu untersuchen, wurden umfangreiche Tests durchgeführt, die sowohl die Auswirkungen von feingemahlener Schlacke als auch des aus Schlacke hergestellten Eluats sowohl in vivo als auch in vitro umfassten. Die Ergebnisse schließen eine schädliche Wirkung durch SWS aus.
- Eine inhalative Aufnahme kann durch Staubentwicklung bei Bohrarbeiten erfolgen. Auch hinsichtlich dieser Expositionsroute wurden im Rahmen der REACH-Registrierung Untersuchungen durchgeführt. Dazu gehören einerseits In-vivo-Inhalationsstudien an Ratten, bei denen feingemahlener

Hüttensand verwendet wurde. Andererseits wurden In-vitro-Untersuchungen mit allen Schlackentypen (Hochofenschlacke (HOS), Hüttensand (HS), LD-Schlacke (LDS), Elektroofenschlacke (EOS), sekundärmetallurgische Schlacke (SMS)) sowie Vergleichsuntersuchungen mit Naturgesteinen (Basalt, Obsidian) und Standards durchgeführt. Die Auswertung der Versuchsergebnisse zeigt, dass Eisenhüttenschlacken sich ähnlich wie natürliche Gesteine verhalten und die eingeatmeten Schlackenpartikel durch physiologische Reinigungsmechanismen effizient entfernt werden können. Es wurde keine signifikante Zelltoxizität im biologischen Testsystem durch die Schlacken festgestellt [15].

Insgesamt kann festgestellt werden, dass sowohl ökotoxikologische als auch toxikologische Untersuchungen zu dem Ergebnis führen, dass SWS keine Gefährdung für Mensch und Umwelt darstellen und keine Einstufung gemäß der CLP-Verordnung [11] notwendig ist. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Studien sind in sogenannten „executive summaries" auf der ECHA-Webseite [16] der entsprechenden Schlackensorte zusammengefasst.

CHROM IN STAHLWERKSCHLACKEN

Wie oben bereits erläutert, gehen von der Substanz Schlacke keine toxikologischen Gefahren aus. Allerdings wird in vielen Fällen der Parameter Chrom als Schadstoff betrachtet und es wird eine Schadstoffanreicherung im Materialkreislauf befürchtet.

Chrom gelangt hauptsächlich durch den Einsatz von Stahlschrott bei der Stahlerzeugung in die SWS. Die Anwesenheit von Chrom in den Schlacken ist daher eine Konsequenz der Kreislaufwirtschaft in der Stahlindustrie und kann nicht vermieden werden. Die Chromgehalte ($Chrom_{gesamt}$) im Königswasserauszug können in SWS bei über 8.000 mg/kg liegen. Wenn man Chrom in den SWS als potenziellen Schadstoff in Betracht zieht, ist es wichtig zu betonen, dass Chrom wie auch andere Schwermetalle in den Schlacken nicht isoliert auftreten – weder in metallischer Form als reines Element noch in Gestalt potenziell schädlicher chemischer Verbindungen. Stattdessen ist Chrom vor allem in stabilen und nicht wasserlöslichen Mineralphasen fest eingebaut [17]. Es handelt sich um Mineralphasen, die dreiwertige Metalle enthalten (dreiwertiges Eisen oder Aluminium), deren Position das dreiwertige Chrom bei der Mineralbildung einnimmt und damit in die Mineralstruktur eingebaut wird [18]. Somit können vor allem Spinelle, aber auch Wüstit und Calciumferrit, Chrom enthalten, wobei der Spinell sich als der Hauptträger erwiesen hat [19, 20]. Feststoffanalysen sowie Analyseergebnisse aus der Literatur, einschließlich Röntgen-Kanten-Spektroskopie (XANES), thermodynamische Modellierung und theoretische Überlegungen bestätigen zusätzlich, dass Chrom in Stahlwerkschlacken ausschließlich in der dreiwertigen Form vorliegt (z. B. [21, 22, 23]). Da nur das leicht lösliche, in SWS aber nicht vorhandene sechswertige Chrom (Chrom-VI) als toxisch eingestuft ist [12, 24, 25, 26], ist aus Sicht des Gesundheits- und Umweltschutzes nur diese Spezies tatsächlich von Bedeutung. Höhere Gehalte an $Chrom_{gesamt}$ stellen also nicht automatisch ein erhöhtes Risiko dar. Aufgrund der Witterungsbeständigkeit der genannten Mineralphasen [18, 21, 22] ist die Freisetzung von Chrom aus SWS gering. In Elutionsversuchen ergeben sich nur niedrige Konzentrationen. Dementsprechend ist auch der Eintrag in den Boden und das Grundwasser gering. Die Freisetzung wird über den Anteil der im Vergleich zu Spinellen leichter löslichen Mineralphasen gesteuert, die zwar ebenfalls Chrom enthalten können, was jedoch nur auf einen vergleichsweise kleinen Anteil des Gesamt-Chroms zutrifft.

Da sowohl in den Eluaten mit der puren Schlacke als auch in Eluaten des Betonrezyklats sowie generell bei der Herstellung von Beton bzw. Zement alkalische Bedingungen vorherrschen, kann es bei gleichzeitig positiven Redoxbedingungen zur Aufoxidation des Chroms kommen. In den Laboreluaten können daher teilweise Chrom-VI-Konzentrationen messbar sein (vgl. Tabellen 3–5). Allerdings sind diese Konzentrationen aus Umweltschutzgründen unbedenklich, da es sich zum einen um prüftechnische Artefakte handelt und – selbst wenn dem nicht so wäre – zum anderen bei Eintritt der wässrigen Lösung in die Umweltkompartimente Boden und Grundwasser aufgrund der dort herrschenden Bedingungen eine Reduktion des Chrom-VI zu Chrom-III erfolgt (z. B. [27]). Zahlreiche Studien und Publikationen belegen, dass die Anwesenheit von Fe(II), Sulfid und/oder organischer Materie im Boden sowie die niedrige Sauerstoffkonzentration im Grundwasser zu einer effektiven Reduktion von Chrom-VI zu Chrom-III und zur Bildung stabiler Komplexe mit Mineralien und organi-

scher Materie führen (z. B. [27, 28, 29, 30]). Aufgrund der sehr geringen Mobilität von Chrom-III ergibt sich letztendlich ein reduziertes Risiko in Bezug auf die Umwelttoxizität, da die Exposition von Organismen mit Chrom-III im Vergleich zu Chrom-VI verringert ist. Eine umgekehrte Umwandlung von Chrom-III zu Chrom-VI ist demgegenüber unter Umweltbedingungen äußerst unwahrscheinlich. Diese Reaktion wird zwar generell durch die Anwesenheit von Manganoxid und eine basische Umgebung begünstigt, diese Bedingungen sind jedoch in der natürlichen Umwelt praktisch nicht gegeben [27].

Aus arbeitsschutztechnischer Sicht sind aufgrund der im Eluat gelegentlich nachweisbaren, jedoch geringen Chrom-VI-Konzentrationen keine Gefahren zu erwarten, wenn man mit „schlackehaltigem" Frischbeton in Kontakt kommt. Dies kann einerseits durch dermale Toxizitätsuntersuchungen an den puren Schlacken bzw. Schlackeneluaten belegt werden, die sowohl an lebenden Tieren als auch mit Modellhaut durchgeführt wurden und die keine negativen Wirkungen zeigen (vergleiche Ausführungen oben). Anderseits kann die Unbedenklichkeit rechnerisch unter Einbeziehung des europaweit festgelegten Grenzwertes für Chrom-VI in Zementen (2 ppm) [31] ermittelt werden: Wenn ein Feststoff, der 2 ppm Chrom-VI enthält, vollständig im Wasser aufgelöst wird, ergibt sich bei einem Wasser/Feststoffverhältnis von 10:1 eine Konzentration von 200 µg/l. Wie die Ergebnisse der Elutionsversuche (siehe Tabellen 2–5) zeigen, sind die Konzentrationen bei den SWS nahezu immer signifikant niedriger.

Zwecks Vollständigkeit ist es wichtig zu erwähnen, dass in Ausnahmefällen während des metallurgischen Prozesses der Schlackenerzeugung ggf. abweichende Bedingungen auftreten können, was zu einer untypischen Mineralogie der Schlacken führen kann. Dies ist beispielsweise dann der Fall, wenn eine gesonderte Stahlgüte produziert wird, wozu die Schlacke im Ofen anders eingestellt werden muss. Das Chrom kann in solchen Fällen in andere, weniger stabile Mineralphasen inkorporiert werden, was zu einer erhöhten Freisetzung und deutlich höheren Konzentrationen im Eluat führt. Ein solches Beispiel stellt die im Rahmen des Forschungsprojektes IGF-Projektes 21567 [5] untersuchte EOS 2 dar. Es ist jedoch von entscheidender Bedeutung zu unterstreichen, dass eine Freisetzung wie im Fall der EOS 2 anhand der langjährigen Erfahrung mit Auslauguntersuchungen und umfassenden Datensätzen als absoluter Ausnahmefall zu betrachten ist. Ziel von Umweltuntersuchungen muss es daher sein, im Rahmen von Eignungsprüfungen solche Schlacken für die Nutzung als Gesteinskörnung auszuschließen und den Einsatz von umweltverträglichen Schlacken zu ermöglichen.

FAZIT

Die umfassenden Untersuchungen zum Umweltverhalten von SWS verdeutlichen, dass selbst bei gelegentlichen Überschreitungen der Grenzwerte in den „puren" Ausgangskörnungen keine Freisetzung umweltrelevanter Elemente im fertigen Produkt, dem Betonkörper, erfolgt. Auch nach dem Aufbrechen der Betonkörper (Rezyklate) zeigt sich keine nennenswerte Freisetzung von Schwermetallen aus den SWS. Auf Grundlage dieser Ergebnisse sowie weiterer umfangreicher Forschungsaktivitäten und Erkenntnisse lässt sich folgern, dass unter Berücksichtigung aller potenziellen Expositionspfade beim Einsatz von SWS im Bereich von Beton/Zement keine Gefahren drohen. Politische Forderungen nach Ressourcenschonung, Kreislaufwirtschaft und CO_2-Vermeidung unterstreichen die Bedeutung des Einsatzes von SWS als Gesteinskörnung in Beton. Um den Einsatz jedoch zu ermöglichen, ist eine Anpassung der Anforderungen in der ABuG unbedingt erforderlich. Die Bewertung von Gesteinskörnungen muss – analog zur EBV – auf der Freisetzung von Stoffen basieren, nicht auf deren Gehalt im Feststoff.

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 ausdrücklich gedankt. <<<

LITERATUR

[1] Bundesverband Baustoffe – Steine und Erden e. V.: bbs-Zahlenspiegel 2022. Daten und Fakten zur Baustoff-Steine-Erden-Industrie. Berlin, 2022

[2] Bundesverband Baustoffe – Steine und Erden e. V.: Die Nachfrage nach Primär- und Sekundärrohstoffen der Steine-Erden-Industrie bis 2040 in Deutschland. Berlin, 2022

[3] Deutsches Institut für Bautechnik DIBt: Muster-Verwaltungsvorschrift Technische Baubestimmungen (MVV TB) 2023/1 (Ausgabe 2023/1)

[4] Bundesministerium der Justiz: Verordnung zur Einführung einer Ersatzbaustoffverordnung, zur Neufassung der BundesBodenschutz- und Altlastenverordnung und zur Änderung der Deponieverordnung und der Gewerbeabfallverordnung vom 09.07.2021 (BGBl. I S. 2598). https://www.gesetze-im-internet.de/ersatzbaustoffv_bbodschvneuf_depv2009ua_ndv/BJNR259800021.html (Abruf 05.02.2025)

[5] FEhS-Institut: Eignung metallurgischer Schlacken für die Verwendung als Gesteinskörnung in Beton. AiF-Forschungsvorhaben 21567 N, 2020–2023

[6] Feldrappe, V.; Ehrenberg, A.: Die Verwendung von Stahlwerksschlacke als industrielle Gesteinskörnung im Beton. Report des FEhS-Institut für Baustoff-Forschung 30 (2023), 25-34

[7] DIN EN 12457-4:2003-01 Charakterisierung von Abfällen – Auslaugung; Übereinstimmungsuntersuchung für die Auslaugung von körnigen Abfällen und Schlämmen – Teil 4: Einstufiges Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 10 l/kg für Materialien mit einer Korngröße unter 10 mm (ohne oder mit Korngrößenreduzierung)

[8] DIN EN 16637-2:2024-01 Bauprodukte – Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen – Teil 2: Horizontale dynamische Oberflächenauslaugprüfung

[9] Brameshuber, W.; Lin, X.; Vollpracht, A.; Nebel, H.: Langzeitverhalten von mit Bindemittel behandelten Böden und Baustoffen hinsichtlich des Auslaugungsverhaltens von Schadstoffen. FGSV-Schriftenreihe Forschung Straßenbau und Straßenverkehrstechnik, Heft 1088 (2013)

[10] Vollpracht, A.; Brameshuber, W.: Binding and leaching of trace elements in Portland cement pastes. Cement and Concrete Research 79 (2015), 76–92

[11] European Union: Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006. https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=CELEX:32008R1272 (Abruf 05.02.2025)

[12] European Chemicals Agency (ECHA): Chromium trioxide. [Chromtrioxid]. 2011 [aktualisiert 25.10.2022; zitiert 04.02.2025]. https://chem.echa.europa.eu/100.014.189/overview?searchText=Chromium%20trioxide

[13] DIN EN 196-10:2016-11 Prüfverfahren für Zement – Teil 10: Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem Chrom (VI) in Zement; Deutsche Fassung EN 196-10:2016

[14] European Union: Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Agentur für chemische Stoffe, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission. https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=CELEX%3A32006R1907 (Abruf 04.02.2025)

[15] Jochims, K.; Bialucha, R.: Toxikologische Untersuchungen an Eisenhüttenschlacken im Rahmen der REACH-Registrierung. Report des FEhS – Institut für Baustoff-Forschung 26 (2019) 1, 3–4

[16] European Chemicals Agency (ECHA): „Executive summaries" [Die Einträge sind unter den CAS- bzw. EINECS-Nummern zu finden (z. B. EOS: 932-275-6)]. https://chem.echa.europa.eu/100.170.727/overview?searchText=932-275-6 (Abruf 04.02.2025)

[17] Geiseler, J.; Kühn, M.; Mudersbach, D.: Untersuchungen zur metallurgischen Behandlung von Schlacken aus der RSH-Stahlproduktion. Report des FEhS – Institut für Baustoff-Forschung 6 (1999), 9–11

[18] Deer, W. A.; Howie, R. A.; Zussmann, J.: An Introduction to the Rock-Forming Minerals. 3rd ed., London, 2013

[19] Li, J.; Zeng, Q.; Mou, Q.; Yu, Y.: Effect of Basicity on Precipitation of Spinel Crystals in a CaO-SiO_2-MgO-Cr_2O_3-FeO System. High Temperature Materials and Processes 38 (2019), 867–872

[20] Chaurand, P.; Rose, J.; Domas, J.; Bottero, J.-Y.: Speciation of Cr and V within BOF steel slag reused in road constructions. Journal of Geochemical Exploration 88 (2006), 10–14

[21] Cheremisina, E.; Schenk, J.: Chromium stability in steel slags. Steel Research International 88 (2017), 11

[22] Lumpkin, G. R.: Crystal chemistry and durability of the spinel structure type in natural systems. Progress in Nuclear Energy 38, No. 3–13 (2001), 447–454

[23] Chaurand, P.; Rose, J.; Briois, V.; Olivi, L.; Hazemann, J.; Proux, O.; Domas, J.; Bottero, J.-V.: Environmental impacts on steel slag reused in road construction: A crystallographic and molecular (XANES) approach. Journal of Hazardous Materials Bd. B 139 (2007), 537–542

[24] De Windt, L.; Chaurand, P.; Rose, J.: Kinetics of steel slag leaching: Batch tests and modeling. Waste Management 31 (2011), 225–235

[25] Merkblatt zur Berufskrankheit Nr. 1103: „Erkrankungen durch Chrom oder seine Verbindungen". Stand 2/1981 (BArbBl. 2/1981 S. 4). https://www.umwelt-online.de/recht/arbeitss/arbsch/bk_merk/1103.htm (Abruf 04.12.2023)

[26] European Chemicals Agency (ECHA): Chromium (III) oxide. [Chrom(III)-oxid], 2010 [aktualisiert 30.03.2023; zitiert 14.11.2023]. https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/15477/

[27] European Chemicals Bureau (ECB): European Union Risk Assessment Report chromium trioxide, sodium chromate, sodium dichromate, ammonium dichromate, potassium dichromate. 2005, 1–426

[28] Byrne, P.; Taylor, K. G.; Hudson-Edwards, K. A.; Barrett, J. E. S.: Speciation and potential long-term behaviour of chromium in urban sediment particulates. J Soils Sediments 17 (2017) 2666–76

[29] Umweltbundesamt UBA: Abschlussbericht Aufbereitung von mit Chrom belastetem Rohwasser für die öffentliche Trinkwasserversorgung. Berlin (2019) 1–91

[30] Selim, H. M.; Amacher, M. C.; Iskandar, I. L.: Modelling the transport of chromium (VI) in soil columns. Soil Sci. Soc. Am. J. 53 (1989), 996-1004

[31] European Union: Richtlinie 2003/53/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Juni 2003 zur 26. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates über Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Nonylphenol, Nonylphenolethoxylat und Zement)

REDUZIERUNG DER FREISETZUNG VON VANADIUM AUS ELEKTROOFENSCHLACKEN

Dr. rer. nat. A. Sokol
(FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e. V.)

EINLEITUNG

Elektroofenschlacken (EOS) entstehen als Nebenprodukt bei der Stahlherstellung im Elektrolichtbogenofen, in dem Stahlschrott unter Zugabe von Zusätzen wie Kalk und Dolomit eingeschmolzen wird. Während des Prozesses bilden sich Rohstahl und eine schmelzflüssige Schlacke, die nach dem Abkühlen im Schlackenbeet kristallisiert und eine komplexe mineralische Zusammensetzung aufweist. In Deutschland werden jährlich etwa 1,5 Mio. Tonnen EOS erzeugt [1].

Derzeit wird Elektroofenschlacke vorwiegend als Baustoff im Straßen- und Erdbau eingesetzt [1]. Neben der Einhaltung von bautechnischen Anforderungen muss für diese Anwendungen auch die Umweltverträglichkeit nachgewiesen werden. Letztere wird anhand von Elutionsverfahren überprüft, die Aussagen darüber erlauben, ob potenzielle Schadstoffe bei Wasserkontakt freigesetzt werden können. Die Anforderungen an die Umweltverträglichkeit sind in der Ersatzbaustoffverordnung (EBV) [2] geregelt, in der baustoffspezifische Materialklassen und Eluatgrenzwerte für potenziell umweltrelevante Stoffe festgelegt sind. Die Einhaltung der definierten Grenzwerte stellt sicher, dass bei sachgerechter Anwendung keine negativen Auswirkungen auf Boden oder Grundwasser auftreten.

Ein bewertungsrelevanter Parameter ist Vanadium, dessen Gehalt bei einigen in Deutschland produzierten EOS die Anforderungen der besten Materialklasse SWS-1, in Einzelfällen sogar der Klasse SWS-2, überschreitet. Dies schränkt die Einsatzmöglichkeiten erheblich ein und kann zu einer erhöhten Deponierung führen.

Vor dem Hintergrund der Kreislaufwirtschaft und Ressourcenschonung ist die Nutzung von EOS jedoch essenziell. Eine Deponierung widerspricht dem Ziel, natürliche Ressourcen zu schonen, und ist sowohl ökologisch als auch wirtschaftlich nachteilig. Mit Blick auf die Zukunft wird die Bedeutung von EOS weiter zunehmen, da die traditionelle Hochofen-LD-Konverter-Route im Zuge der Dekarbonisierung der Stahlindustrie zunehmend durch die Direktreduktion-Elektroofen-Route ersetzt wird. Diese neue Produktionsroute, bei der neben Stahlschrott auch Eisenschwamm als Eisenträger verwendet wird, führt zu einer Erhöhung der insgesamt erzeugten EOS [3].

Vanadium gelangt sowohl über den Stahlschrott als auch über anhaftende Gangarten des Eisenschwamms in den Erzeugungsprozess und bleibt daher ein relevanter Parameter bei der Bewertung der Umweltverträglichkeit von EOS. Am FEhS-Institut wurden Forschungsprojekte durchgeführt, die das Ziel verfolgten, die Freisetzung von Vanadium aus EOS während der Elution durch eine gezielte Behandlung im schmelzflüssigen Zustand zu reduzieren und somit die Einhaltung der besten Materialklasse SWS-1 sicherzustellen. In einem im Jahr 2020 abgeschlossenen Projekt [4, 5] konnte der Zusammenhang zwischen der Mineralogie und der Auslaugung von Vanadium aus EOS weitgehend verstanden werden. Erste Konditionierungsversuche zeigten, dass die Vanadiumfreisetzung durch eine Behandlung der Elektroofenschlacke im schmelzflüssigen Zustand beeinflusst werden kann.

