



**FEhS – INSTITUT
FÜR BAUSTOFF-FORSCHUNG e.V.**

**Bliersheimer Str. 62
4 7 2 2 9 D U I S B U R G
Telefon: 02065/9945 - 0
Telefax: 02065/9945 - 10
E-Mail: fehs @ fehs.de
Internet: http://www.fehs.de**

Dezember 2015

ISSN 0948-4795

22. Jahrgang Nr. 2

Liebe Leser,

das Jahr 2015 stand für das FEhS-Institut im Zeichen des Wandels. So konnte im Sommer des Jahres der Neubau bezogen werden, in dem das Zement- und das Verkehrsbaulabor neue und moderne Räumlichkeiten gefunden haben. Außerdem fand turnusgemäß ein personeller Wechsel beim Vorstandsvorsitz und in der Geschäftsführung des FEhS-Instituts statt. Herr Dr.-Ing. Rolf Höffken, Hüttenwerke Krupp Mannesmann GmbH, übernahm im April den Vorstandsvorsitz von Herrn Prof. Dr.-Ing. Norbert Bannenber, AG der Dillinger Hüttenwerke. Ebenso wurde Herr Dr.-Ing. Heribert Motz in den Ruhestand verabschiedet. Somit erhalten Sie den mit diesem Vorwort verbundenen Weihnachtsgruß erstmalig von mir. Ich freue mich auf die konstruktive Zusammenarbeit mit Ihnen allen im Sinne der Ressourceneffizienz, für die unsere Baustoffe aus der Roheisen- und Stahlherstellung seit langer Zeit ein hervorragendes Beispiel sind.

So konnten in den letzten Jahrzehnten durch den Einsatz von Hüttensand zur Zementherstellung und die Verwendung von Schlacke basierten Baustoffen im Straßenbau der Abbau von rund 600 Millionen Tonnen Naturgesteinen substituiert werden. Allein im Jahr 2014 lag der diesbezügliche Wert bei 15,5 Millionen Tonnen!

Außerdem haben unsere Baustoffe hervorragende technologische Eigenschaften und unterliegen strengen Anforderungen im Hinblick auf ihre Umweltverträglichkeit. Durch ein engmaschiges Netz von Prüfungen wird die Einhaltung der diesbezüglichen Grenzwerte sicher gestellt.

Die politischen Rahmenbedingungen für den Einsatz unserer Baustoffe haben - neben den Forschungsprojekten - auch in diesem Jahr in der Arbeit des FEhS-Instituts wieder breiten Raum eingenommen. Bei der Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen (AwSV) konnten in enger Zusammenarbeit mit den Mitgliedsunternehmen "nwg-Einstufungen" (= nicht wassergefährdend) für verschiedene Schlackentypen erreicht werden. Das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit hat im Juli den 3. Entwurf für eine Ersatzbaustoffverordnung (EBV) vorgelegt. Leider ist dieses Thema seit mittlerweile 9 Jahren zum "politischen Dauerbrenner" für die Stahlindustrie und damit auch für unser Institut geworden. Am gegenwärtigen Text der Verordnung muss sich noch einiges ändern, um negative Auswirkungen auf die Einsatzmöglichkeiten unserer Baustoffe zu verhindern. Wir werden deshalb auch im nächsten Jahr intensiv an diesem Thema arbeiten.

Ende Oktober fand in Linz, Österreich, die 8. Schlackenkonferenz des europäischen Dachverbandes EUROSLAG statt. Die von der voestalpine Stahl GmbH hervorragend organisierte Veranstaltung war für die 250 Teilnehmer aus Wirtschaft, Wissenschaft und Politik Informations- und Kommunikationsplattform rund um das Thema Schlacke.

Wir möchten uns bei Ihnen für die gute und vertrauensvolle Zusammenarbeit im Jahr 2015 bedanken! Ihren Familien und Ihnen wünschen wir ein frohes und friedvolles Weihnachtsfest sowie einen guten Start in ein gesundes und erfolgreiches Neues Jahr 2016!

Thomas Reiche

Inhalt

Seite

Hydraulisch gebundene Tragschichten aus energie- und emissionsarmen Bindemitteln 2

D. Demond, Th. Merkel, S. Fröhlich, S. Freisinger-Schadow, A. Wetzel

Entwicklung eines Agglomeratsteins aus Gießpfannenschlacke und Bio-kohle zum Einsatz im Elektrolichtbogenofen zur Einsparung von CO₂ und Primärkalk 10

R. Abel, T. Demus, T. Echterhof, T. Reichel, B. Dettmer, H. Schliephake, D. Algermissen, P. Drissen, D. Mudersbach

Entwicklung einer Methode zur Beurteilung des Gefahrenpotentials von freiem Magnesiumoxid in Stahlwerkschlacken und anderen Baustoffen 17

D. Lohmann, A. Ehrenberg

Elektroofenschlacke als Basis (latent) hydraulischer Bindemittel 20

A. Ehrenberg, D. Algermissen, V. Feldtrappe

Bestätigung der Kompetenz der Laboratorien durch die GAZ 24

A. Jakobs

Hydraulisch gebundene Tragschichten aus energie- und emissionsarmen Bindemitteln

D. Demond, M.Sc., Dr.-Ing. Th. Merkel (FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e. V.)
Dipl.-Ing. S. Fröhlich, Dipl.-Ing. S. Freisinger-Schadow, Dr. phil. nat. A. Wetzel (Universität Kassel)

Einleitung

Seit vielen Jahren führt der steigende Straßengüterverkehr zu einer zunehmenden Belastung der Autobahnen, aber auch Landstraßen und Ortsdurchfahrten innerhalb Deutschlands [1]. Standfeste und verformungsarme Straßen zu bauen, die hinsichtlich ihres Langzeitverhaltens die zukünftig weiter zunehmenden Belastungen [1] ohne Schäden aufnehmen können, muss also weiterhin im Fokus des Straßenbaus stehen.

Ein wichtiger Typus hochwertiger Tragschichten, insbesondere für höher belastete Straßen, ist die hydraulisch gebundene Tragschicht (HGT) nach den ZTV Beton-StB [2]. Diese Schichten bestehen aus korngestuften Kies-Sand- oder Schotter-Splitt-Sand-Gemischen nach TL Gestein-StB [3], die üblicherweise mit Zement oder mit speziell für die Belange des Straßenoberbaus entwickelten zementähnlichen Tragschichtbindern gebunden werden. Beide Bindemittelarten basieren jedoch auf gebranntem Zementklinker, dessen Herstellung mit einem hohen Energieverbrauch und mit hohen Emissionen von rund 1 kg CO₂ je kg Zementklinker verbunden ist [4].

Problemstellung und Zielsetzung

Tragschichtbinder lassen sich auch mit anderen, weniger energieintensiven, nachhaltigen und gleichzeitig kostengünstigeren Bindemitteln herstellen, wie erste Untersuchungen z. B. von Schmidt und Fröhlich [5] zeigen. Innerhalb der europäischen Normenreihe für Tragschichten mit hydraulischen Bindemitteln (DIN EN 14227-2 [6] und -3 [7]) wurden zudem Anforderungen an hydraulisch gebundene Gemische mit geeigneten Hüttensanden oder Flugaschen formuliert. Allerdings sind diese europäischen Normen bislang in Deutschland nicht in das nationale Regelwerk [2, 8, 9] umgesetzt, weil die beschriebenen Bauweisen und Baustoffgemische in Deutschland bisher wenig bekannt sind und somit keine Erfahrungswerte vorliegen. Entsprechend nennt das deutsche Regelwerk für die Herstellung von HGT weiterhin nur Zemente nach DIN EN 197 [10, 11] und Tragschichtbinder nach DIN 18506 [12] ohne Berücksichtigung alternativer Bindemittel. Die überarbeitete europäische Norm für Trag-

schichtbinder DIN EN 13282-2 [13] geht jedoch einen ersten Schritt in diese Richtung. Mit der Neufassung der Norm ist es auch möglich, LD-Schlacke zu verwenden, die jedoch aufgrund der in der Norm genannten Zusammensetzung nicht auf dem deutschen Markt verfügbar ist. Dementsprechend war das Ziel eines von der AiF geförderten Forschungsvorhabens, im Sinne der Nachhaltigkeitsstrategie der Bundesregierung [14] mit national verfügbaren industriellen Nebenprodukten neue, ressourcenschonende und anforderungsgerechte Bindemittel für hydraulisch gebundene Tragschichten im Labor zu entwickeln und anschließend deren Dauerhaftigkeit zu belegen.

Baustoffgemische und Untersuchungsprogramm

Um die latent hydraulische Eigenschaft von drei unterschiedlichen Hüttensanden (HS) zu aktivieren, wurden als Anreger ein Baukalk, drei Braunkohlenflugaschen (BFA), eine feinkörnige Stahlwerksschlacke (LDS) und eine Giespfannenschlacke (GPS) in das Untersuchungsprogramm aufgenommen. Weiterhin wurden drei Tragschichtbinder gem. DIN EN 13282 unter Verwendung von Stahlwerksschlacke sowie zwei Referenzbindemittel einbezogen. Als Gesteinskörnung

wurde ein Kiessand mit einer sandarmen 0/16 mm-Sieblinie aus einzelnen Kornfraktionen derart zusammengesetzt, dass sie sowohl dem Sieblinientyp Typ 2-0/20 der Kategorie G2 nach DIN EN 14227-5 [15], als auch der Korngrößenverteilung für zementgebundene Gemische nach DIN EN 14227-1 [16] bzw. für eine mit kalkhaltiger Flugasche hergestellte HGT nach DIN EN 14227-3 [17] entsprach.