In einem weiterführenden INNO-KOM-Projekt „Konzeptentwicklung zur Reduzierung der V-Auslaugung aus EOS" [6], dessen Ergebnisse in diesem Beitrag vorgestellt werden, wurden die bisherigen Ansätze vertieft und an einer größeren Probenanzahl untersucht. Der Schwerpunkt lag auf der Behandlung von EOS mit Quarzsand, um die Mineralogie der Schlacken so zu verändern, dass Vanadium stärker eingebunden und dessen Freisetzung minimiert wird. Dabei wurden auch andere in der EBV geregelte Parameter untersucht, um die Einhaltung der Materialklasse SWS-1 sicherzustellen.

DURCHGEFÜHRTE UNTERSUCHUNGEN

Für die Untersuchungen wurden zehn EOS-Proben aus der deutschen Stahlerzeugung herangezogen. Die Proben wurden hinsichtlich ihrer chemischen und mineralogischen Zusammensetzung untersucht. Zur Bestimmung der Mineralogie kamen Röntgendiffraktometrie (XRD) mit Rietveld-Verfeinerung und für eine Auswahl von fünf Proben Elektronenstrahlmikrosondenanalysen (EMS) zum Einsatz. Die EMS-Analysen wurden mit der CAMECA SX FIVE FE der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt. Dabei wurden Rückstreuelektronenbilder (BSE) und Elementverteilungsbilder erstellt, um die Vanadiumverteilung und die zugehörigen Mineralphasen zu identifizieren. Einzelne Mineralphasen wurden zusätzlich mittels wellenlängendispersiver Röntgenmikroanalyse (WDS) chemisch charakterisiert.

Das Elutionsverhalten der Proben wurde für zwei Körnungen (5/8 mm und 0/22 mm) mithilfe von Schüttelverfahren mit L/S = 2 [7] sowie L/S = 10 [8], untersucht. Darüber hinaus wurde zur Bestimmung der maximalen Auslaugfrachten der „Availability Test" [9] angewendet.

Bei den Schüttelverfahren wird die Probe 24 Stunden lang mit demineralisiertem Wasser im jeweiligen Wasser/Feststoff-Verhältnis (Liquid/Solid Ratio, L/S = 2 bzw. L/S = 10) geschüttelt. Nach der Schüttelzeit wird das Eluat entweder nach dem Absetzen oder durch Filtration gewonnen und anschließend analysiert. Für den „Availability Test" wird eine auf < 125 µm gemahlene Probe (16 g) zunächst bei einem L/S = 50 für 3 Stunden ausgelaugt, während der pH-Wert konstant auf pH = 7 gehalten wird. Ein Magnetrührer sorgt für die Durchmischung. Anschließend wird der Feststoff durch Filtration abgetrennt, zusammen mit dem Filter zurückgegeben und erneut mit demineralisiertem Wasser (W/F = 50:1) 3 Stunden ausgelaugt. In der zweiten Stufe wird der pH-Wert konstant auf pH = 4 eingestellt. Die Eluate beider Stufen werden vereinigt und analysiert.

Für die Schmelzversuche wurden fünf Schlacken mit unterschiedlichen Vanadiumfreisetzungsraten ausgewählt. Ziel war es, die mineralogische Zusammensetzung der schmelzflüssigen Schlacke gezielt zu verändern. Dabei wurde untersucht, ob durch Variation bestimmter Einflussgrößen die Zusammensetzung der abgekühlten Schlacke so modifiziert werden kann, dass eine verbesserte mineralische Einbindung von Vanadium erreicht wird. Hierzu wurden mehrere Teilproben der ausgewählten Schlacke (Körnung 5/8 mm) in MgO-Tiegeln im Tammannofen bei ca. 1.600 °C aufgeschmolzen und anschließend unter Variation verschiedener Einflussgrößen abgekühlt. Dieses enge Körnungsverhältnis sollte eine gute Vergleichbarkeit der Parallelproben gewährleisten und so Effekte durch unterschiedliche Feinkornanteile vermeiden. Zu Beginn wurden Referenzversuche durchgeführt, bei denen die Schlacken nach dem Aufschmelzen bei Raumtemperatur abgekühlt wurden. Diese Bedingungen entsprechen am ehesten denen, die im Schlackenbeet auftreten, und vermeiden somit artefaktbedingte Verzerrungen. Die Ergebnisse dieser Referenzversuche dienen als Bezugsgröße für weitere Experimente, bei denen Parameter wie Abkühlgeschwindigkeit und Konditionierungsmittel variiert wurden.

CHARAKTERISIERUNG DER UNTERSUCHTEN PROBEN

Die untersuchten EOS-Proben zeigen eine für Elektroofenschlacken typische Zusammensetzung (Tabelle 1). Die Proben sind erwartungsgemäß reich an Eisen und Calcium und entsprechen den Charakteristika gängiger Elektroofenschlacken. Die Vanadiumgehalte der zehn Proben liegen zwischen 575 mg/kg und 3.510 mg/kg.

Für alle Proben wurden Röntgenphasendiagramme erstellt, deren Ergebnisse in Tabelle 2 zusammengefasst sind. Die mineralischen Hauptphasen der untersuchten Schlacken sind Wüstite ((Fe,Mn,Mg)O) und Kalksilikate. Als Kalksilikate bzw. Calciumsilikate werden calciumreiche Silikate bezeichnet, die vor allem aus Calcium (Ca^{2+}) und Silikat-Ionen (SiO_4^{2-}) beste-

	EOS 1	EOS 2	EOS 3	EOS 4	EOS 5	EOS 6	EOS 7	EOS 8	EOS 9	EOS 10
					M. %					
FeO	45,5	30,8	22	26,8	24,5	31,5	34,4	41,6	36,3	23,2
CaO	17,8	25,6	27,8	26,6	27,5	28,8	27,4	20,9	28,8	26,6
SiO_2	7,52	9,47	24,4	7,53	15,3	13,3	11,7	8,86	7,71	14,7
Al_2O_3	7,34	5,75	7,29	3,79	8,24	5,62	4,42	7,36	4,58	9,87
MgO	3,69	11,6	4,29	15,8	9,47	8,82	9,7	4,42	6,55	12,4
MnO	5,76	7,04	6,37	11,1	7,43	3,26	2,68	6,48	6,03	6,25
Cr_2O_3	3,84	3,79	2,32	3,02	2,18	1,79	1,08	2,88	2,3	1,89
P_2O_5	0,35	0,33	0,32	0,27	0,37	0,30	0,20	0,32	0,41	0,28
TiO_2	0,39	0,33	0,43	0,37	0,62	1,02	1,06	0,40	0,35	0,64
SO_4	0,21	0,42	0,33	0,24	0,24	0,24	0,21	0,33	0,63	0,24
F	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,07	0,05	0,07	0,04	0,03
					mg/kg					
V	869	1.720	937	3.510	897	656	575	661	1.180	851

Tabelle 1: Feststoffzusammensetzung der untersuchten Proben

hen und häufig auch andere Kationen wie Magnesium (Mg^{2+}), Eisen (Fe^{2+}, Fe^{3+}) oder Mangan (Mn^{2+}) enthalten können. Zu relevanten Calciumsilikaten zählen unter anderem Phasen wie Larnit (β-Ca_2SiO_4), Kirschsteinit ($CaFeSiO_4$), Bredigit ($(Ca_{14}Mg_2(SiO_4)_8)$), Merwinit ($Ca_2Mg(SiO_4)_2$), Galucochroit ($CaMnSiO_4$) Bredigit ($Ca_{12}Mg_2Si_8O_{32}$) und Diopsid ($CaMgSi_2O_6$). Diese Mineralien kristallisieren in verschiedenen Kristallsystemen: Larnit hat eine monokline Struktur, während die anderen identifizierten Phasen orthorhombisch kristallisieren. Diese strukturellen Unterschiede können die Aufnahme von Fremdionen und die Stabilität der Mineralien unter verschiedenen thermodynamischen Bedingungen beeinflussen.

Am häufigsten vertreten in den Elektroofenschlacken ist der Larnit, wobei die Probe EOS 3 eine Ausnahme bildet und nur geringe Mengen an Larnit aufweist und stattdessen Kirschsteinit ($CaFeSiO_4$) und Glaucochroit ($CaMnSiO_4$) als Hauptphasen enthält. Weitere Phasen in signifikanten Mengen sind Gehlenit-Åkermanitphasen (Melilith-Reihe) mit der Zusammensetzung $Ca_2(Mg,Al,Fe)Si_2O_7$, Brownmillerit ($Ca_2(Al,Fe^{3+})_2O_5$) sowie Spinell ($(Fe,Mg,Mn)(Al,Cr)_2O_4$).

Im Rahmen der Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) wurden von fünf ausgewählten Proben zunächst BSE-Bilder repräsentativer Ausschnitte der Proben angefertigt. In Bild 1 sind exemplarisch die BSE-Bilder von den Proben EOS 1, EOS 2, EOS 6 und EOS 8 dargestellt. Grundsätzlich konnten nahezu alle Phasen, die im XRD detektiert wurden, auch mithilfe der Mikrosonde beobachtet werden. Wüstite erscheinen in den Rückstreuelektronenbildern als hell reflektierende, oft rundliche zum Teil auch dendritisch ausgebildete Strukturen. Der Spinell ist an seinen charakteristischen, dreieckigen oder oktaedrischen Schnittflächen zu erkennen, wobei eine teilweise Zonierung sichtbar ist. Andere eisenärmere Phasen wie Calciumsilikate und Melilith erscheinen dunkel im BSE-Bild.

Zur quantitativen Bestimmung der Elementgehalte wurden Punktanalysen mittels WDS an den Hauptphasen jeder Probe durchgeführt. Die Anzahl der Messungen pro Phase variiert je nach deren Verfügbarkeit. Eine detaillierte Auflistung der Analysedaten ist nicht wiedergegeben, sondern im Schlussbericht zu finden [6]. In Bild 2 sind die Vanadiumgehalte in den verschiedenen Mineralphasen der fünf untersuchten Proben dargestellt. Die Daten zeigen, dass Vanadium in unterschiedlichen Mineralphasen vorliegt. Je nach Probe, abhängig vom Chemismus und den Abkühlbedingungen, kann entweder Spinell (wie in den Proben EOS 1 und EOS 6) oder Calciumsilikat (wie in EOS 2, EOS 8 und EOS 9) die höchsten Vanadiumgehalte aufzeigen. Auch Wüstite und Melilith können Vanadium in signifikanten Mengen enthalten.

Mineral-name	Chemische Formel	EOS 1	EOS 2	EOS 3	EOS 4	EOS 5	EOS 6	EOS 7	EOS 8	EOS 9	EOS 10
Wüstit/ Mg-Wüstit	FeO/(Mg,Fe)O	24,1	33,3	10,2	32,8	25,8	39,7	34,8	37,8	18	29
Larnit	β-Ca_2SiO_4	13,9	33,1	2,5	25,2	13,0	17,9	31,2	19,3	30,4	10,3
Andere Ca-silikate	$Ca_{2-x}M_xSiO_4$	6,7	14,8	53,4	9,3	28,4	28,7	9,4	-	-	20,1
Melilith	$Ca_2MgSi_2O_7$ $Ca_2Al(AlSi)O_7$	22,5	4,1	24,4	5,9	14	9,3	15,2	16,6	-	9,7
Brownmillerit	$Ca_2(Al,Fe^{3+})_2O_5$	-	-	-	8,6	-	-	-	9,4	23,3	7,2
Magnesioferrit	$MgFe_2^{3+}O4$	-	-	4,6	-	-	-	-	-	-	-
Spinell/ Megnetit	$MeMe_2O_4$	31,7	10,3	-	14,2	9,2	3,4	3,5	16,8	27,3	22,7
Hercynit	$Al_2Fe_2O_4$	-	-	-	-	5,5	-	-	-	-	-
Sonstige	(< 5 M.%)	1,1	4,4	4,9	3,9	4,0	0,9	4,9	-	1,0	0,8

Melilith: Gehlenit/Åkermanite, andere Ca-Silikate: Kirschsteinit ($CaFeSiO_4$), Merwinit ($Ca_2Mg(SiO_4)_2$), Galucochroit ($CaMnSiO_4$) Bredigit ($Ca_{12}Mg_2Si_8O_{32}$) und Diopsid ($CaMgSi_2O_6$)

Tabelle 2: Mineralische Zusammensetzung der untersuchten Schlacken

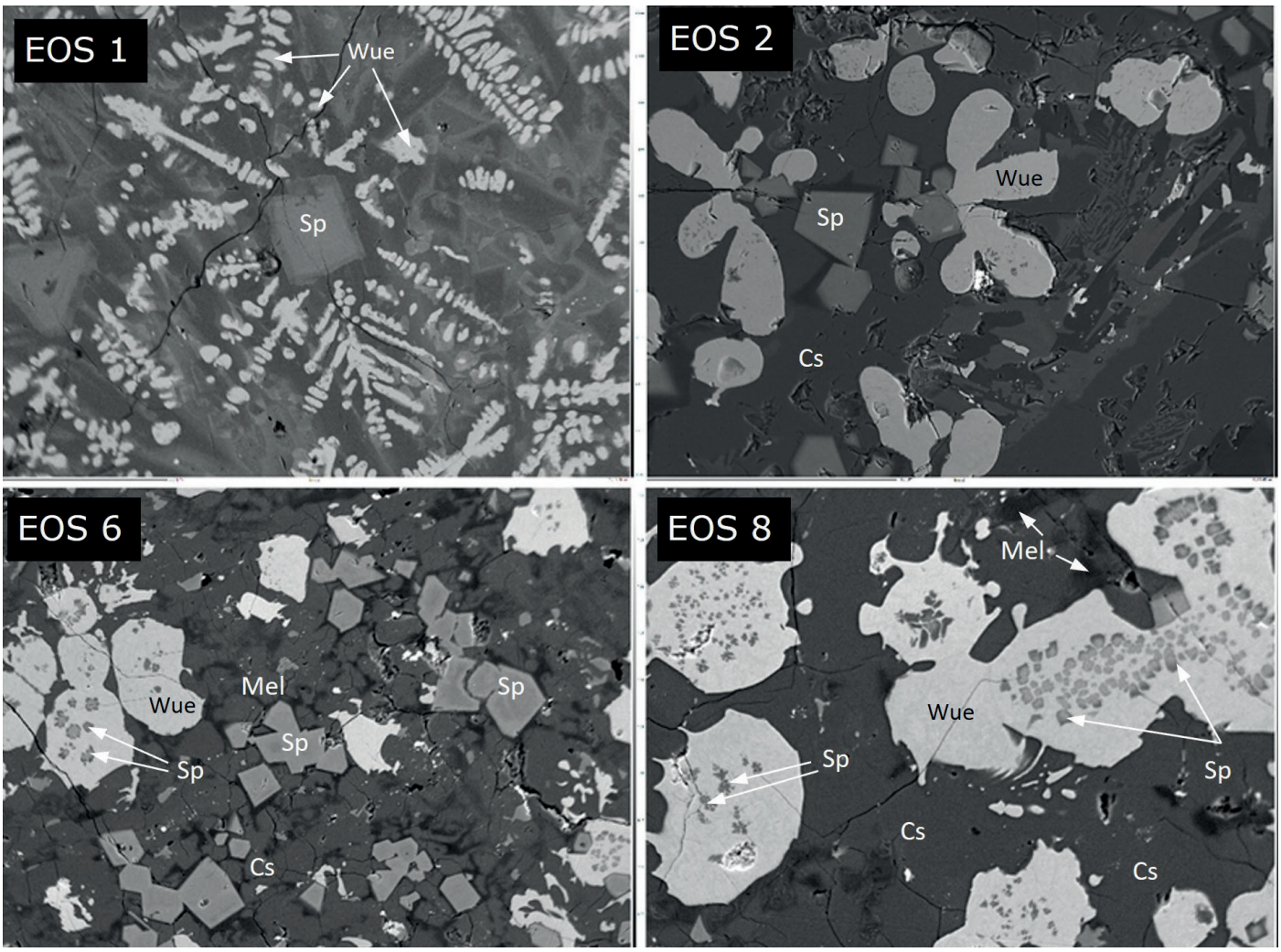


Bild 1: BSE-Bilder repräsentativer Bereiche der untersuchten Proben. Sp = Spinell, Wue = Wüstit, CS = Calciumsilikat, Mel = Melilith

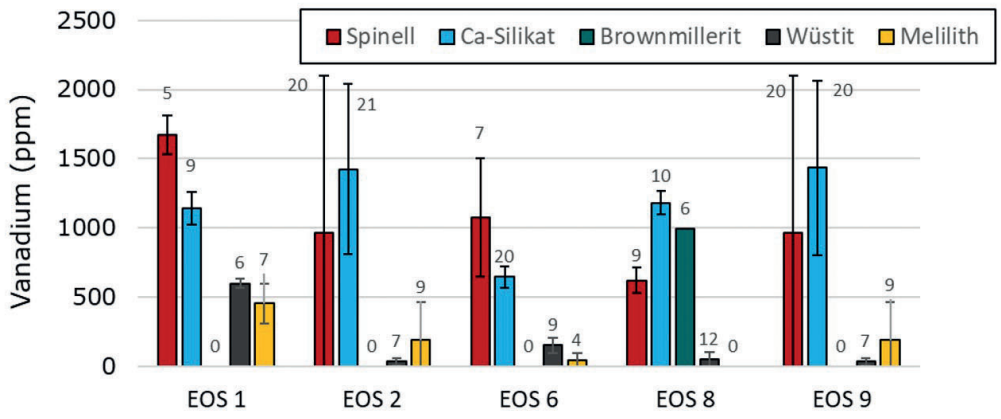


Bild 2: Gemessene Vanadiumgehalte (Mittelwerte in mg/kg) in den einzelnen Hauptmineralphasen der Proben. Die Standardabweichung ist als Balken dargestellt. Die Zahlen geben die Anzahl der Messpunkte an (n)

	Original	10 % SiO_2	Original	10 % SiO_2	Original	10 % SiO_2	Original	10 % SiO_2
	EOS 1		EOS 2		EOS 6		EOS 8	
Ca-Silikat	23	6	**76**	17	**68**	32	**62**	15
Wüstit	18	16	6	**61**	19	15	4,4	8,9
Spinell	**48**	**77**	17	21	7,8	**53**	21	**74**
Melilith	10	0,4	1,4	0,9	3,0	-	-	2,8
Hercynit	-	-	-	-	2,1	-	-	-
Brownmillerit	-	-	-	-	-	-	13	-

Tabelle 3: Relative Verteilung von Vanadium (in %) auf die Mineralphasen in Originalproben und Proben nach Behandlung mit SiO_2

Aus den quantitativen mineralogischen Analysen und den ESMA-Messungen kann die relative Verteilung des gesamten Vanadiums auf die einzelnen Mineralphasen abgeschätzt werden. Die entsprechenden berechneten Werte sind in Tabelle 3 angegeben. Bei Betrachtung der Originalproben zeigt sich, dass mit Ausnahme von EOS 1 in den meisten Fällen der Hauptanteil des Vanadiums in den Calciumsilikaten gebunden ist, wobei – wie oben dargestellt – Larnit der häufigste Vertreter dieser Mineralgruppe ist. Dies gilt auch für die Probe EOS 6, in der der Spinell zwar die höchsten Vanadiumgehalte aufweist (vgl. Bild 2), jedoch dennoch 68 % des gesamten Vanadiums in den Calciumsilikaten enthalten sind. Nach der Behandlung mit SiO_2 verändert sich die Verteilung, was im Folgenden näher erläutert wird.

ELUTIONSVERHALTEN VON VANADIUM

Der Großteil des Vanadiums liegt – wie oben beschrieben – in Calciumsilikaten gebunden vor. Wie bereits in dem Vorgängerprojekt [4] und auch in der Literatur beschrie-

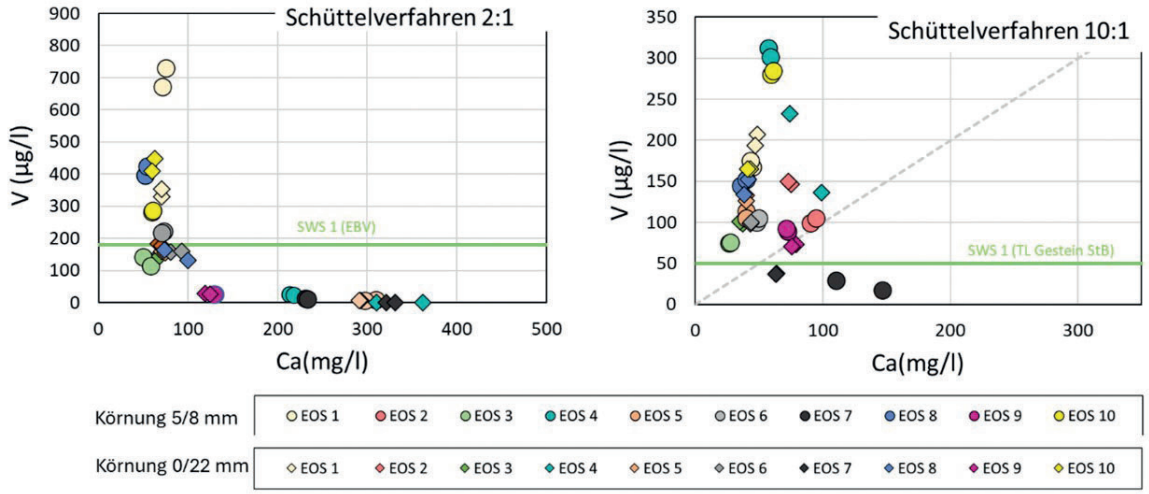


Bild 3: Vanadium- und Calciumkonzentrationen in den Eluaten aus den Schüttelverfahren 2:1 (links) und dem Schüttelverfahren 10:1 (rechts)

ben (z. B. [10, 11]) sind es gerade die leichtlöslichen Calciumsilikate, die für die Freisetzung des Vanadiums verantwortlich sind. Dabei zeigt Larnit (Ca_2SiO_4), der in den meisten Proben den Hauptanteil der Calciumsilikate ausmacht, die höchste Löslichkeit [12]. Da Spinelle bekanntermaßen äußerst widerstandsfähig sind, werden sie bei Kontakt mit Wasser und während Verwitterungsprozessen kaum angegriffen oder gelöst (z. B. [13, 14]), sodass die Freisetzung aus diesen Mineralphasen vernachlässigbar ist. Dies bedeutet, dass vor allem Larnit für die Freisetzung von Vanadium verantwortlich ist, was zugleich zu einem Anstieg der Calciumkonzentration im Eluat führt.

Die gemessenen Vanadium- und Calciumkonzentrationen aus den Schüttelverfahren 2:1 und 10:1 sind für beide untersuchten Korngrößen (5/8 mm und 0/22 mm) in Bild 3 dargestellt. In der Grafik sind zudem die Grenzwerte für die EBV-Materialklasse SWS-1 sowie beim Schüttelverfahren 10:1 die Grenzwerte der SWS-1 gemäß TL Gestein-StB [15], dem vor Inkrafttreten der EBV geltenden Regelwerk, angegeben.

Die Ergebnisse zeigen, dass viele Proben die Grenzwerte der SWS-1-Klassen beider Regelwerke überschreiten, während einige Proben darunter liegen. Eine Unterschreitung ist besonders dann zu beobachten, wenn die Calciumkonzentration im Eluat über 100 mg/l liegt. Dies steht im Einklang mit dem bereits bekannten Zusammenhang zwischen Calcium und Vanadium [4, 5]. Überschreitet die Calciumkonzentration einen Schwellenwert von etwa 100 mg/l, ist die zuvor beobachtete positive Korrelation – die darauf beruht, dass Calcium und Vanadium gleichzeitig aus dem Calciumsilikat freigesetzt werden – nicht mehr erkennbar. Stattdessen führen steigende Calciumkonzentrationen zu einer deutlichen Abnahme der Vanadiumkonzentrationen.

Dieser Effekt ist im Schüttelverfahren 10:1 weniger ausgeprägt als im 2:1-Verfahren, da das größere Wasserangebot im 10:1-Verfahren tendenziell zu niedrigeren Calciumkonzentrationen führt. Der zugrunde liegende Mechanismus ist die Überschreitung des Löslichkeitsprodukts von Calciumvanadat ($Ca_3(VO_4)_2$), was zur Ausfällung von Vanadium als schwerlöslichem Calciumvanadat führt [16, 17]. In solchen Fällen kann die tatsächliche Freisetzung von Vanadium nicht korrekt quantifiziert werden.

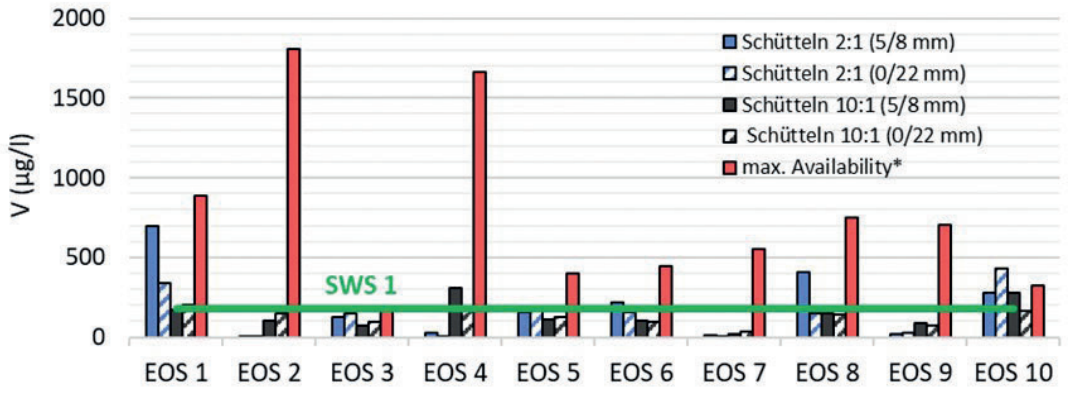


Bild 4: Gemessene Vanadiumkonzentrationen in den Schüttelverfahren 2:1 und 10:1 sowie im „Availability Test"

	Feststoff-gehalte	Schütteln 2:1 *		Schütteln 10:1 *		max. Availability*
		5/8	0/22	5/8	0/22	< 125 µm
	mg/kg	%	%	%	%	%
EOS 1	869	0,161	0,079	0,196	0,231	5,10
EOS 2	1.720	0,001	0,001	0,059	0,086	10,52
EOS 3	937	0,027	0,032	0,079	0,106	2,04
EOS 4	3.510	0,001	0,000	0,087	0,052	4,73
EOS 5	897	0,035	0,040	0,121	0,144	3,35
EOS 6	656	0,066	0,048	0,155	0,151	6,82
EOS 7	575	0,003	0,000	0,392	0,644	9,62
EOS 8	661	0,123	0,045	2,231	2,163	11,4
EOS 9	1.174	0,004	0,005	0,761	0,608	5,98
EOS 10	844	0,066	0,101	3,314	1,939	3,82

** Mittelwerte aus Doppelversuchen*

Tabelle 4: Die in den Elutionsversuchen gemessenen Mengen von Vanadium (in %) im Vergleich zu den Vanadiumgehalten im Feststoff

Unter den Bedingungen des „Availability Tests" tritt dieser „Maskierungseffekt" nicht auf, da das Löslichkeitsprodukt von Calciumvanadat bei den herrschenden Bedingungen (pH ≈ 6) nicht überschritten wird. Der „Availability Test" eignet sich daher besonders gut, um die tatsächliche Freisetzung von Vanadium zu bewerten. Trotz hoher Calciumkonzentrationen im „Availability Test" verhindert der niedrigere pH-Wertbereich die Bildung von Calciumvanadat.

Um zu verdeutlichen, dass dieser Maskierungseffekt im „Availability Test" nicht auftritt, sind in Bild 4 die Vanadiumkonzentrationen aus den Schüttelverfah-

ren 2:1 und 10:1 sowie dem „Availability Test" für alle untersuchten Proben grafisch dargestellt. Die deutlich höheren Konzentrationen im „Availability Test" im Vergleich zu den Schüttelverfahren sind klar erkennbar. Besonders auffällig ist, dass Proben, die im Schüttelverfahren nur niedrige Vanadiumkonzentrationen aufweisen – was auf die maskierende Wirkung von Calcium zurückzuführen ist, wie zum Beispiel bei EOS 2 –, im „Availability Test" deutlich höhere Werte zeigen. In Tabelle 4 sind zudem die prozentualen Vanadiumfreisetzungen für die verschiedenen Auslaugverfahren aufgeführt. Während die freigesetzten Mengen in den Schüttelverfahren maximal etwa 3 % des Gesamtvanadiums erreichen, können im „Availability Test" bis zu 11 % des Vanadiums mobilisiert werden.

BEHANDLUNG DER SCHMELZFLÜSSIGEN EOS IM LABOR

Im Rahmen der Schmelzversuche wurden im Projekt zahlreiche Ansätze erprobt, um die Auswirkungen verschiedener Parameter auf die Mineralogie und die Vanadiumfreisetzung zu untersuchen. Neben der Abkühlgeschwindigkeit wurden auch unterschiedliche Konditionierungsmittel getestet, darunter SiO_2 (Quarzsand), MgO, Al_2O_3 (Bauxit) und Borax ($Na_2B_4O_7$). Zusätzlich wurden Kombinationen mehrerer Einflussgrößen, wie die gleichzeitige SiO_2-Zugabe und schnelle Abkühlung, getestet.

Ziel der Versuche mit Borax war es zu prüfen, ob aufgrund von der Inkorporation von Bor in die Kristallgitter von den Calciumsilikaten ihre Wasserbeständigkeit erhöht und somit die Vanadiumfreisetzung verringert werden kann. Denn Borax wird in der Metallurgie häufig eingesetzt, um zerfallsanfällige Schlacken zu stabilisieren. Es stabilisiert β-Dicalciumsilikat (Ca_2SiO_4) und verhindert die Umwandlung in die γ-Phase, die den Zerfall begünstigt.

Auswirkungen auf das Elutionsverhalten

Die Ergebnisse der Einzelversuche mit MgO und Al_2O_3 zeigten keine Verbesserung hinsichtlich der Freisetzung von Vanadium. Im Gegenteil, die Vanadiumfreisetzung wurde sogar deutlich erhöht. Aufgrund dieser negativen Auswirkungen wurden diese Ansätze nicht weiterverfolgt.

Die Ergebnisse der Schmelzversuche für die fünf untersuchten Schlackenproben (EOS 1, EOS 2, EOS 3, EOS 6, EOS 8) sind in Bild 5 dargestellt. Die Diagramme zeigen die Vanadiumkonzentrationen im Schüttelverfahren 2:1 sowie im „Availability Test" für die Referenz- und die behandelten Proben. Zusätzlich sind die Molybdänkonzentrationen (rechts im Bild) dargestellt, da sich nach den Behandlungen Änderungen im Freisetzungsverhalten zeigten und das wesentliche Ziel war, alle Parameter so weit zu reduzieren, dass die Einhaltung der SWS-1 möglich ist. Aufgrund des oben beschriebenen Zusammenhangs zwischen Vanadium und Calcium wurden auch die Calciumkonzentrationen aus dem Schüttelverfahren 2:1 dargestellt.

Bei den Versuchen mit Quarzsandzugabe konnte anhand von Feststoffanalysen gezeigt werden, dass der SiO_2-Gehalt erhöht wird und eine Absenkung der Basizität (CaO/SiO_2) stattfindet, was auf eine ausreichende Auflösung des eingebrachten Quarzsandes hindeutet (Tabelle 5). Bei den Proben EOS 1 und EOS 8 wurden neben der Zugabemenge von 10 % auch Versuche mit einer Zugabemenge von 5 % durchgeführt. Insgesamt bestätigen die Ergebnisse die schon aus Vorprojekten bekannte Wirkung, dass die Konditionierung der EOS mit SiO_2 die Freisetzung von Vanadium reduzieren kann. Die Wirkung war ausnahmslos an allen Proben erkennbar. Dabei ist die Zugabe von 10 % SiO_2 effektiver als die Zugabe von 5 % SiO_2. Die geringere Freisetzung wird auch durch die Ergebnisse aus dem „Availability test" bestätigt. Es werden auch ohne Einfluss von Calcium geringe Vanadiumkonzentrationen gemessen, was auf eine tatsächlich besser mineralische Einbindung schließen lässt.

Die Zugabe von Borax führte bei einigen Proben zu einer Verringerung der Vanadiumkonzentration im Schüttelverfahren 2:1, jedoch nicht bei allen. Im „Availability Test" blieben die gemessenen Vanadiumkonzentrationen dagegen hoch, was zeigt, dass diese Maßnahme keine signifikante Verbesserung der Vanadiumbindung bewirkt.

Zwar konnte durch die Zugabe von Quarzsand die Vanadiumfreisetzung deutlich reduziert werden, jedoch führt diese Maßnahme gleichzeitig zu einer Erhöhung der Molybdänkonzentration im Eluat des Schüttelverfahrens 2:1.

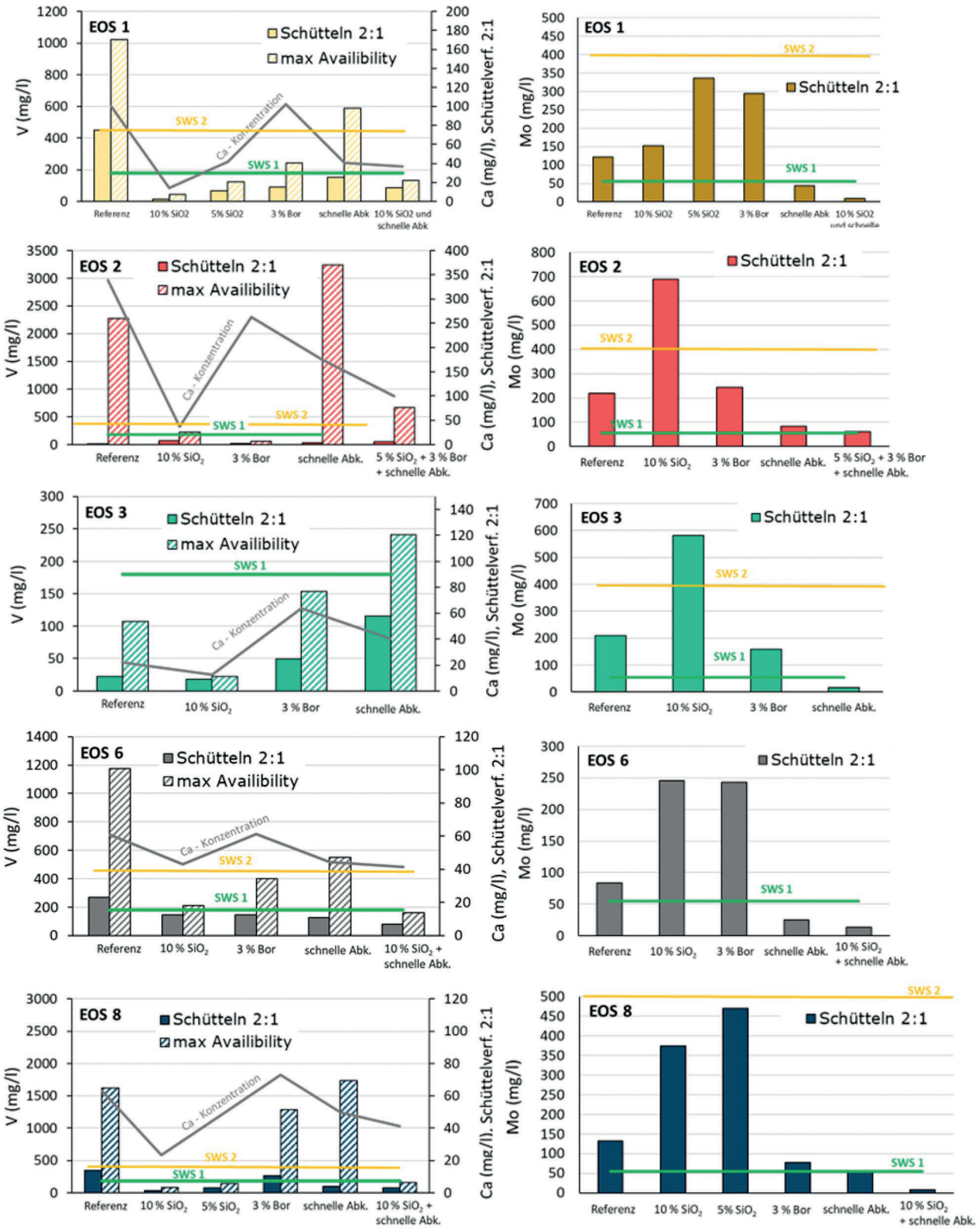


Bild 5: Gemessene Konzentrationen von Vanadium (links) und Molybdän (rechts) in Eluaten der Proben aus Referenzversuchen sowie nach verschiedenen Behandlungen in Schmelzversuchen. Zusätzlich ist in den linken Diagrammen die Calciumkonzentration im Schüttelverfahren 2:1 dargestellt

		EOS 1			EOS 2		EOS 3		EOS 6		EOS 8		
		Ref.	10 %	5 %	Ref.	10 %	Ref.	10 %	Ref.	10 %	Ref.	10 %	5 %
SiO_2	M.%	7,91	14,9	12,5	9,53	16,9	22,5	27,8	12,7	15,7	8,52	15,6	13,2
CaO/ SiO_2		2,3	1,1	1,4	2,9	1,5	1,3	0,9	2,2	1,8	2,5	1,2	1,5

Tabelle 5: SiO_2-Gehalte und Basizität von Referenzproben (Ref.) und Proben nach der Behandlung mit SiO_2 (10 % bzw. 5 %)

Auch wenn durch die Zugabe von Quarzsand die Vanadiumfreisetzung deutlich reduziert wird, kann durch diese Behandlungsmaßnahme die SWS-1 nicht eingehalten werden, da es stets zu einer Erhöhung der Molybdänkonzentration im Eluat des Schüttelverfahrens 2:1 kommt. Teilweise ist die Molybdänerhöhung so hoch, dass auch die Materialklasse SWS-2 verfehlt wird. Versuche mit schneller Abkühlung ergaben dagegen, dass die Molybdänfreisetzung signifikant verringert werden kann. Eine Kombination der beiden Behandlungsmaßnahmen – Zugabe von Quarzsand und schnelle Abkühlung – führt somit zu einer Reduzierung der Freisetzung beider Parameter, sodass die SWS-1 eingehalten werden kann, wie in Bild 4 oben zu erkennen ist. Bei der Probe EOS 2 wird die SWS-1 aufgrund von Molybdän zwar knapp verfehlt, dennoch zeigt sich eine deutliche Verbesserung im Vergleich zum Originalzustand. Zusätzlich wurde bei dieser Probe Bor zugegeben, was ebenfalls zu einer leicht abweichenden Wirkung geführt haben kann.

Die weiteren bewertungsrelevanten Parameter Chrom und Fluor werden an dieser Stelle nicht präsentiert. Es sei jedoch zur Vollständigkeit erwähnt, dass Chrom stets unterhalb des Grenzwertes für SWS-1 lag und sein Verhalten bei der Behandlung kaum verändert wurde. Bei Fluor konnte beobachtet werden, dass bei zwei Proben, die im Originalzustand eine Überschreitung der SWS-1 zeigten, nach der Behandlung mit SiO_2 und gleichzeitiger schneller Abkühlung ebenfalls eine Reduzierung der Fluorkonzentration erfolgte.

Insgesamt lässt sich aus den Ergebnissen schließen, dass die am effektivsten wirkende Methode zur Behandlung schmelzflüssiger Elektroofenschlacken die Kombination aus SiO_2-Zugabe und schneller Abkühlung ist. Diese Kombination ermöglicht eine signifikante Reduktion sowohl der Vanadium- als auch der Molybdänfreisetzung. Damit stellt sie die vielversprechendste Maßnahme zur Erfüllung der SWS-1-Grenzwerte dar. Die großtechnische Umsetzung einer solchen Behandlungsmaßnahme wurde im Elektrostahlwerk Georgsmarienhütte im Rahmen des Forschungsprojekts „KONDEOS" untersucht [18] und erfolgreich umgesetzt..

Auswirkungen auf die Mineralogie

Die Zugabe von SiO_2 führt zu einer Veränderung der Mineralzusammensetzung, insbesondere der Calciumsilikate. In den Originalproben ist häufig ausschließlich Larnit (Ca_2SiO_4) vorhanden. Nach der Behandlung mit SiO_2 bilden sich jedoch andere Calciumsilikate. Larnit benötigt einen hohen Anteil an CaO und ist daher bei einem hohen SiO_2-Gehalt nicht mehr die stabilste Phase. Stattdessen treten Phasen mit höherem Siliziumgehalt und geringerem Calciumanteil auf, wie Kirschsteinit und Bredigit, die besser zum veränderten CaO/SiO_2-Verhältnis passen. In den meisten Proben bildet sich nach der Behandlung mit SiO_2 die Phase Kirschsteinit (Bild 6). In der SiO_2-reichen Probe EOS 3 war Kirschsteinit bereits im Originalzustand vorhanden, während in der Probe EOS 6 nach der Behandlung Bredigit und Merwinit, jedoch kein Kirschsteinit, nachweisbar sind.

Diese Veränderungen in der Zusammensetzung der Calciumsilikate wurden durch Mikrosondenuntersuchungen bestätigt. Bild 7 zeigt die Zusammensetzungen der Calciumsilikate in den Proben EOS 1, EOS 2, EOS 6 und EOS 8, die mittels Mikrosonde bestimmt wurden (für die Probe EOS 8 liegen keine vollständigen Daten vor). Es lässt sich eine deutliche Verschiebung weg von der reinen Larnit-Zusammensetzung erkennen. Die Originalproben (rot markiert) befinden sich an der oberen Spitze des Larnitbereichs, während die behandelten Proben nach der Zugabe von SiO_2 in andere Bereiche des Diagramms verschoben sind.

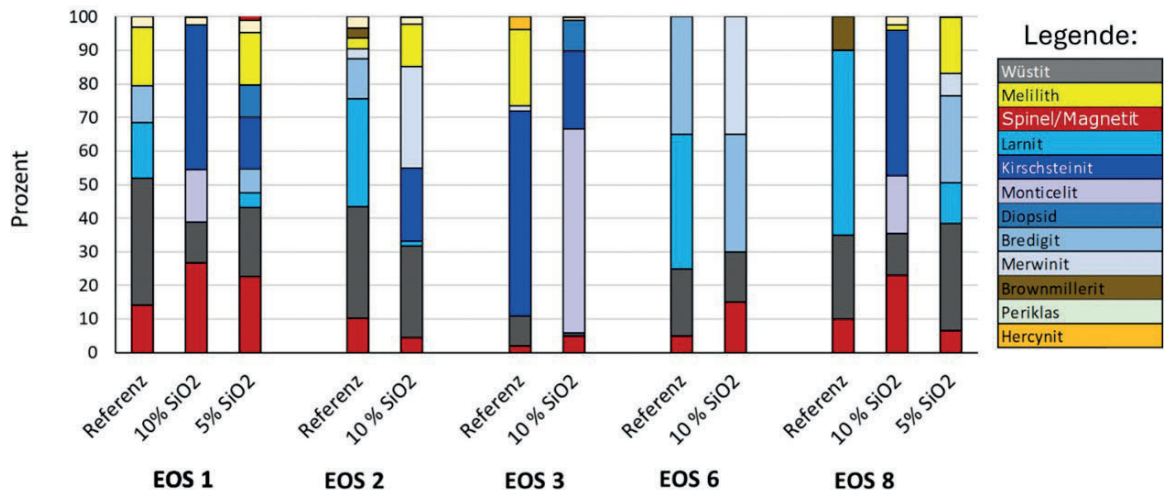


Bild 6: Grafische Darstellung der detektierten Mineralphasen (XRD) in Proben aus den Schmelzversuchen mit Zugabe von SiO_2

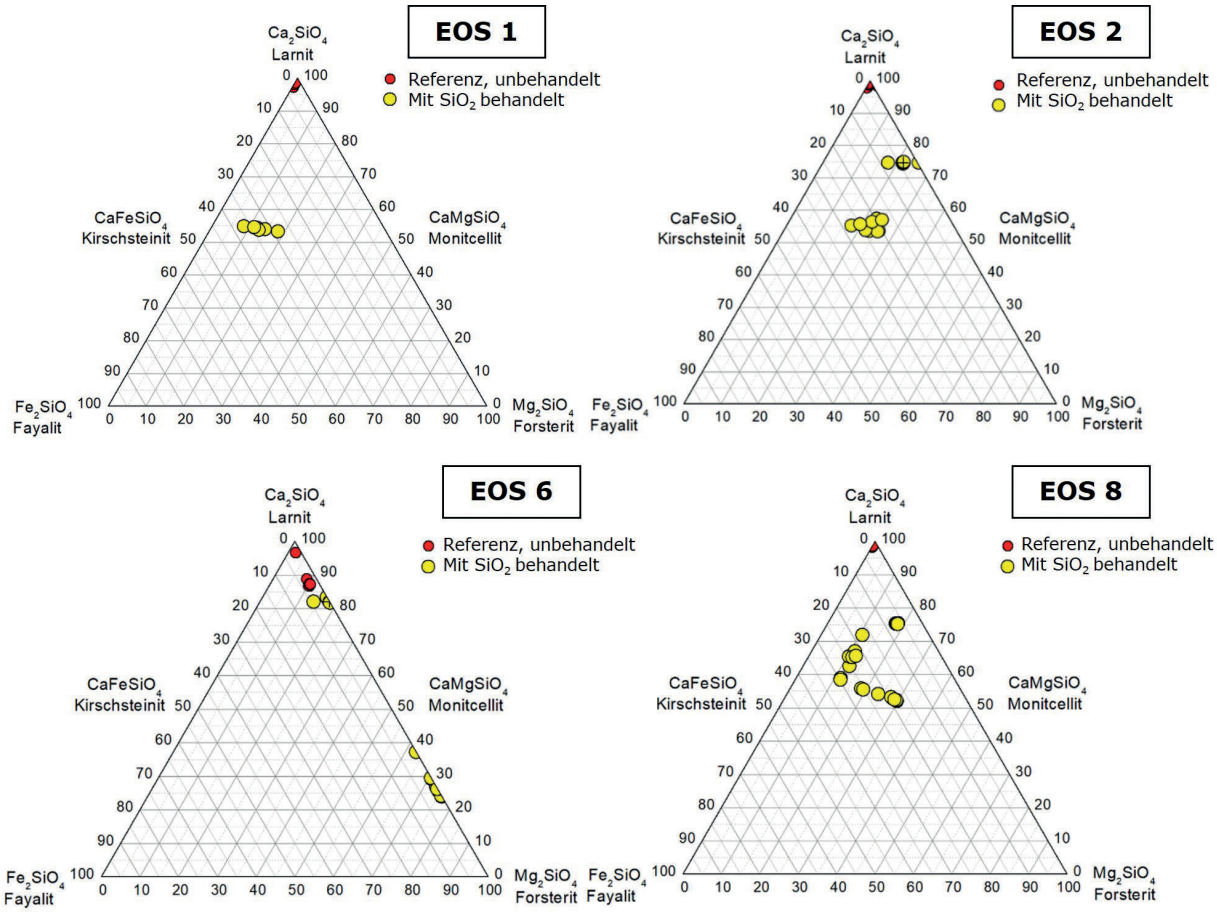


Bild 7: Zusammensetzung der Calciumsilikate in den Referenzproben und nach Behandlung mit SiO_2

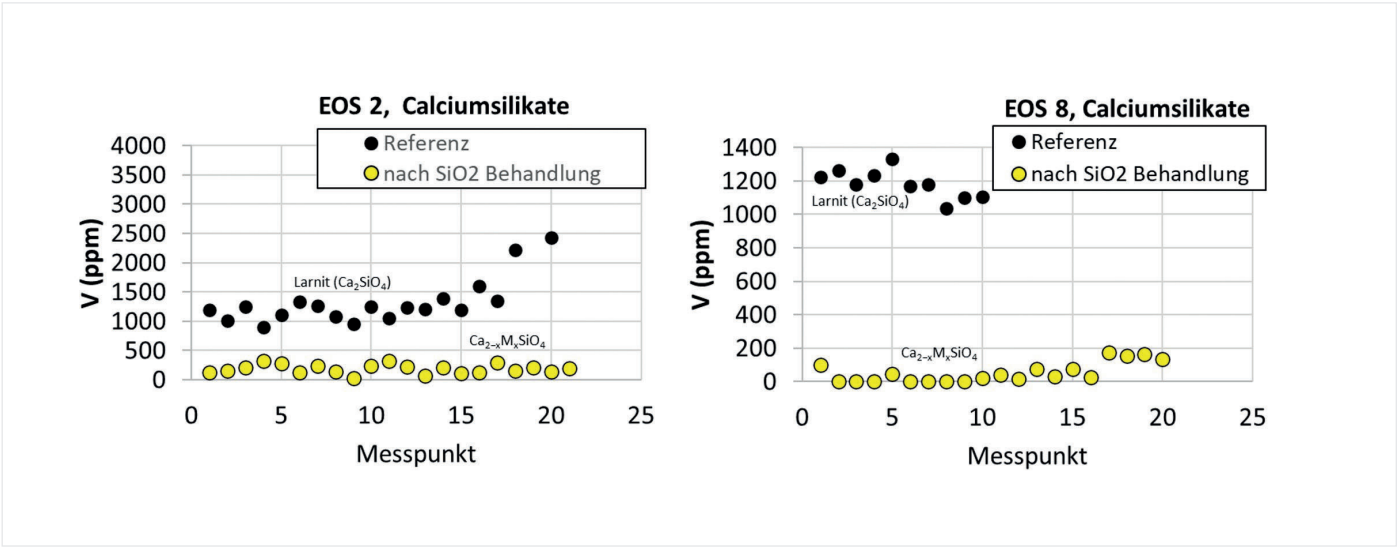


Bild 8: Gemessene Vanadiumgehalte (ppm) in den einzelnen Messpunkten der Calciumsilikate

Im Gegensatz dazu zeigen die mit Bor oder durch schnelle Abkühlung behandelten Proben keine Veränderungen in der Mineralogie. In diesen Fällen werden keine neuen Mineralphasen gebildet, und die Zusammensetzung der Calciumsilikate bleibt unverändert.
Die Veränderungen in der Mineralzusammensetzung, insbesondere der Calciumsilikate, beeinflussen direkt die Vanadiumfreisetzung. Da Larnit im Vergleich zu den anderen Mineralphasen eine höhere Löslichkeit aufweist, wurde vermutet, dass die höhere Stabilität von Kirschsteinit zur geringeren Vanadiumfreisetzung beiträgt. Eine umfassende Erklärung dieser Zusammenhänge erfordert jedoch eine detaillierte Untersuchung der Verteilung des Vanadiums auf die einzelnen Mineralphasen.

Verteilung von Vanadium auf die Mineralphasen
Die Verteilung von Vanadium auf die einzelnen Mineralphasen wurde mittels Mikrosondenuntersuchungen bestimmt. Wie bereits gezeigt, führt die Behandlung mit SiO_2 zu einer Veränderung der Mineralogie, insbesondere der Calciumsilikate. Diese Veränderung hat auch Einfluss auf die Verteilung von Vanadium in den Schlackenphasen. Rechnerische Erhebungen, die in Tabelle 3 oben dargestellt sind, zeigen, dass nach der Behandlung mit Quarzsand eine Veränderung in der Vanadiumverteilung auftritt. Es wird deutlich, dass bei den Proben, bei denen im Originalzustand der Hauptanteil des Vanadiums in Calciumsilikaten gebunden war (EOS 2, EOS 6, EOS 8), nach der Behandlung hauptsächlich die Spinelle, zum Teil auch Wüstite, den größten Teil des Vanadiums binden. In Bild 8 sind die Vanadiumgehalte der einzelnen Calciumsilikate in den Proben EOS 2 und EOS 8 sowohl vor als auch nach der SiO_2-Behandlung dargestellt. Vor der Behandlung war Larnit (Ca_2SiO_4) das dominante Calciumsilikat, während nach der Behandlung andere Calciumsilikate gebildet wurden. Die Daten verdeutlichen, dass die neu gebildeten Calciumsilikate deutlich weniger Vanadium enthalten.

Die geringere Inkorporation von Vanadium in den neu gebildeten Phasen lässt sich möglicherweise durch die strukturellen Eigenschaften dieser Phasen erklären. Larnit weist eine monokline Kristallstruktur auf, die relativ offen ist und daher die Integration von Vanadium begünstigen könnte. Im Gegensatz dazu besitzen Kirschsteinit und Bredigit dichtere, orthorhombische Kristallstrukturen, die weniger Raum für Vanadium bieten.

Im Gegensatz dazu zeigen die Spinelle in den mit SiO_2 behandelten Proben höhere Vanadiumgehalte als in den unbehandelten Proben. In Bild 9 und Bild 10 sind exemplarisch die Messungen der Spinelle für die Proben EOS 1 und EOS 2 dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Spinelle eine deutliche Zonierung aufweisen, mit einem aluminiumreichen Rand und einem aluminiumärmeren Kern. Diese Zonierung korreliert mit den Gehalten an Chrom und Vanadium: Während der Chromgehalt mit steigendem Aluminiumgehalt abnimmt, steigt der Vanadiumgehalt. Da-

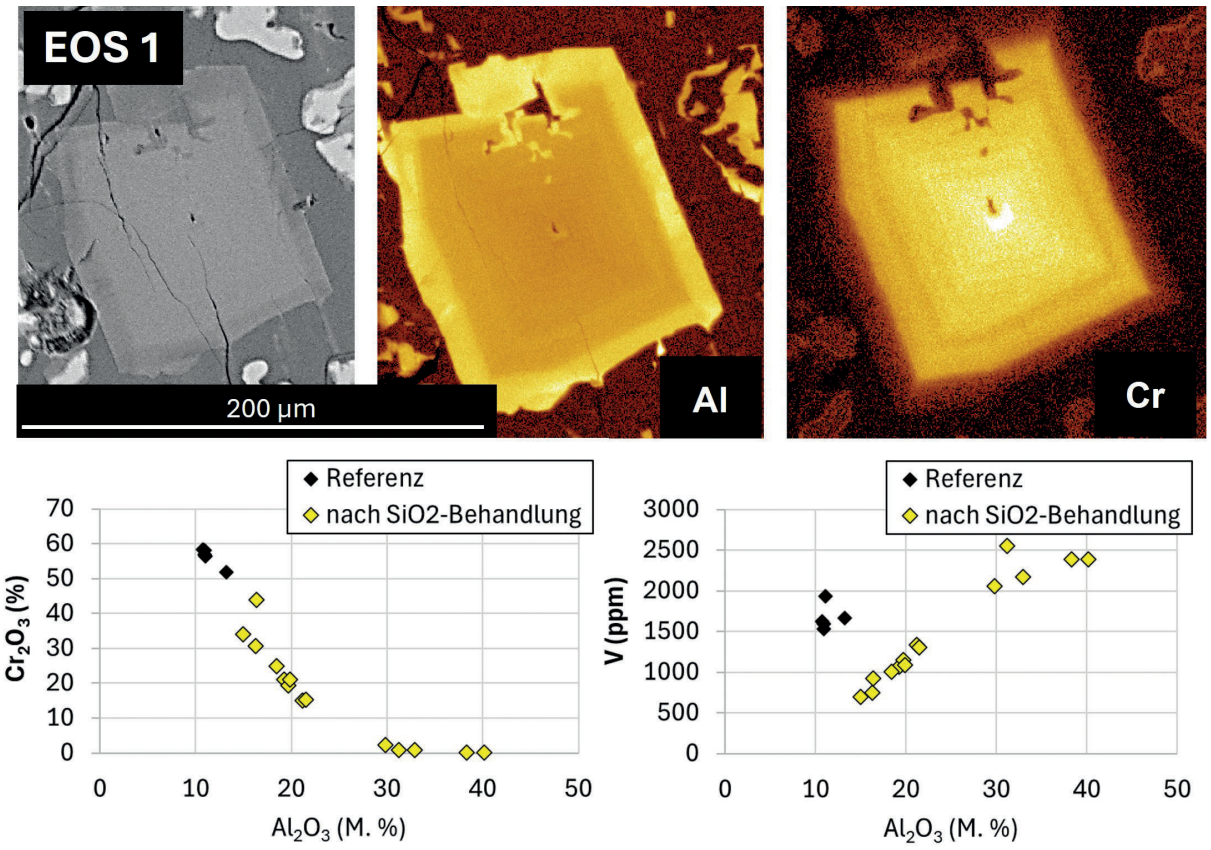


Bild 9: BSE-Aufnahmen eines repräsentativen Spinell-Korns mit zugehörigen Elementverteilungsbildern für Aluminium und Chrom (oben) sowie gemessene Gehalte von Al_2O_3, Cr_2O_3 und Vanadium in mehreren Spinell-Körnern der Probe vor und nach der Behandlung mit SiO_2

her sind die Vanadiumgehalte an den Rändern der Spinelle höher als im Kern.

FAZIT

Vanadium ist in Elektroofenschlacken auf verschiedene Mineralphasen verteilt. In den untersuchten Proben ist der größte Teil des Vanadiums in den Calciumsilikaten gebunden, wobei Larnit in den meisten Proben die dominante Phase darstellt. Aufgrund seiner relativ hohen Löslichkeit im Vergleich zu anderen Calciumsilikaten steuert Larnit maßgeblich die Freisetzung von Vanadium aus der Schlacke.

Die Behandlung der Schlackenschmelze mit SiO_2 führt zu einer Veränderung der Mineralogie, bei der anstelle von Larnit andere Calciumsilikate, in vielen Fällen Kirschsteinit, gebildet werden. Gleichzeitig kommt es zu einer Umverteilung von Vanadium zwischen den Mineralphasen. Nach der Behandlung mit SiO_2 enthalten meist die Spinelle den Hauptanteil des gesamten Vanadiums. Diese Veränderung führt zu einer verringerten Vanadiumfreisetzung, was sowohl auf die stabileren Eigenschaften der neu gebildeten Calciumsilikate als auch auf die hohe Widerstandsfähigkeit der Spinelle zurückzuführen ist, die kaum Vanadium freisetzen.

Die Zugabe von SiO_2 führt jedoch auch zu einer erhöhten Molybdänfreisetzung, weshalb mit dieser Einzelmaßnahme die Anforderungen der besten EBV-Materialklasse (SWS-1) nicht erfüllt werden können. Eine Kombination aus SiO_2-Zugabe und schneller Abkühlung erweist sich als besonders wirksam. Diese Maßnahme ermöglicht eine gleichzeitige Reduktion der Vanadium- und Molybdänfreisetzung und erfüllt die Grenzwerte der SWS-1-Klasse. Für zukünftige Forschungsarbei-

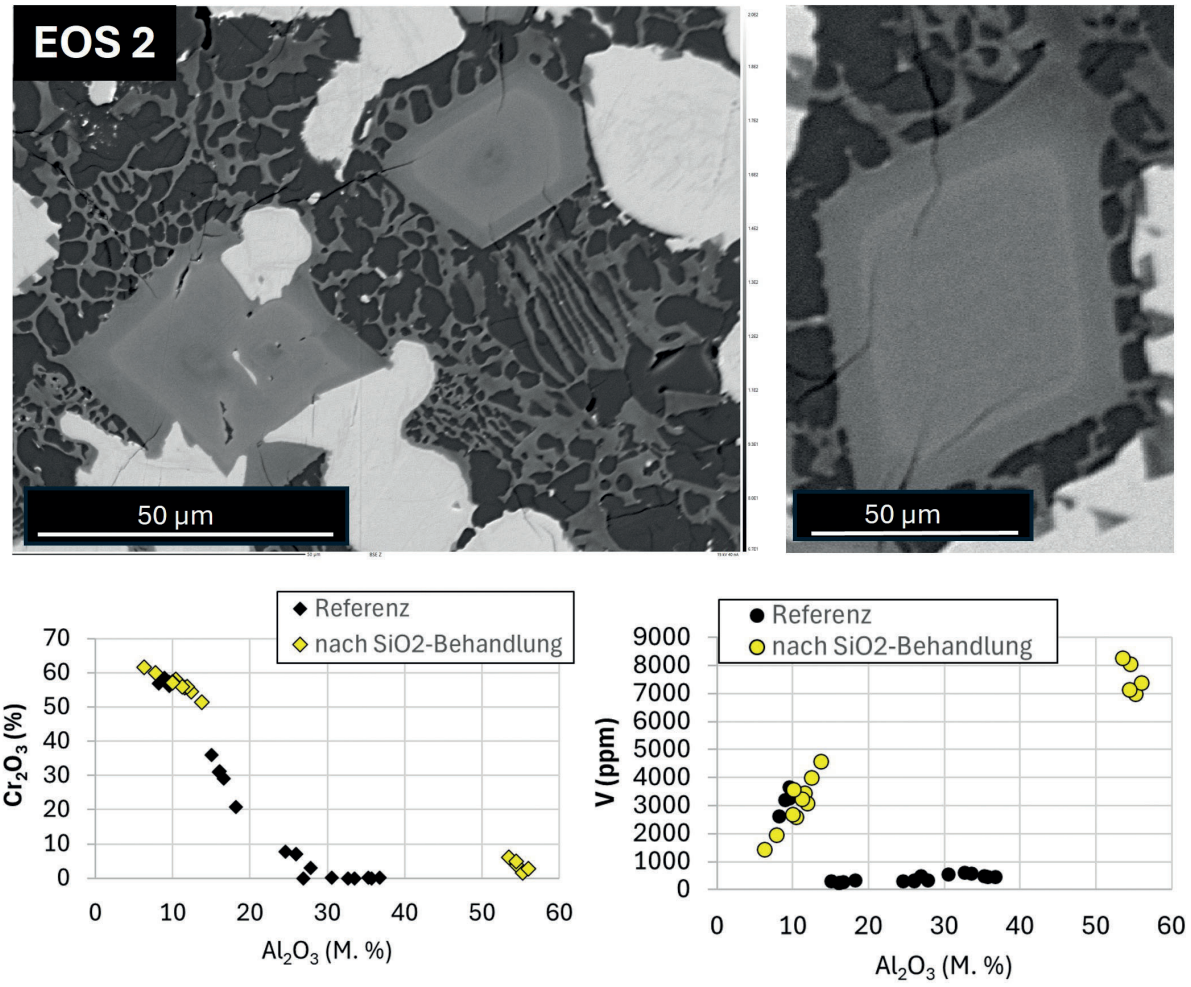


Bild 10: BSE-Aufnahmen repräsentativer Spinell-Körner sowie gemessene Gehalte von Al_2O_3, Cr_2O_3 und Vanadium in mehreren Spinell-Körnern der Probe vor und nach der Behandlung mit SiO_2

ten bieten sich insbesondere Untersuchungen an, die darauf abzielen, die Vanadium-Inkorporation in Spinellen weiter zu optimieren. Es ist wichtig, die Bedingungen zu identifizieren, unter denen Spinelle Vanadium noch effizienter binden können. Gleichzeitig sollten die Mechanismen, die die Molybdänfreisetzung beeinflussen, genauer untersucht werden. Darüber hinaus ist eine intensivere Erforschung der kinetischen Aspekte der Inkorporation von Vanadium und Molybdän in die verschiedenen Mineralphasen erforderlich, um die zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen sowie die langfristige Stabilität der gebildeten Phasen besser zu verstehen.

DANKSAGUNG

Das INNO-KOM Vorhaben „Konzeptentwicklung zur Reduzierung der V-Auslaugung in EOS“ (49VF210006) wurde im Rahmen des Programms Innovationskompetenz INNO-KOM vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie gefördert.

Für diese Förderung sei an dieser Stelle ausdrücklich gedankt. <<<

LITERATUR

[1] Merkel, Th.: Erzeugung und Nutzung von Eisenhüttenschlacken in Deutschland im Jahr 2023. Report des FEhS – Institut für Baustoff-Forschung 31 (2024), 27–28

[2] Bundesministerium der Justiz: Verordnung über Anforderungen an den Einbau von mineralischen Ersatzbaustoffen in technische Bauwerke (Ersatzbaustoffverordnung – ErsatzbaustoffV) vom 9. Juli 2021 (BGBl. I S. 2598), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 13. Juli 2023 (BGBl. 2023 I Nr. 186)

[3] Wirtschaftsvereinigung Stahl: Daten und Fakten zur Stahlindustrie in Deutschland. Berlin, 2023

[4] 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

[5] Sokol, A.; Bialucha R.: Erweiterung des Kenntnisstandes über Vanadium in Elektroofenschlacken. Report des FEhS – Institut für Baustoff-Forschung 27 (2020) 1, 22–28

[6] INNO-KOM Forschungsvorhaben „Konzeptentwicklung zur Reduzierung der V-Auslaugung in EOS" Förderkennzeichen 49VF210006

[7] DIN 19529:2015-12: Elution von Feststoffen – Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg

[8] DIN EN 12457-4:2003-01: Charakterisierung von Abfällen – Auslaugung; Übereinstimmungsuntersuchung für die Auslaugung von körnigen Abfällen und Schlämmen – Teil 4: Einstufiges Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 10 l/kg für Materialien mit einer Korngröße unter 10 mm (ohne oder mit Korngrößenreduzierung)

[9] NEN 7371:2004: Uitloogkarakteristieken – Bepaling van de beschikbaarheid voor uitloging van anorganische componenten – Vaste grond- en steenachtige materiale, englische Übersetzung: EA NEN 7371:2004 Leaching characteristics of granular building and waste materials – the determination of the availability of inorganic components for leaching – the maximum availability leaching test, April 2005

[10] Mombelli, D.; Gruttadauria, A.; Barella, S.; Mapelli, C.: The Influence of Slag Tapping Method on the Eficiency of Stabilization Treatment of Electric Arc Furnace Carbon Steel Slag (EAF-C). Minerals 9 (2019), 706

[11] Drissen, P.: Mineralische Bindung von Spurenelementen in Stahlwerksschlacken. Report des FEhS – Institut für Baustoff-Forschung 13 (2006) 1, 6–9

[12] Mombelli, D.; Mapelli, C.; Barella, S.; Gruttadauria, A.; le Saout, G.; Garcia-Diaz, E.: The efficiency of quartz addition on electric arc furnace (EAF) carbon steel slag stability. Journal of Hazardous Materials 279 (2014), 586–596

[13] Lumpkin, G. R.: Crystal chemistry and durability of the spinel structure type in natural systems. Progress in Nuclear Energy 38 (2001), 447–454

[14] Li, J.; Zeng, Q.; Mou, Q.; Yu, Y.; Effect of Basicity on Precipitation of Spinel Crystals in a CaO-SiO_2-MgO-Cr_2O_3-FeO System. High Temperature Materials and Processes 38 (2019), 867–872

[15] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen (Hrsg.): Technische Lieferbedingungen für Gesteinskörnungen im Straßenbau TL Gestein-StB, Ausgabe 2004/Fassung 2018

[16] Hobson, A. J.; Stewart, D. I.; Bray, A. W.; Mortimer, R. J.; Mayes, W. M.; Rogerson, M.; Burke, I. T.: Mechanism of Vanadium Leaching during Surface Weathering of Basic Oxygen Furnace Steel Slag Blocks: A Microfocus X-ray Absorption Spectroscopy and Electron Microscopy Study. Environmental Science and Technology 51 (2017), 7823−7830

[17] Cornelis, G.; Johnson, A.; Gerven, T.; Vandecasteele, C.: Leaching mechanisms of oxyanionic metalloid and metal species in alkaline solid wastes: A review. Applied Geochemistry 23 (2008), 955–976

[18] Algermissen, D.; Ebert, D.; Foppe, M.; Cancarevic, M.; Rauen, H. J.; Tabani, H.; Deike, R.; Großarth, M.; Kuschewski, J.: Projekt KONDEOS – Konditionierung von Elektroofenschlacke zur Erzeugung eines EBV-konformen Produkts. Report des FEhS – Institut für Baustoff-Forschung 30 (2023), 17–23

ERZEUGUNG UND NUTZUNG VON EISENHÜTTENSCHLACKEN IN DEUTSCHLAND IM JAHR 2023

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

Seit Jahrzehnten sind Eisenhüttenschlacken (Hochofen- und Stahlwerksschlacken) als Baustoffe und Düngemittel im Markt etabliert und ein Beispiel für erfolgreich gelebte Kreislaufwirtschaft. Die Daten zur Erzeugung und Nutzung im Jahr 2023 in Deutschland werden in den Tabellen 1 (Hochofenschlacke) und 2 (Stahlwerksschlacke) angegeben. Zum Vergleich sind jeweils zusätzlich die Daten des Jahres 2022 aufgeführt.

Erzeugung	2023	2022
Schlacke aus Stahlroheisenerzeugung	**6,92**	7,08
Schlacke aus sonstiger Roheisenerzeugung	**0,08**	0,08
Summe Erzeugung	**7,00**	7,16
davon: HS 6,27		
HOS 0,73		
Lagerabbau	**0,77**	0,71
Summe	**7,77**	7,87

Nutzung	2023	2022
HOS (Gesteinskörnungen)	**0,18**	0,25
HOS (Baustoffgemische)	**0,31**	0,32
HS zur Zementherstellung	**7,13**	7,14
HS für andere Einsatzgebiete	**0,08**	0,08
Eigenverbrauch der Werke	**0,07**	0,08
Summe	**7,77**	7,87

Tabelle 1: Erzeugung und Nutzung von Hochofenschlacke 2023/2022 (jeweils in Mio. t; HOS, Hochofenstückschlacke; HS, Hüttensand)

Nach einer Stahlproduktion in Deutschland im Jahr 2022 von 36,8 Mio. t ist dieser Wert 2023 nochmals leicht zurückgegangen auf 35,4 Mio. t. Entsprechend sind auch weniger Schlackenprodukte erzeugt worden: 2023 wurden insgesamt 11,4 Mio. t Hochofen- und Stahlwerksschlacken erzeugt (2022: 11,7 Mio. t). Zusätzlich wurden per Saldo 0,1 Mio. t Lagerbestände abgebaut, sodass insgesamt 11,0 Mio. t Eisenhüttenschlacke vermarktet werden konnten.

Erzeugung	2023	2022
Schlacke aus Oxygenstahlerzeugung	**2,68**	2,73
Schlacke aus Elektrostahlerzeugung	**1,24**	1,45
Schlacke aus Sonderverfahren	**0,49**	0,49
Summe	**4,41**	4,67

Nutzung	2023	2022
Metallurgische Kreislaufführung	**0,46**	0,50
Düngemittel	**0,46**	0,49
Baustoffe (Straßenbau, Erdbau, Wasserbau etc.)	**2,03**	2,10
Sonstiges	**0,30**	0,25
Summe Verwendung	**3,25**	3,34
Deponie	**0,45**	0,58
Zwischenlager	**0,71**	0,74
Summe	**4,41**	4,67

Tabelle 2: Erzeugung und Nutzung von Stahlwerksschlacke 2023/2022 (jeweils in Mio. t)

Bei differenzierter Betrachtung der Stoffströme findet man bei der Hochofenschlacke den Anteil des Hüttensands, der granulierten Hochofenschlacke, an der Gesamterzeugung von Hochofenschlacke bei fast 90 %. Der Anteil des zur Zementherstellung verwendeten Hüttensands liegt sogar bei fast 92 %. Dies verdeutlicht den Stellenwert der hüttensandhaltigen CEM-II/S- und CEM-III-Zemente für die Zementindustrie. Diese Zemente leisten weiterhin einen wichtigen Beitrag zur CO_2-Einsparung bei der Zementherstellung.

Die Hochofenstückschlacke wird in erster Linie zu Baustoffgemischen für Frostschutzschichten und Schottertragschichten, aber auch zu Gesteinskörnungen für Asphalt und Beton (2023 ca. 0,2 Mio. t) verarbeitet.

Die Produktion von Stahlwerksschlacke lag im Jahr 2023 bei 4,4 Mio. t (Vorjahr 4,7 Mio. t), davon ca. zwei Drittel aus dem Konverterverfahren. Die Nutzung der Produkte aus Stahlwerksschlacken ist 2023 im Vergleich zum Vorjahr minimal zurückgegangen (3,3 Mio. t), möglicherweise ist das auch eine Frage der verfügbaren Baumaßnahmen. Weiterhin ist der Baustoffmarkt mit 2,0 Mio. t (Vorjahr 2,1 Mio. t) das mengenmäßig mit Abstand bedeutendste Absatzsegment. Die Verwendung für „Sonstiges" (0,3 Mio. t) umfasst Maßnahmen ohne formale Güteüberwachung, z. B. den Einsatz als Deponiebaustoff. Zusätzlich wurden 0,5 Mio. t Konverterkalk als hochwertiges Düngemittel in der Landwirtschaft und rund 0,5 Mio. t Stahlwerksschlacke ressourcenschonend im Wege der anlageinternen Kreislaufführung als Kalk- und Eisenträger eingesetzt.

Insgesamt wurden in Deutschland im Jahr 2023 11,0 Mio. t Eisenhüttenschlacken als Baustoffe und Düngemittel eingesetzt. Bei einer Gesamtproduktion von 11,4 Mio. t entspricht dies weiter einer beispielhaft hohen Einsatzquote von 96 %. <<<

DAUERHAFTIGKEIT VON BETON NACH DEM PERFORMANCE-PRINZIP – BEWERTUNG VON LABORPRÜFVERFAHREN ZUM FROST- BZW. FROST-TAUSALZWIDERSTAND

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

EINLEITUNG

Die Dauerhaftigkeitsbemessung in der europäischen Betonnorm DIN EN 206 [1] und der nationalen Betonnorm DIN 1045-2 [2] beruht auf einem deskriptiven Konzept. Da das deskriptive Konzept auf Erfahrungen der Vergangenheit aufbaut, die die aktuellen technischen Entwicklungen, z. B. im Hinblick auf neue Zementtypen oder Zementbestandteile, nicht abdecken können, werden in der europäischen Betonnorm bereits zusätzlich Performance-Ansätze (leistungsbasierte Entwurfsverfahren) beschrieben. Obwohl diese in Deutschland normgemäß nur im Zusammenhang mit allgemeinen bauaufsichtlichen Zulassungen des Deutschen Instituts für Bautechnik (DIBt) oder europäischen technischen Bewertungen Anwendung finden dürfen, verlangen insbesondere Bauherren der öffentlichen Hand immer häufiger Performance-Prüfungen, zum Beispiel zum Chlorid-, Karbonatisierungs-, Frost-Tausalz- oder Säurewiderstand der Betone. Auf europäischer Ebene wurde 2021 der Eurocode 2 [3] als Entwurf veröffentlicht, der u. a. das performancebasierte Konzept der Expositionswiderstandsklassen (ERC) beinhaltet. Zwar wurde die Entwicklung eines entsprechenden neuen Normungsteils EN 206-100 wieder eingestellt, national wird jedoch eine Richtlinie vom Deutschen Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb) erarbeitet [4], in der dieses ERC-Konzept in einem ersten Schritt für die überwiegend im Hochbau vorkommenden Expositionsklassen XC1 bis XC4 und XD1/XS1 geregelt wird.

Grundsätzlich sind für die Verwendung des Performance-Konzepts leistungsfähige Prüfverfahren und ein allgemeingültiger Bewertungshorizont für die Prüfergebnisse zwingende Voraussetzungen. Die Laborprüfverfahren müssen innerhalb eines überschaubaren Prüfzeitraums eine Abschätzung des baupraktischen Verhaltens der Betone während ihrer gesamten Nutzungsdauer ermöglichen. Dabei dürfen durch die beschleunigenden Testbedingungen keine Artefakte erzeugt werden, die den realen Gegebenheiten bei Praxisbetonen widersprechen, z. B. hinsichtlich der chemischen und physikalischen Prozesse im Betongefüge. Jedoch ist beispielsweise hinsichtlich des Frost-Tausalzwiderstands seit Jahrzehnten bekannt [5] und u. a. im Sachstandsbericht des DAfStb beschrieben [6], dass für langsamer erhärtende Betone, die Hochofenzement oder Steinkohlenflugasche als Zusatzstoff beinhalten, die im Rahmen von Laborprüfungen ermittelten Kennwerte oft im krassen Widerspruch zu den jahrzehntelangen positiven baupraktischen Erfahrungen stehen. Eine zielsichere Übertragbarkeit der Testergebnisse auf die Praxis ist daher nicht gegeben.

Ein Grund für diese Situation ist, dass die Prüfverfahren häufig mit portlandzementhaltigen Betonen entwickelt und kalibriert wurden, da Portlandzement über Jahrzehnte hinweg den Zementmarkt dominierte. Dies hat sich seit den 1990er-Jahren signifikant verändert. Da die Zementindustrie zu den größten Verursachern industrieller CO_2-Emissionen zählt, spielt die Substitution von CO_2-intensivem Portlandzementklinker durch andere Zementbestandteile eine wichtige Rolle in den nationalen, europäischen und weltweiten Roadmaps dieser Industrie [7]. So hat heute in Deutschland der Portlandzement nur noch einen Marktanteil von 24 %, wohingegen Portlandkompositzemente einen Anteil von 53 % und Hochofenzemente einen Anteil von 22 % aufweisen [8]. Dieser Trend wird sich vor dem Hintergrund der angestrebten Dekarbonatisierung der Zementindustrie weiter fortsetzen, indem beispielsweise aktivierte Tone oder die beim Betonrecycling anfallenden Feinanteile als Zementbestandteil Verwendung finden.

Die Hydratation von Hochofen- und Kompositzementen bzw. von Betonzusatzstoffen folgt in Teilen anderen Gesetzmäßigkeiten, als es von Portlandzement bekannt ist. Berücksichtigt man dieses Verhalten in den Betonperformance-Tests nicht, kommt es zu den genannten Widersprüchen zum Praxisverhalten. Beispielsweise wurden für die Laborprüfung des Frost-Tausalzwiderstands mit dem CDF-Verfahren nach DIN CEN/TS 12390-9 die für langsamer erhärtende Betone ungünstigen und nicht praxisgerechten Vorlagerungsbedingungen der Prüfkörper identifiziert [5, 9–11]. Auch für andere Laborprüfungen wird von ähnlichen Erfahrungen berichtet [12–14].

ZIELSETZUNG

Das vom FEhS-Institut koordinierte IGF-Forschungsvorhaben 21835 N [15] war als drittes Projekt Teil eines vom DAfStb koordinierten Verbundprojekts aus insgesamt fünf vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) geförderten Einzelvorhaben mit jeweils mehreren Forschungseinrichtungen. Wesentliches Ziel des Projekts, das in enger Zusammenarbeit mit dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT) und der Ruhruniversität Bochum bearbeitet wurde, war es, die gängigen Prüfverfahren zum Karbonatisierungs-, Chlorideindring-, Frost-/Frost-Tausalz- und Säurewiderstand eingehend zu analysieren und ggf. nötige Modifikationen zu beurteilen. So sollte gewährleistet werden, dass bei den künftig zunehmend häufiger stattfindenden Performance-Prüfungen die Betondauerhaftigkeit zielsicher und praxisgerecht bewertet werden kann. Dabei standen verschiedene Fragen zum Einfluss der Probenvorlagerung, wie Dauer und Umgebungsfeuchte, sowie zeitraffender Prüfrandbedingungen, wie eine Erhöhung der Konzentration des Angriffsmediums, auf die Prüfergebnisse und deren Bewertung im Hinblick auf die Praxiserfahrungen im Mittelpunkt.

Dieser Beitrag beschäftigt sich mit den Ergebnissen, die im FEhS-Institut für die Prüfverfahren zum Frost- bzw. Frost-Tausalzwiderstand ermittelt wurden. In späteren Beiträgen werden die von den Projektpartnern gewonnenen Erkenntnisse zur Prüfung des Karbonatisierungs-, Chlorid- und Säurewiderstands diskutiert werden.

AUSGANGSSTOFFE UND BETONHERSTELLUNG

Zemente

Für die Untersuchungen wurden aus fünf handelsüblichen Zementen gemäß DIN EN 197-1 [16] und einem CEM II/C-Zement gemäß DIN EN 197-5 [17] verschiedene Betone hergestellt. Die Zemente decken hinsichtlich der Zusammensetzung ein breites Spektrum der in Deutschland hergestellten Zemente ab und werden sowohl heute als auch zukünftig, wenn auch ggf. in modifizierter Form, von wesentlicher Bedeutung für die Betonherstellung sein. In Tabelle 1 sind die wesentlichen Zementeigenschaften zusammengestellt. Sie erfüllen zielsicher alle Anforderungen der beiden genannten Zementnormen.

Gesteinskörnungen

Für die Untersuchungen wurden quarzitische Gesteinskörnungen regionaler Vorkommen aus dem Rheingebiet verwendet. Aus den einzelnen Fraktionen wurde unter Verwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate eine Sieblinie im Bereich A16/B16 gemäß DIN 1045-2 zusammengestellt.

Zusatzmittel

Die Konsistenz der Betone wurde, falls nötig, mit einem handelsüblichen Fließmittel auf PCE-Basis eingestellt. Für Betone, die einem Frost- bzw. Frost-Tausalzangriff ausgesetzt wurden, wurde der für die Untersuchungen definierte Luftgehalt mit Hilfe eines kommerziellen Luftporenbildners

Parameter	CEM	I 42,5 R	II/A-LL 42,5 N	II/C-M (S-LL) 42,5 N	III/A 42,5 N	III/B 42,5 N
LOI (950 °C)	M.-%	2,99	6,31	6,51	1,4	0,09
Al_2O_3		5,35	4,66	6,34	7,92	9,33
CaO		63,8	63,3	56,0	53,4	48,8
SiO_2		19,0	16,8	20,9	24,5	27,4
Fe_2O_3		2,57	2,21	1,62	1,61	1,22
MgO		1,43	1,30	2,49	3,56	4,70
Na_2O		0,15	0,14	0,15	0,21	0,25
K_2O		0,75	0,64	0,84	0,67	0,57
TiO_2		0,30	0,26	0,40	0,69	0,86
SO_3		3,18	3,04	3,15	3,02	3,29
Cl^-		0,042	0,069	0,086	0,041	0,04
HS-Gehalt Mikroskop		-	-	-	42	67
Kalksteingehalt		6	15	21	5	2
Feinheit Blaine	cm²/g	3.839	3.540	5.478	4.734	5.037
Erstarrungsbeginn	min	225	205	165	190	220
Wasseranspruch	M.-%	29,0	27,5	30,5	31,5	32,0
Druckfestigkeit nach						
2 d	MPa	28,6	21,2	20,9	19,7	11,4
7 d		48,7	37,1	35,9	38,9	33,8
28 d		56,9	44,4	53,3	57,7	55,2
91 d		61,0	51,2	63,4	68,6	66,1

Tabelle 1: Kennwerte der Zemente

Expositionsklasse Beton		XF3 B1	XF3 B2	XF4 B3	XF4 B4
Zementgehalt	[kg/m³]	320	320	320	320
w/z-Wert	[-]	0,50	0,60	0,50	0,50
Luftgehalt	[Vol.-%]	0,0	0,0	5,0	3,0
Gesteinskörnung	[-]	A16/B16			

Tabelle 2: Betonzusammensetzungen

eingestellt. Die Zusatzmittel entsprachen DIN EN 934-2 [18].

Betonzusammensetzung und Vorlagerung

In DIN 1045-2 sind für den Einsatz von Betonen in den Expositionsklassen XF3 (Frostwiderstand mit hoher Wassersättigung) und XF4 (Frost-Tausalzwiderstand mit hoher Wassersättigung) Zemente und Grenzzusammensetzungen definiert. Diese Kombinationen basieren auf langjährigen baupraktischen Erfahrungen und dienen daher als Referenz (Serie B1 und B3) für die Bewertung der Ergebnisse, die nach einer im Vergleich zu Normvorschriften modifizierten Vorlagerung der Betonprüfkörper ermittelt wurden. Wird nun beispielsweise der w/z-Wert erhöht und/oder der Luftporengehalt des Betons gesenkt, ist für diese Betone von einem unzureichenden Frost- bzw. Frost-Tausalzwiderstand auszugehen. Diese Variationsbetone (Serie B2 und B4) müssen auch bei einer modifizierten Prüfung versagen. Aus den zuvor genannten Ausgangsstoffen wurden Referenz- und Prüfbetone hergestellt. Deren Zusammensetzungen enthält Tabelle 2.

Die Herstellung der Betone erfolgte gemäß DIN EN 12390-2 [19]. Die Prüfkörper lagerten entweder entsprechend dem nationalen Anhang der Norm einen Tag in der Form bei 20 °C, 6 Tage unter Was-

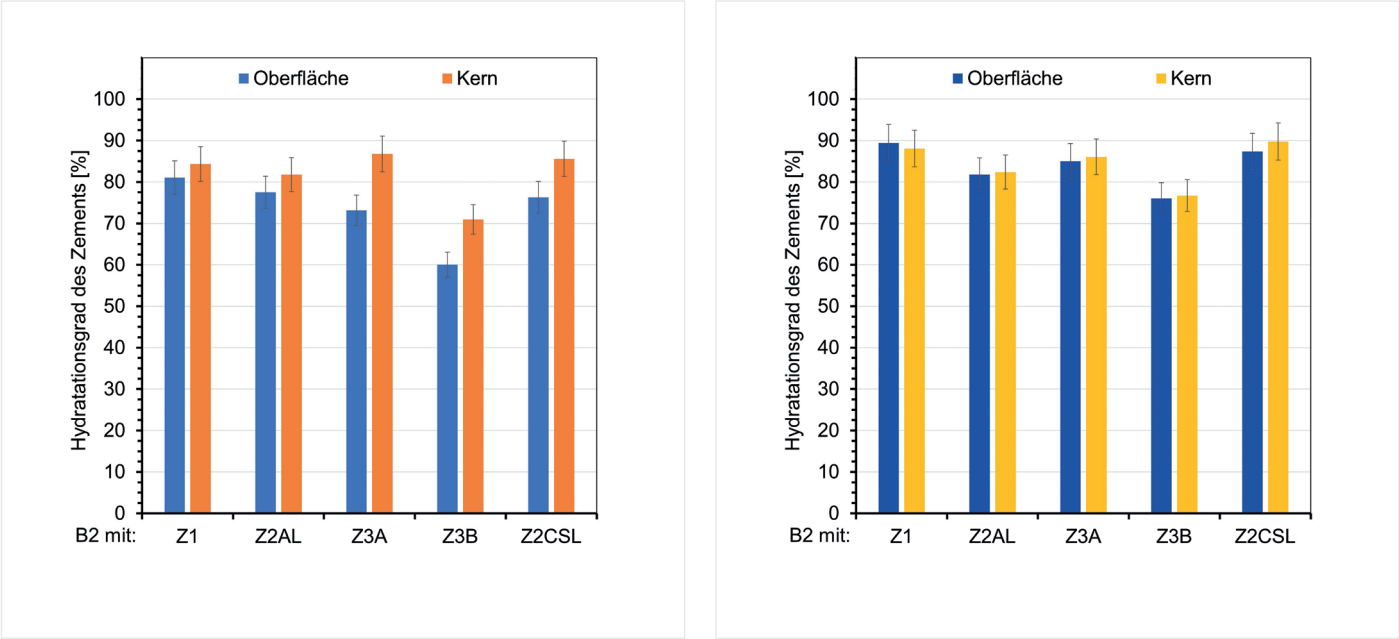


Bild 1: Hydratationsgrad der Zemente in Betonen der Serie B2; links: Normlagerung, rechts: modifizierte Lagerung

ser bei 20 °C und 21 Tage im Klimaraum bei 20 °C und 65 % r.F. oder gemäß dem in [20] vorgeschlagenen modifizierten Vorlagerungsregime 7 Tage in der Form bei 20 °C, 14 Tage unter Wasser bei 20 °C und 7 Tage im Klimaraum bei 20 °C und 65 % r.F. Im Anschluss an die unterschiedliche Vorlagerung begannen die Untersuchungen zur Gefügestruktur und zum Hydratationsgrad der Zemente in den Betonen sowie die im eigentlich Versuchsablauf unveränderten Prüfungen zum Frost- bzw. Frost-Tausalzwiderstand.

PRÜFVERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DES FROST- UND FROSTTAUSALZWIDERSTANDS

Frisch- und Festbetoneigenschaften

An allen Betonen wurden die Frischbetoneigenschaften gemäß der Normenreihe DIN EN 12350 [21] ermittelt. Die Konsistenz der Betone war auch bei den Referenzbetonen gemäß der Grenzzusammensetzung von DIN 1045-2 ausreichend, sodass der Beton gut verdichtet und repräsentative Probekörper hergestellt werden konnten. Der angestrebte Luftgehalt der Serien B3 und B4 (Tabelle 2) wurde mit einem konventionellen Luftporenbildner zielsicher eingestellt. Die Druckfestigkeiten der erhärteten Betone wurden bis zum Alter von 28 Tagen gemäß DIN EN 12390-3 [22] ermittelt. Die Festigkeitsentwicklung der Betone entsprach den Erwartungen, die mit den unterschiedlichen Zementen, w/z-Werten und Luftgehalten üblicherweise verbunden sind.

Hydratationsgrad der Zemente

Der Hydratationsgrad der Zemente hat großen Einfluss auf die Gefügestruktur des Betons und damit auf dessen Eigenschaften. Dazu zählt die Abwitterung in der Frost-Tausalz-Prüfung nach DIN CEN/TS 12390-9 [23], die nur den oberflächennahen Gefügebereich des Betons betrifft. Daher wurde er an den Betonprobekörpern ermittelt. Hierzu wurde gemäß DIN 52170-4 [24] der tatsächliche Zementgehalt und der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser in der untersuchten Probe bestimmt und in Relation zu dem Wassergehalt gesetzt, der bei vollständiger Zementhydratation in ihr maximal erreichbar ist. Dieser maximale Wassergehalt wurde mit der von Stark und Wicht [25] definierten Gleichung zur stöchiometrischen Wasserbindung berechnet, die um einen Faktor zur Berücksichtigung des latent hydraulischen Hauptbestandteils Hüttensand erweitert wurde [20]. Mit dieser Methode konnte der Hydratationsgrad mit einer Genauigkeit bzw. Wiederholbarkeit von ca. 5 % ermittelt werden.

Der Hydratationsgrad der Zemente wurde getrennt sowohl im oberflächennahen Bereich als auch im Kernbereich der unterschiedlich vorgelagerten Betone ermittelt. Ein Einfluss der Vorlagerungsart auf den Hydratationsgrad der Zemente im Kernbereich der Betone war nicht feststellbar. Im Gegensatz dazu beeinflusste jedoch die Art der Vorlagerung den Hy-

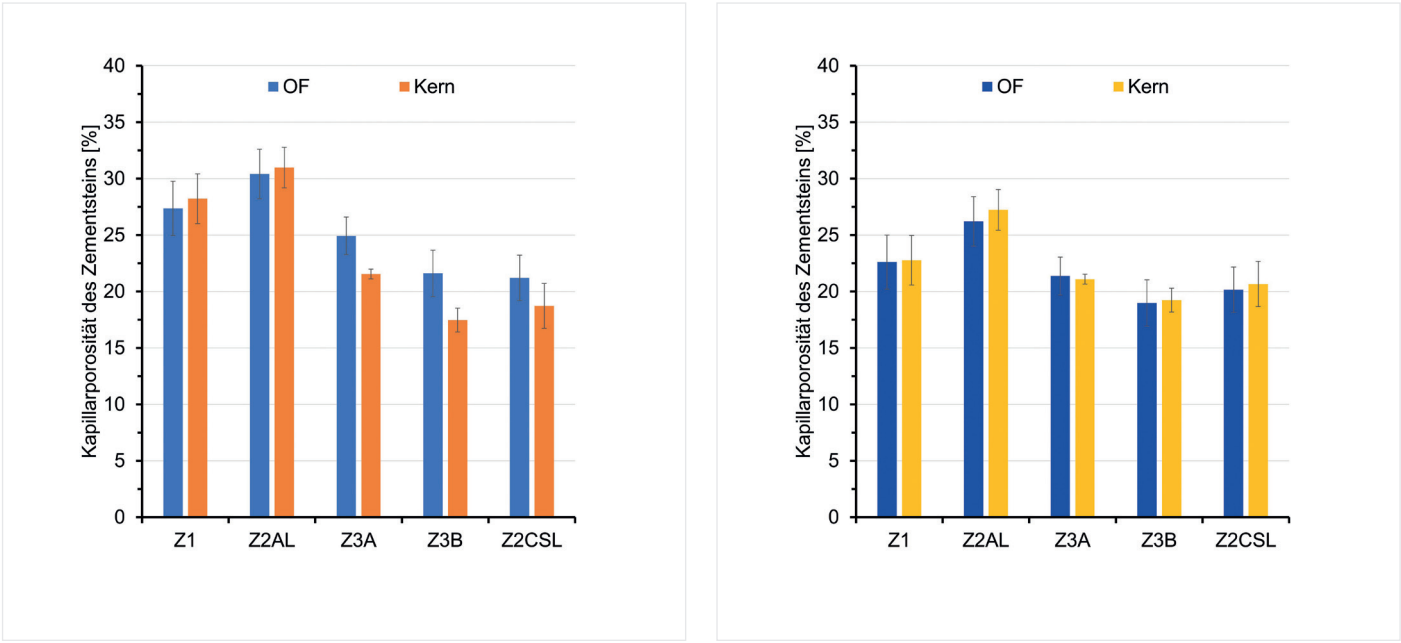


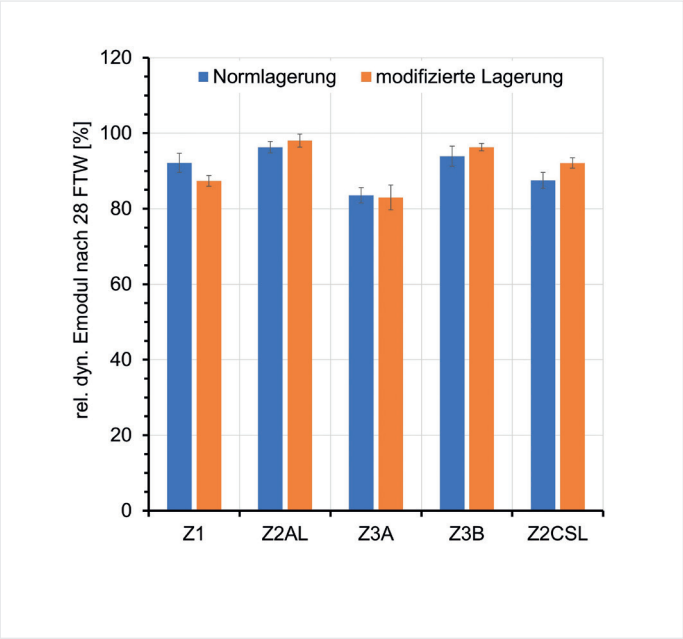
Bild 2: Kapillarporosität der Zemente in den Betonen mit einem Zementgehalt von 320 kg/m³ und einem w/z-Wert von 0,50; links: Normlagerung, rechts: modifizierte Lagerung

dratationsgrad der Zemente im oberflächennahen Bereich signifikant. Bei den normgemäß gelagerten Betonen der Serie B2 war er generell geringer als im Kernbeton (Bild 1, links). Dabei waren die Unterschiede für die Zemente mit hoher Hydratationsgeschwindigkeit, wie CEM I- (Z1) bzw. CEM II/A-LL-Zement (Z2AL), nur gering. Für die Zemente mit geringerer Hydratationsgeschwindigkeit waren aber die Differenzen mit Werten von 11 % bis 15 % signifikant. Der Unterschied nahm tendenziell mit abnehmendem Klinkergehalt zu. Folglich beeinträchtigt im oberflächennahen Bereich der Betone die normengemäße Vorlagerung der Betone hauptsächlich die Hydratation langsam erhärtender Zemente.

Der rechte Teil von Bild 1 zeigt beispielhaft die Hydratationsgrade der Zemente im oberflächennahen Bereich und im Kernbereich der modifiziert vorgelagerten Betone der Serie B2. Die Unterschiede zwischen den Bereichen waren mit Werten von weniger als 5 % gering und lagen im Rahmen der Messgenauigkeit, was auch für die anderen untersuchten Betonserien zutraf. Daraus kann geschlossen werden, dass durch die modifizierte Vorlagerung sichergestellt wird, dass die Zementhydratation im oberflächennahen Bereich nicht negativ beeinflusst wird. Eine sachgerechte Prüfung der Betonperformance hinsichtlich seines Frost- bzw. Frost-Tausalzwiderstands ist somit gewährleistet. Voraussetzung dafür ist natürlich, dass auch in der Praxis die Rahmenbedingungen sicherstellen, dass sich im oberflächennahen Beton ein ausreichend hoher Hydratationsgrad ausbilden kann. Hierbei kommt insbesondere der sachgerechten Nachbehandlung der Betone eine entscheidende Rolle zu [26].

Porosität der Betone

Die Porosität von Betonproben wurde, wie der Hydratationsgrad der Zemente, sowohl an Proben aus dem oberflächennahen Bereich als auch dem Kernbereich mittels Quecksilberhochdruckporosimetrie bestimmt. Die Ergebnisse wurden auf den in den Proben enthaltenen Zementstein umgerechnet, wozu zuvor mit Hilfe des unlöslichen Rückstands der Gehalt an Gesteinskörnung in der Probe ermittelt wurde. Das angewendete Verfahren ist ausführlich in [20] beschrieben. Basierend auf den systematischen Arbeiten von Romberg und Smolczyk [27, 28] wurde als untere Grenze der Kapillarporosität ein Porenradius von 0,03 µm festgelegt, während alle Poren mit einem Radius < 0,03 µm zu den Gelporen gezählt wurden. Da der Luftporengehalt im Frischbeton einen im Vergleich zum w/z-Wert sehr geringen Einfluss auf die Kapillarporosität aufwies, wurden die Versuche entsprechend den untersuchten w/z-Werten zusammengefasst. Dadurch konnten jeweils drei Einzelmessungen statistisch ausgewertet werden. In einem ersten Schritt wurden Genauigkeit bzw. Wie-



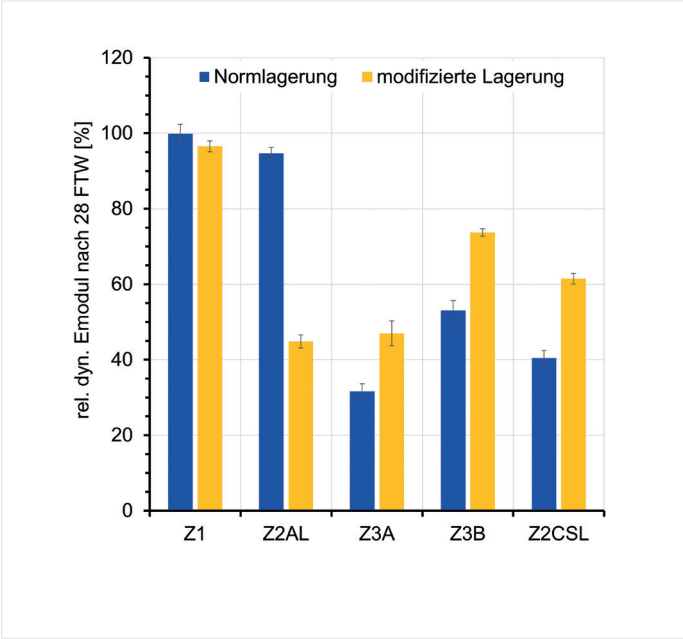


Bild 3: RDM im CIF-Test der Betone nach 28 Frost-Tauwechseln; links: Serie B1, rechts: Serie B2

derholbarkeit der angewendeten Methode überprüft. Für die Bestimmung der Kapillarporosität wurde ein Variationskoeffizient von ca. 4 % ermittelt.

Wurden die Betone, wie beispielhaft in Bild 2 links für die Serien mit 320 kg/m³ Zement und einem w/z-Wert von 0,50 dargestellt, normgemäß vorgelagert, stellte sich im oberflächennahen Bereich, insbesondere bei den eher langsamer erhärtenden CEM III/A- (Z3A), CEM III/B- (Z3B) und CEM II/C-M-Zementen (Z2CSL), eine im Vergleich zum Kernbereich deutlich höhere Kapillarporosität ein. Die Gefügestruktur des oberflächennahen Bereichs dieser Betone war also signifikant gröber, was sich zwangsläufig auf deren Verhalten in den anschließenden Frost-Tausalz-Prüfungen auswirken musste. Die modifizierte Vorlagerung der Betone führte hingegen nicht zu signifikanten Kapillarporositätsunterschieden zwischen Rand- und Kernbereich (Bild 2, rechts). Es bildete sich in der Betonrandzone ein Gefüge aus, dass dem des Kernbetons entsprach. Auch die Untersuchungen zur Kapillarporosität belegen demnach, dass durch die modifizierte Vorlagerung Probekörper hergestellt werden, mit denen eine sachgerechte Laborprüfung des Frost- bzw. Frost-Tausalzwiderstands möglich ist.

Frostwiderstand

Der Frostwiderstand wurde mit dem CIF-Verfahren nach CEN/TR 15177 [29] bestimmt. Sowohl im nationalen als auch im internationalen Regelwerk wurden bisher einzig im Merkblatt „Frostprüfung von Beton" der Bundesanstalt für Wasserbau (BAW) Abnahmekriterien für einen hohen Frostwiderstand bei einer normengemäßen Vorlagerung der Probekörper definiert. Als maßgebendes Abnahmekriterium gilt eine maximale Änderung des relativen dynamischen E-Moduls (RDM) auf 75 % seines Ausgangswerts nach 28 Frost-Tauwechseln. Als zusätzliches Abnahmekriterium wurde eine Abwitterung von ≤ 1.000 g/m² im Mittel und ≤ 1.750 g/m² der 95- %-Quantile der Prüfserie nach 28 Frost-Tauwechseln festgelegt. Untersucht wurden die Betone der Serien B1 und B2. Während die Betone der Serie B1 einen hohen Frostwiderstand aufweisen sollten, da sie entsprechend den Mindestanforderungen der DIN 1045-2 für die Expositionsklasse XF3 zusammengesetzt waren, war für die Betone der Serie B2 aufgrund des erhöhten w/z-Werts mit einem geringeren Frostwiderstand zu rechnen.

Unabhängig von der Vorlagerungsart wiesen alle Betone der Serie B1 einen RDM zwischen 83 % und 98 % nach 28 Frost-Tauwechseln auf (Bild 3, links) und erfüllten das Abnahmekriterium zielsicher. Da Gefügeschäden erst bei RDM von < 80 % eindeutig bestimmbar [30] sind, kann das Gefüge der Betone als ungeschädigt eingestuft werden. Wie nicht

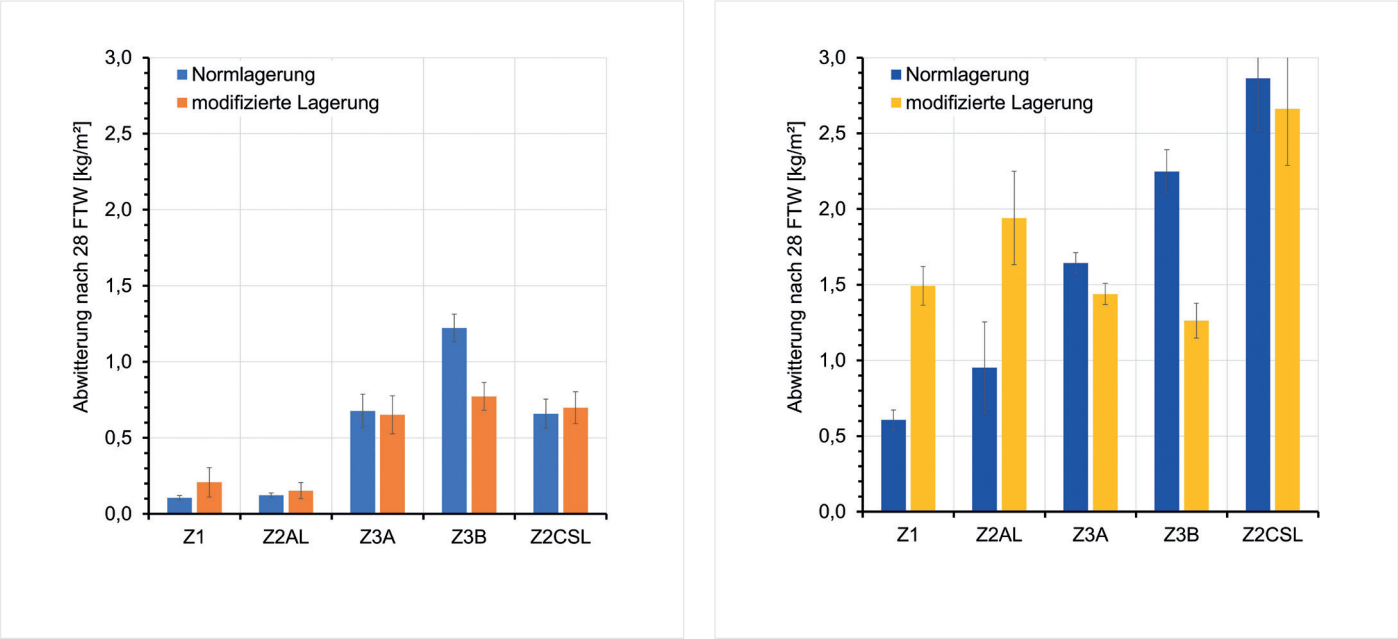


Bild 4: Abwitterung im CDF-Test nach 28 Frost-Tauwechseln der Betone; links: Serie B3, rechts: Serie B4

anders zu erwarten, witterte auch nur sehr wenig Material von der Prüfoberfläche ab. Die spezifische Abwitterungsmenge betrug weniger als 0,10 kg/m². Tendenziell waren die Abwitterungen der modifiziert vorgelagerten Betone noch etwas geringer. Diese Unterschiede sind jedoch aufgrund der kleinen Werte in Bezug auf die Bewertung des Frostwiderstands als nicht signifikant einzustufen.

Der RDM der nicht normenkonform zusammengesetzten Betone der Serie B2 sank nach 28 Frost-Tauwechseln signifikant ab (Bild 3, rechts). Eine Ausnahme bildeten nur der Beton mit CEM I-Zement (Z1) (beide Vorlagerungsvarianten) und der normengemäß vorgelagerte Beton mit CEM II/A-LL-Zement (Z2AL), bei denen praktisch kein Abfall des RDM und somit keine Gefügeschädigung feststellbar waren. Die nach Norm vorgelagerten Betone mit den langsamer erhärtenden Zementen wiesen RDM zwischen 31,6 % und 53,0 % auf. Bei der modifizierten Vorlagerung waren die RDM mit Werten zwischen 46,9 % und 73,7 % etwas höher. Jedoch war auch bei den Betonen das Betongefüge geschädigt.

Die Abwitterungen aller Betone waren mit Werten von deutlich < 1,00 kg/m² gering. Lediglich bei dem normengemäß vorgelagerten Beton mit CEM III/B-Zement (Z3B) überschritt die ermittelte Abwitterung von 2,11 kg/m² das Abnahmekriterium. Generell waren die Abwitterungen bei den modifiziert vorgelagerten Betonen geringer. Das ist ebenso wie die höheren RDM auf das kapillarporenärmere Gefüge und den höheren Hydratationsgrad der Zemente im Randbereich der Betone infolge der modifizierten Vorlagerung zurückzuführen.

Die statistische Auswertung der einzelnen Ergebnisse der CIF-Prüfungen ergaben keinen Hinweis darauf, dass die Präzisionsdaten des Verfahrens durch die geänderte Vorlagerung der Prüfkörper beeinflusst wurden. Es kann also davon ausgegangen werden, dass der Frostwiderstand der Betone unverändert mit dem RDM-Abnahmekriterium von 75 % hinreichend genau bewertet werden kann.

Frost-Tausalzwiderstand

Die Prüfung des Frost-Tausalzwiderstands erfolgte mit dem in Deutschland etablierten CDF-Verfahren nach DIN CEN/TS 12390-9. Wie beim Frostwiderstand ist nur im zuvor zitierten BAW-Merkblatt ein Abnahmekriterium für die Abwitterung von ≤ 1.500 g/m² nach 28 Frost-Tauwechseln definiert, wobei die 95-%-Quantile der Prüfserie 1.800 g/m² nicht überschreiten darf. Die Betone der Serie B3 erfüllten die Mindestanforderungen der DIN 1045-2 bzgl. der Zusammensetzung für die Expositionsklasse XF4 und sollten daher bis auf den Beton mit dem CEM III/B-Zement (der gemäß DIN 1045-2 mit zwei Ausnahmen für spezi-

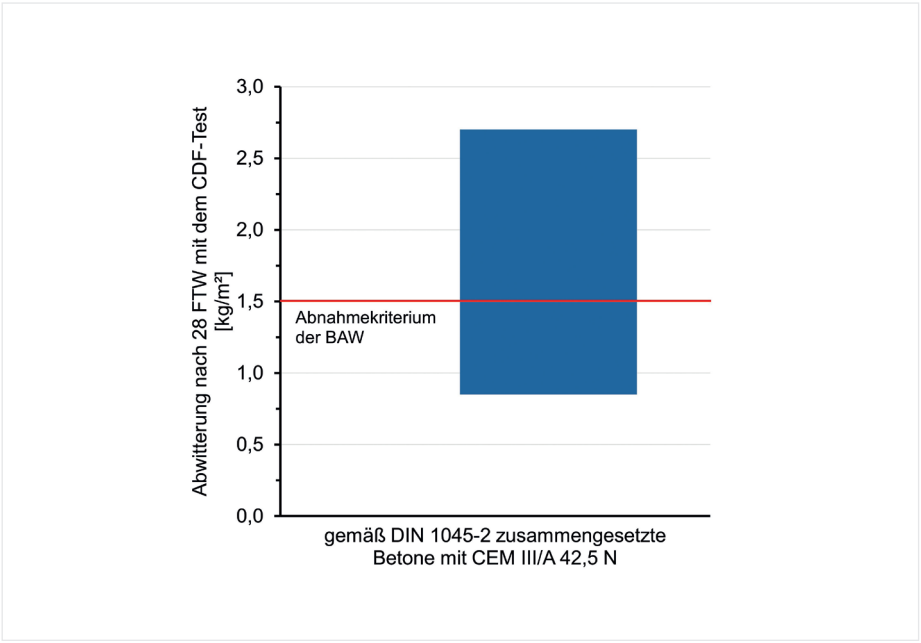


Bild 5: Unveröffentlichte Ergebnisse des FEhS-Instituts zur Abwitterung von normengemäß zusammengesetzten Betonen mit CEM III/A-Zement (z = 320 kg/m³; w/z = 0,50; LP-Gehalt ≥ 4,5 Vol.-%) im CDF-Test gemäß DIN CEN/TS 12390-9

elle Anwendungen für XF4 ausgeschlossen ist) aufgrund langjähriger baupraktischer Erfahrungen einen hohen Frost-Tausalzwiderstand aufweisen. Für den Beton mit dem CEM II/C-M-Zement (Z2CSL) liegen hingegen noch keine Praxiserfahrungen vor. Im Gegensatz dazu war bei den Betonen der Serie B4 aufgrund des unzureichenden Luftporensystems kein hoher Frost-Tausalzwiderstand zu erwarten.

Die Höhe der Abwitterungen der Betone der Serie B3 ist im linken Diagramm von Bild 4 dargestellt, während die der Betone der Serie B4 im rechten Teil der Abbildung gezeigt wird.

Die normgerecht vorgelagerten Betone der Serie B3 mit den schneller reagierenden CEM I (Z1) und CEM II/A-LL-Zement (Z2AL) erfüllten mit Abwitterungen von ca. 0,11 kg/m² nach 28 Frost-Tauwechseln das von der BAW definierte Abnahmekriterium. Ebenfalls erfüllte auch der Beton mit CEM III/A-Zement (Z3A) mit einer Abwitterung von ca. 0,68 kg/m² das Abnahmekriterium. Dies ist erfahrungsgemäß jedoch nicht immer der Fall, wie auch unveröffentlichte Ergebnisse des FEhS-Instituts belegen (Bild 5). Hierfür ursächlich ist eine oberflächennahe Gefügestruktur, die sich bei der Lagerung nach Norm in Abhängigkeit des Hüttensandgehalts sowie der -reaktivität ausbildet und den Abwitterungswiderstand herabsetzt. Diese ist jedoch, wie zuvor beschrieben, nicht repräsentativ für die Betonperformance und entspricht ferner nicht der von vergleichbaren und entsprechend nachbehandelten Bauwerksbetonen [20]. Das Abnahmekriterium von 1.500 g/m² wurde ferner von den beiden Betonen mit den CEM III/B- (Z3B) (1,22 kg/m²) und CEM II/C-M-Zement (Z2CSL) (0,66 kg/m²) erfüllt.

Durch die modifizierte Vorlagerung ändert sich das Abwitterungsverhalten der Betone bei der Laborprüfung. Bei Betonen mit den schneller reagierenden Zementen CEM I- und CEM II/A-LL-Zement der Serie B3 waren die Abwitterungen mit Werten von ca. 0,21 bzw. 0,15 kg/m² leicht höher. Im Gegensatz dazu waren sie bei den Betonen mit dem CEM III/A- (0,65 kg/m²) und CEM III/B-Zement (0,77 kg/m²) etwas geringer. Bei dem Beton mit dem CEM II/C-M-Zement witterte 0,70 kg/m² von der Oberfläche ab. Die Ergebnisse lassen sich gut mit den Erkenntnissen zum Einfluss der modifizierten Vorlagerung auf die Gefügestruktur und den Zementhydratationsgrad im oberflächennahen Bereich der Betone erklären. Demnach ist dieser bei den schneller reagierenden Zementen gering, während bei den langsamer erhärtenden Zementen sich ein kapillarporenarmes Gefüge sowie ein hoher Hydratationsgrad auch im oberflächennahen Bereich einstellt. Dadurch erhöht sich ihr Abwitterungswiderstand.

Bei den nach Norm vorgelagerten Betonen der Serie B4 mit dem verringerten Luftgehalt stiegen die Abwitterungen nach 28 Frost-Tauwechseln deutlich an. Während die Abwitterungsmenge bei den Betonen mit CEM I bzw. CEM II/A-LL mit Werten von 0,61 kg/m² bzw. 0,95 kg/m² immer noch deutlich unterhalb des von der BAW definierten Abnahmekriteriums lagen, wurde es von den Betonen mit CEM III/A, CEM III/B und CEM II/C-M mit Werten von 1,64 kg/m² bis 2,86 kg/m² signifikant überschritten. Folglich würde den Betonen mit den CEM I und CEM II/A-LL ein hoher Frost-Tau-

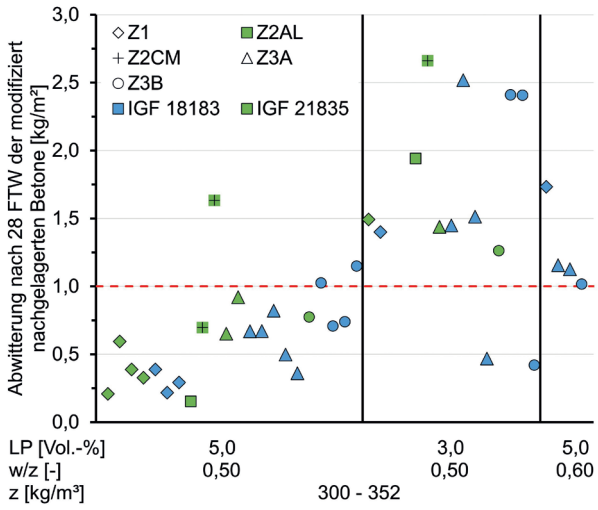


Bild 6: Bewertung des Frost-Tausalzwiderstands modifiziert vorbehandelter Betone

salzwiderstand attestiert, der jedoch aufgrund der unzureichenden Zusammensetzung, basierend auf den langjährigen baupraktischen Erfahrungen, nicht zu erwarten ist. Somit würde die Performance der Betone falsch bewertet.

Bei den modifiziert vorgelagerten Betonen der Serie B4 wurde der bei den normenkonform zusammengesetzten Betonen (Serie B3) beschriebene Einfluss der Lagerungsart auf das Prüfergebnis deutlich verstärkt. Während die Abwitterungen bei den Betonen mit CEM I (1,49 kg/m²) und CEM II/A-LL (1,94 kg/m²) im Vergleich zur Lagerung nach Norm signifikant zunahmen, wurden bei den Betonen mit CEM III und CEM II/C-M aufgrund der veränderten Gefügestruktur im oberflächennahen Bereich geringere Abwitterungen von 1,44 kg/m², 1,26 kg/m² bzw. 2,66 kg/m² ermittelt.

Die Ergebnisse wurden zusammen mit den in [20] dokumentierten Erkenntnissen für verschiedene Betonzusammensetzungen zusammengefasst. In Bild 6 sind die Abwitterungen nach 28 Frost-Tauwechseln modifiziert vorbehandelter Betone mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Zementen dargestellt. Betone mit CEM I, CEM II/A- und CEM III/A-Zement, die nach DIN 1045-2 normgerecht zusammengesetzt waren, wiesen Abwitterungen von < 0,92 kg/m² nach 28 Frost-Tauwechseln auf. Entspricht die Zusammensetzung dieser Betone nicht den Mindestanforderungen, stiegen die Abwitterungen dieser Betone i. d. R. auf > 1,13 kg/m² an. Folglich wäre bei der CDF-Prüfung im Labor an den modifiziert vorgelagerten Betonen eine Trennung zwischen Betonen, die basierend auf den baupraktischen Erfahrungen einen hohen bzw. einen unzureichenden Frost-Tausalzwiderstand aufweisen, bei einer maximalen Abwitterung von 1,0 kg/m² möglich. Dieses potenzielle Abnahmekriterium ist als rote gestrichelte Linie in Bild 6 eingezeichnet. Mit diesem Abnahmekriterium würden die nichtnormenkonform zusammengesetzten Betone mit CEM I und CEM II/A-LL nicht „falschpositiv" bewertet.

ZUSAMMENFASSUNG

Das wesentliche Ziel des Forschungsvorhabens war es, die gängigen Prüfverfahren zum Frost- und Frost-Tausalzwiderstand zu analysieren und Einflussgrößen zu bewerten, damit zukünftig die Dauerhaftigkeit zielsicher und praxisnah beurteilt werden kann. Nur mit leistungsfähigen Prüfverfahren können performanceorientierte Betonentwürfe, wie sie im Eurocode 2 oder in der ERC-Richtlinie des DAfStb beschrieben sind, umgesetzt werden.

Mit den Untersuchungen zum Hydrationsgrad der Zemente und zur Porosität der Betone konnte gezeigt werden, dass durch die Modifikation der Vorbehandlung Voraussetzungen geschaffen werden, durch die bei allen Betonen eine oberflächennahe Gefügestruktur entsteht, die mit der des jeweiligen Kernbetons vergleichbar und praxisnah ist. Vorbehandlungsbedingte Einflüsse, die je nach Zementart, aber auch Lagerungsort innerhalb eines Klimaraums unterschiedlich stark ausgeprägt sind, werden vermieden. Dadurch lässt sich zielsicher die Leistungsfähigkeit des Betons in Bezug auf seinen Frost- bzw. Frost-Tausalzwiderstand im Labor bestimmen und bewerten.

Werden modifiziert vorbehandelte Betone mit den in Deutschland etablierten CIF-Prüfverfahren (Frost) und CDF-Prüfverfahren (Frost-Tausalz) geprüft, ist

eine trennscharfe und sachgerechte Bewertung des Frost- bzw. Frost-Tausalzwiderstand gegeben. Jedoch sind Abnahmekriterien, wie sie z. B. die BAW definiert hat, entsprechend anzupassen, da die Abwitterung bei der Prüfung maßgeblich durch die Modifikation der Vorbehandlung beeinflusst wird. Auf Basis der Ergebnisse der Forschungsvorhaben [15, 20] kann für den CDF-Test ein Abnahmekriterium von 1,0 kg/m² vorgeschlagen werden. Da unabhängig von der Vorlagerung eine Schädigung des Betongefüges ab einem RDM von 80 % eintritt [30], bedarf es bei diesem Kriterium derzeit keiner Anpassung.

DANK

Das IGF-Vorhaben 21835 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 ausdrücklich gedankt. <<<

LITERATUR

[1] DIN EN 206:2021-06: Beton – Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität; Deutsche Fassung EN 206:2013+A2:2021
[2] DIN 1045-2:2023-08: Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton – Teil 2: Beton
[3] DIN EN 1992-1-1:2021-10 – Entwurf: Eurocode 2: Bemessung und Konstruktion von Stahlbeton- und Spannbetontragwerken - Teil 1-1: Allgemeine Regeln – Regeln für Hochbauten, Brücken und Ingenieurbauwerke; Deutsche und Englische Fassung prEN 1992-1-1:2021
[4] Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (Hrsg.): DAfStb-Richtlinie Dauerhaftigkeit von Betonbauwerken nach dem System der Expositionswiderstandsklassen (ERC-Richtlinie). Berlin, 2024
[5] Brodersen, H. A.: Zum Frost-Tausalz-Widerstand von Beton und dessen Prüfung im Labor. Beton-Informationen 18 (1978) 3, 26–35
[6] Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (Hrsg.): Sachstandbericht Übertragbarkeit von Frost-Laborprüfungen auf Praxisverhältnisse. DAfStb-Heft 577. Berlin, 2005
[7] Global Cement and Concrete Association GCCA (Hrsg.): Concrete future – The GCCA 2050 cement and concrete industry roadmap for net zero concrete. London, 2021
[8] Verein Deutscher Zementwerke e. V. (Hrsg.): Zahlen und Daten: Zementindustrie in Deutschland 2023. Berlin, 2023
[9] Feldrappe, V., Ehrenberg, A.: Dauerhafter Luftporenbeton mit hüttensandhaltigen Zementen. beton 58 (2012) 7/8, 110–115
[10] Lang, E.; Sylla, H.-M.: Frostwiderstand von Beton – Prüfung und Vergleich mit praktischen Erfahrungen. In: 15. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar, 2003, Tagungsband: 2, 2-0831-2-0840
[11] Boos, P.; Härdtl, R.; Bohlmann, E.: Die Prüfung des Frostwiderstands von Beton mit verschiedenen Zementarten – Vergleich von Laborergebnissen mit Praxiserfahrungen. Beton-Informationen 48 (2008) 5/6, 55–65
[12] Leemann, A.; Nygaard, P.; Kaufmann, J.; Loser, R.: Relation between carbonation resistance, mix design and exposure of mortar and concrete. Cement and Concrete Composites 62 (2015), 33–43
[13] Maes, M.; Gruyaert, E.; Belie, N.: Resistance of concrete with blast-furnace slag against chlorides, investigated by comparing chloride profiles after migration and diffusion. Materials and Structures 46 (2012) 1/2, 89–103
[14] Optimierung des Säurewiderstands von hüttensandreichem Beton. Schlussbericht zum IGF-Vorhaben Nr. 18949 N, Duisburg, 2019
[15] Dauerhaftigkeit von Beton nach dem Performance-Prinzip – Bewertung von Laborprüfverfahren zum Karbonatisierungs-, Chlorid-, Frost-/Frost-Tausalz- und Säurewiderstand. Schlussbericht zum IGF-Vorhaben Nr. 21835 N, Duisburg, 2024
[16] DIN EN 197-1:2011-11: Zement – Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement; Deutsche Fassung EN 197-1:2011
[17] DIN EN 197-5:2021-07: Zement – Teil 5: Portlandkompositzement CEM II/C-M und Kompositzement CEM VI; Deutsche Fassung EN 197-5:2021
[18] DIN EN 934-2:2012-08: Zusatzmittel für Beton, Mörtel und Einpressmörtel – Teil 2: Betonzusatzmittel – Definitionen, Anforderungen, Konformität, Kennzeichnung und Beschriftung; Deutsche Fassung EN 934-2:2009+A1:2012
[19] DIN EN 12390-2:2019-10: Prüfung von Festbeton - Teil 2: Herstellung und Lagerung von Probekörpern für Festigkeitsprüfungen; Deutsche Fassung EN 12390-2:2019
[20] Praxisgerechte Modifikation von Lagerungsbedingungen für die Durchführung von Frostwiderstandsprüfungen. Schlussbericht zum IGF-Vorhaben Nr. 18183 N, Duisburg, 2017
[21] DIN EN 12350: Prüfung von Frischbeton
[22] DIN EN 12390-3:2019-10: Prüfung von Festbeton - Teil 3: Druckfestigkeit von Probekörpern; Deutsche Fassung EN 12390-3:2019
[23] DIN CEN/TS 12390-9:2017-05; DIN SPEC 91167:2017-05: Prüfung von Festbeton – Teil 9: Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand - Abwitterung; Deutsche Fassung CEN/TS 12390-9:2016
[24] DIN 52170-4:2023-02: Bestimmung der Zusammensetzung von erhärtetem Beton – Teil 4: Salzsäurelösliche und/oder -unlösliche Gesteinskörnung - Ausgangsstoffe vollständig oder teilweise verfügbar
[25] Stark, J.; Wicht, B.: Zement und Kalk – Der Baustoff als Werkstoff. Basel, 2000
[26] Ehrenberg, A.: Nachbehandlung – unabdingbare Voraussetzung für dauerhafte Brückenkappen aus Hochofenzementbeton. beton 63 (2013) 3, 80–86 und beton 63 (2013) 4, 132–137
[27] Smolczyk, H.-G.; Romberg, H.: Der Einfluß der Nachbehandlung und der Lagerung auf die Nacherhärtung und Porenverteilung von Beton. Tonindustriezeitung 100 (1976) 10 und 11, 349–357 und 381–390
[28] Romberg, H.: Zementsteinporen und Betoneigenschaften. Beton-Informationen 18 (1978) 5, 50–55
[29] DIN-Fachbericht CEN/TR 15177:2006-06: Prüfung des Frost-Tauwiderstandes von Beton – Innere Gefügestörung; Deutsche Fassung CEN/TR 15177:2006
[30] Setzer, M. J.: Frostschaden: Grundlagen und Prüfung. Beton- und Stahlbetonbau 97 (2002) 7, 350–359

NEUE GRENZWERTE FÜR CHROM UND VANADIUM IN EU-DÜNGEMITTELN PER DELEGIERTEM RECHTSAKT EINGEFÜHRT

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

DIE VORGESCHICHTE

Im Jahr 2019 trat nach achtjähriger Beratung die neue Europäische Düngeprodukteverordnung (Verordnung EU Nr. 2019/1009) [1] in Kraft und wurde am 17. Juli 2022 anwendbar. Am Tag der Anwendbarkeit wurde gleichzeitig die EU-Düngemittelverordnung Nr. 2003/2003 [2] durch die neue Düngeprodukteverordnung aufgehoben. Das Hauptziel der Novellierung war, die Kreislaufwirtschaft zu stärken und Sekundärrohstoff- und Recyclingdüngemitteln die Teilnahme an einem harmonisierten EU-Binnenmarkt zu ermöglichen. Noch gegen Ende der Ausarbeitung der neuen Düngeprodukteverordnung zeichnete sich bereits ab, dass einige Düngemittel, die gemäß der Verordnung EU Nr. 2003/2003 verkehrsfähig waren, durch die Definitionen der neuen Komponentenmaterialkategorien von der Teilnahme am Binnenmarkt ausgeschlossen würden. So zum Beispiel N-haltige Nebenprodukte aus der Caprolactam-Herstellung. Damit war noch vor Verabschiedung der Verordnung klar, dass Ergänzungen nach der Veröffentlichung im Amtsblatt der Europäischen Union erforderlich sein würden und bis zum Tag der Anwendbarkeit der neuen Verordnung vorgenommen werden mussten. Daher wurde die Kommission ermächtigt und verpflichtet, die fehlenden Regelungen per delegierten Rechtsakt bis zum Stichtag der Anwendbarkeit nachträglich einzuführen. In diesem Zuge wurden zunächst delegierte Rechtsakte für die Komponentenmaterialkategorien (CMC, Component Material Category) „gefällte Phosphatsalze", Materialien aus „thermischer Oxidation" und Materialien aus „Pyrolyse oder Vergasung" (CMC 12 bis 14) erarbeitet. Diese delegierten Rechtsakte basieren auf dem sogenannten STRUBIAS-Bericht [3] des Joint Research Center (JRC) der Europäischen Kommission, in dem die drei Materialkategorien definiert und die jeweiligen Ausgangsstoffe bewertet werden. Aufgrund der Zuarbeit von EUROSLAG und des FEhS-Instituts wurden im Themenbereich Verbrennungsprodukte, neben Holzasche, auch „Eisenschlacken" mit abgehandelt, wobei die vom JRC zugrunde gelegten Aufwandmengen von den Holzaschen übernommen wurden, anstatt realistische Aufwandmengen für schlackenbasierte Kalkdüngemittel zu ermitteln. In diesem Bericht wurden die Vorschläge für Gesamt-Chrom- und Vanadium-Grenzwerte für die drei vorgenannten CMC erarbeitet, die dann auch in die entsprechenden delegierten Verordnungen übernommen wurden. Die Kategorie der Nebenprodukte war aber immer noch nicht geregelt.

Aufbauend auf dem STRUBIAS-Bericht [3] wurde vom JRC der Bericht zu industriellen Nebenprodukten [4] erarbeitet. In diesen wurden die Annahmen aus dem STRUBIAS-Bericht zu „Eisenschlacken" ohne jegliche Anpassung übernommen. Durch die unkorrigierte Übernahme sowohl der Aufwandmenge als Basis aller weiteren Betrachtungen als auch die Herleitung der Grenzwerte in den JRC-Bericht zu industriellen Nebenprodukten wurden auch die Grenzwertvorschläge völlig unreflektiert als Grundlage für die delegierte Verordnung (EU) 2022/973 für industrielle Nebenprodukte (CMC 11) [5] übernommen und so die neuen Grenzwerte für Gesamt-Chrom und Vanadium in Höhe von 400 mg/kg bzw. 600 mg/kg für „Eisen-

schlacken" in die neue Europäische Düngeprodukteverordnung eingeführt.

EUROSLAG und das FEhS-Institut haben im gesamten Gesetzgebungsverfahren alle Möglichkeiten ausgenutzt, frühzeitig auf die fachlichen Fehler in den JRC-Berichten hinzuweisen und die Einführung der neuen Grenzwerte zu verhindern. Dazu wurden Gespräche mit der Europäischen Kommission, EU-Parlamentsabgeordneten und Vertretenden des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft geführt als auch das Bundesministerium für Wirtschaft und Klima, die Fachausschüsse für Binnenmarkt, Landwirtschaft und Umwelt sowie der EU-Rat angeschrieben und über das Problem informiert. Trotz aller Bemühungen, mit Sachargumenten die vorgeschlagenen Grenzwerte für Gesamt-Chrom und Vanadium aus der delegierten Verordnung zu streichen und der fast ausschließlich ablehnenden Eingaben während der öffentlichen Konsultation sowie dem Widerstand Deutschlands, Italiens zusammen mit den Verbänden EBIC und EUROSLAG während der Ad-hoc-Sitzung, hat die Kommission keine Notwendigkeit gesehen, die Grenzwerte noch einmal zu prüfen. Die Kommission war der Auffassung, dass die Möglichkeit des Inverkehrbringens über nationale Gesetzgebung gegeben ist und ein Inverkehrbringen mit CE-Kennzeichnung nicht erforderlich sei. Darüber hinaus wolle man die Anreicherung von Schwermetallen im Boden vermeiden, weil dies die Mitgliedsstaaten wünschten.

DIE KLAGE

Nach Inkrafttreten des delegierten Rechtsakts hat der Fachverband Eisenhüttenschlacken e. V., unterstützt von EUROSLAG und dem FEhS-Institut, vertreten durch Prof. Christian Koenig (Bonn) und Rechtsanwalt Gregor Franßen, fristgerecht Nichtigkeitsklage gegen die delegierte Verordnung eingereicht. Die Klage begründet sich dadurch, dass nach unserer Ansicht die EU-Kommission laut Düngeprodukteverordnung keine Befugnis hatte, neue Regelungen zu Gesundheits- und Umweltschutz in Anhang II der Verordnung durch delegierte Verordnungen einzuführen. Ermächtigt ist die EU-Kommission nur zu Regelungen zur „agronomischen Wirksamkeit und (Anwendungs-)Sicherheit", da diese Begrifflichkeiten separat von den Regelungen zum „Schutz von Mensch und Umwelt" in der Düngeprodukteverordnung verwendet wurden. Darüber hinaus wurde keine realistische Risikobewertung vorgenommen, wie sie bei Einführung neuer Grenzwerte in Anhang I der Düngeprodukteverordnung durch delegierte Rechtsakte vorgeschrieben ist. Auch die fachlichen Fehler bei der Herleitung der Grenzwerte waren Gegenstand der Klage. Zunächst hatte das JRC völlig überhöhte Aufwandmengen für Kalk (3 t/ha/a) aus dem STRUBIAS-Bericht [3] in den Bericht über industrielle Nebenprodukte [4] übernommen. Auch die willkürlich festgelegten Zielwerte für Chrom- und Vanadium-Gehalte im Boden auf Basis des 25. Perzentils der Vorsorgewerte weniger Mitgliedsstaaten wurden übernommen. Das heißt, 25 % der Vorsorgewerte liegen unterhalb des festgelegten Wertes (100 mg Cr/kg Boden und 125 mg V/kg Boden) und 75 % der Vorsorgewerte liegen darüber, wobei nur zwölf Mitgliedsstaaten überhaupt Vorsorgewerte für Chrom haben und nur fünf Mitgliedsstaaten Vorsorgewerte für Vanadium. Abschließend wurden aus einer EU-Bodenstatistik [6, zitiert in 3] ein durchschnittlicher Hintergrundwert von 60 mg/kg Boden sowohl für Chrom als auch Vanadium vom JRC abgeleitet und die Differenz zwischen Hintergrundwert sowie willkürlich festgelegtem Zielwert als maximal zu tolerierende Akkumulation innerhalb eines Zeitraums von 100 Jahren angenommen. Hieraus wurden die Grenzwerte, basierend auf der überhöhten Aufwandmenge von 3 t/ha/a, berechnet. Eine toxikologische Begründung, warum diese Zielwerte von Bedeutung sind, wird in den JRC-Berichten nicht gegeben, was die gesamte Vorgehensweise fragwürdig erscheinen lässt. Abschließend wurde ein $PNEC_{aqua}$-Wert für Chrom der Literatur entnommen. PNEC steht für Predicted No Effect Concentration, also die Konzentration eines Stoffes, bis zu der keine Effekte zu erwarten sind und dessen Konzentration nicht überschritten werden sollte. Dieser Wert wurde Konzentrationen bei Auslaugungsversuchen mit reiner Schlacke gegenübergestellt. Vergleiche mit Konzentrationen im Bodenwasser wurden aber nicht vorgenommen und es erfolgte auch keine Bewertung einer möglichen Überschreitung.

Neben den naturwissenschaftlichen Aspekten wurden in der Klage auch der verwehrte Zugang zum Binnenmarkt sowie die nicht geprüften sozioökonomischen Aspekte (Unverhältnismäßigkeit, Abfallvermeidung, Ressourcenschonung, Auswirkungen auf die Betroffenen usw.) angegriffen. Erwartungsgemäß hat die Kommission argumentiert, auch ein Mandat

zum Schutz von Umwelt und Gesundheit sowie alle einschlägigen wissenschaftlichen Erkenntnisse bewertet zu haben. Ferner wies die Kommission darauf hin, dass die neue Düngeprodukteverordnung parallel zum nationalen Recht Gültigkeit habe und daher Düngemittel weiterhin gemäß nationaler Gesetzgebung und im Zuge gegenseitiger Anerkennung europaweit vertrieben werden könnten. Eine CE-Kennzeichnung sei nicht erforderlich. Allerdings ist der grenzüberschreitende Verkehr im Zuge der gegenseitigen Anerkennung mit Inkrafttreten der neuen Düngeprodukteverordnung zum Erliegen gekommen.

DAS VERFAHREN

Sowohl in der schriftlichen Anhörung als auch in der mündlichen Verhandlung haben beide Seiten ihre Positionen bekräftigt. Die Kommission hat ihre Vorgehensweise verteidigt und zur Rechtfertigung der angegriffenen Aufwandmengen für Konverterkalk, den VDLUFA-Standpunkt Kalk [7] in das Verfahren eingeführt. Daraus zitierte sie falsch die empfohlenen Aufwandmengen für Kalk. So beachtete die EU-Kommission nicht, dass die Empfehlungen im VDLUFA-Standpunkt Kalk nicht in Tonnen pro Hektar angegeben sind, sondern in Dezitonnen pro Hektar, also 100 Kilogramm pro Hektar und dass sich diese Empfehlungen nicht auf jährliche Ausbringungen beziehen, sondern auf eine Fruchtfolge, also alle drei bis vier Jahre. Die Frage der korrekten Aufwandmenge wurde in der mündlichen Verhandlung mit dem Gericht der Europäischen Union ausführlich diskutiert, wobei die EU-Kommission und das JRC immer wieder versuchten, durch Zitate von Extremwerten, Meliorationsempfehlungen und Einheitenfehler die allem zugrunde liegende Aufwandmengen von 3t/ha/a zu rechtfertigen. Alle anderen Kritikpunkte am delegierten Rechtsakt wurden nicht besprochen.

DAS URTEIL

Das Gericht hat die Klage in allen Punkten abgewiesen [8] und begründete sein Urteil damit, dass der Kommission ein weiter Ermessensspielraum einzuräumen sei. Im Hinblick auf das Vorsorgeprinzip urteilte das Gericht, dass dieses selbst dann angewendet werden könne, wenn eine Gefahr nicht wissenschaftlich erwiesen ist. Aus den Erwägungsgründen der Düngeprodukteverordnung schloss das Gericht, dass der Begriff „agronomische Wirksamkeit und Sicherheit" weiter auszulegen sei und auch den Schutz von Mensch und Umwelt beinhalte. Ferner stellte das Gericht fest, dass der Gesetzgeber über eine REACH-Registrierung als Düngemittel hinaus, in der die Unbedenklichkeit hinsichtlich Umwelt und Gesundheit nachgewiesen ist, weitergehende Regelungen im Fachrecht treffen kann. Auf die fachlichen Kritikpunkte geht das Urteil kaum ein. Bezüglich der ausführlichen Diskussion während der mündlichen Verhandlung über die korrekten Aufwandmengen stellte das Gericht lediglich fest, dass selbst für den Fall, dass der Kommission hier ein Fehler unterlaufen sei, dieser durch den weiten Ermessensspielraum abgedeckt sei.

BEWERTUNG

Mit der Feststellung des weiten Ermessensspielraums und mit der sehr weit gefassten Auslegung des Vorsorgeprinzips hat das Gericht der Kommission im Prinzip einen Freibrief ausgestellt. Wendet man beides großzügig an, kann man jeden erdenklichen Stoff verbieten. Die Tatsache, dass sehr komplexe Sachverhalte per delegierte Rechtsakte geregelt werden, machen es dem EU-Parlament und Rat sehr schwer, hier noch eine sinnvolle Kontrolle auszuüben. Ernüchternd ist, dass das Gericht in keiner Weise die vorgetragene Kritik bewertet hat und der Argumentation der Kommission auch im Hinblick auf den Zugang zum Binnenmarkt über nationales Recht und gegenseitige Anerkennung gefolgt ist. In diesem Zusammenhang hat selbst eine Pressemeldung der EU-Kommission, in der die schwierigen Zugangsbedingungen zum Binnenmarkt als Rechtfertigung für die neue europäische Düngeprodukteverordnung angeführt wurden, keinerlei Beweiskraft gehabt.

REVISION

Gegen das Urteil, d. h. gegen Fehler im Urteil, konnten Rechtsmittel eingelegt werden. Eine erneute Beweisaufnahme kann es aber nicht geben. Der Fachverband Eisenhüttenschlacken e. V. hat fristgerecht Revision gegen das Urteil eingelegt, da das Gericht unserer Ansicht nach Fehler bei der Urteilsfindung gemacht hat.

So schreibt beispielsweise die neue Düngeprodukteverordnung in Artikel 42 (8) [1] vor, dass zur Einführung neuer Grenzwerte übliche Anwendungsbedingungen zur Beurteilung zugrunde gelegt werden müssen. Die deutlich überhöhte Aufwandmenge als Basis für alle weiteren Betrachtungen bei der Ermittlung der Grenzwerte stellt keine üblichen Anwen-

dungsbedingungen dar. Selbst in den Berichten des JRC [3, 4] wird an verschiedenen Stellen darauf hingewiesen, dass es sich nicht um eine Risikobewertung handelt und dass für die Betrachtungen „Worst-Case-Szenarien" angenommen wurden. Dies hätte das Gericht erkennen müssen.

Das Gericht hat auch das Vorsorgeprinzip nicht korrekt beschrieben und der Kommission damit zu viel Spielraum eingeräumt. Anstatt eine Risikobewertung zu verlangen, hat sich das Gericht mit einer Risikoumschreibung zufriedengegeben. Des Weiteren hat das Gericht auch nicht die Verhältnismäßigkeit der Regelungen überprüft bzw. weniger belastende Maßnahmen wie beispielsweise eine Kennzeichnung der Chrom- und Vanadium-Gehalte geprüft. Eine Kennzeichnung würde den Mitgliedsstaaten die Möglichkeit geben, den Eintrag über Anwendungsregelungen selbst nach eigenem Ermessen zu steuern. Auch die Konsequenzen einer Nichtvermarktbarkeit (Ressourcenschonung, Entsorgung usw.) wurden durch das Gericht nicht überprüft.

WIE GEHT ES WEITER?

Nachdem die Revision zwischenzeitlich zugelassen wurde, wird auch die Beklagte wieder dazu angehört, d. h., das Revisionsverfahren zieht sich noch über einen längeren Zeitraum hin. Es bleibt spannend ...<<<

LITERATUR

[1] Regulation (EU) 2019/1009: „Regulation of the European Parliament and of the Council of 5 June 2019 laying down rules on the making available on the market of EU fertilising products and amending Regulations (EC) No 1069/2009 and (EC) No 1107/2009 and repealing Regulation (EC) No 20". Official Journal of the European Union OJ L 170 25.6.2019

[2] Regulation (EC) No. 2003/2003: „Regulation of the European Parliament and of the Council of 13 October 2003 relating to fertilisers". Official Journal of the European Union L 304 , 21/11/2003

[3] Huygens, D.; Saveyn, H. G. M.; Tonini, D.; Eder, P.; Delgado Sancho, L.: Technical proposals for selected new fertilising materials under the Fertilising Products Regulation (Regulation (EU) 2019/1009) – Process and quality criteria, and assessment of environmental and market impacts for precipitated phosphate salts & derivates, thermal oxidation materials & derivates and pyrolysis & gasification materials, EUR 29841 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2019. doi:10.2760/186684, JRC117856

[4] Huygens, D.; Saveyn, H. G. M.: Technical proposals for by-products and high purity materials as component materials for EU Fertilising Products, EUR 31035 EN, Publications Office of the European Union. Luxembourg, 2022. doi:10.2760/185544, JRC128459

[5] „Commission Delegated Regulation (EU) 2022/973 of 14 March 2022 supplementing Regulation (EU) 2019/1009 of the European Parliament and of the Council by laying down criteria on agronomic efficiency and safety for the use of by-products in EU fertilising products." Official Journal of the European Union L 167

[6] Forum of the European Geological Survey Directors (FOREGS): Geochemical Atlas of Europe, Geological Survey of Finland. Espoo, 2005

[7] Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten (VDLUFA) (Hrsg.): Bestimmung des Kalkbedarfs von Acker- und Grünlandböden, Standpunkt des VDLUFA, 19. September 2000, Bismarckstr. 41 A, 64293 Darmstadt. https://www.vdlufa.de/fachinformationen-35/standpunkte-des-vdlufa/ (Abruf 15.10.2024)

[8] European Court: Rechtssache T-560/22. 2024. https://curia.europa.eu/juris/document/document.jsf;jsessionid=C0C049A7BAC96489EE90A46AFBAFE6AC?text=&docid=289979&pageIndex=0&doclang=FR&mode=lst&dir=&occ=first&part=1&cid=2922310 (Abruf 12.09.2024)

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