Das an den Baustoffgemischen innerhalb des Forschungsprojektes durchgeführte Untersuchungsprogramm zur Entwicklung von hydraulisch gebundenen Tragschichten mit industriellen Nebenprodukten vermittelt [Bild 1](#).

Forschungsergebnisse

– Charakterisierung der Ausgangsstoffe

An der zusammengesetzten Kieskörnung wurden die Korngrößenverteilung, die Rohdichte, die Kornform und der Widerstand gegen Zertrümmerung bestimmt. Die Korngrößenverteilungen der feingemahlten Bindemittel und Referenzmaterialien wurde mittels Lasergranulometrie analysiert. Sowohl die Anreger, als auch die Gesteinskörnung wurden zudem chemisch und mineralogisch charakterisiert.

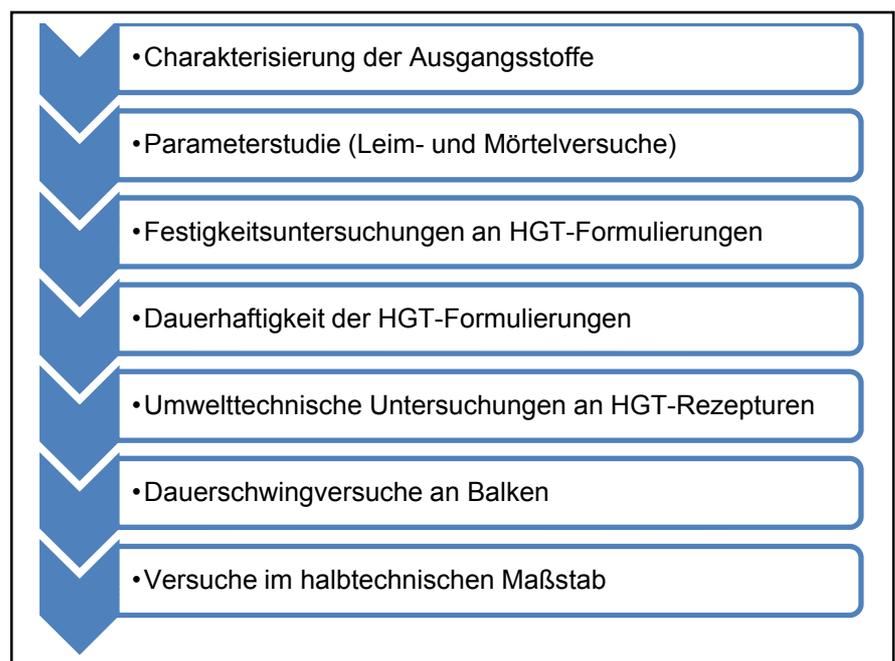


Bild 1: Projektverlaufsschema zur Entwicklung von hydraulisch gebundenen Tragschichten unter Verwendung von industriellen Nebenprodukten

Weitere Messungen an den Anregern umfassten deren Rohdichte und ihre spezifischen Oberflächen (Blainewerte). Die aus diesen Versuchen erzielten Ergebnisse der Eingangscharakterisierung ergaben sowohl für die Gesteinskörnung als auch für die Anreger keinen Aspekt gegen eine weitere Verwendung der Ausgangsstoffe.

– **Parameterstudie (Leim- und Mörtelversuche)**

Zu Beginn der HGT-Entwicklung wurde eine umfangreiche Parameterstudie an Zementsteinen (Leimversuche) durchgeführt, um vielversprechende Zusammensetzungen zu definieren. In der Summe wurden 18 Hüttensand-Anreger-Kombinationen untersucht, wobei der Anregergehalt zwischen 5 und 20 M.-% und der Hüttensandgehalt entsprechend zwischen 95 und 80 M.-% variierten. An diesen Kombinationen wurde die Druck- und Zugfestigkeit von Quaderprobenkörpern (1 · 1 · 4 cm) nach 2, 7, 28 und 56d getestet. Beispielhaft sind die erzielten Druckfestigkeiten für die Kombinationen HS mit BFA in Bild 2 dargestellt. Während diese und andere Formulierungen steigende Festigkeitswerte in Abhängigkeit vom Anregeranteil zeigten, konnten andere Zusammensetzungen aufgrund gegenläufiger oder ausbleibender Tendenzen aus dem weiteren Untersuchungsprogramm ausgeschlossen werden.

Aufbauend auf der Parameterstudie wurden nachfolgend die Druck- und Zugfestigkeiten der zwei Referenz-, von fünf ausgewählten alternativen und drei normgerechten Tragschichtbindern an Mörtelquaderproben (4 · 4 · 16 cm) ermittelt (Bild 3). Diese Versuche zeigten eine stetige Zunahme der Druckfestigkeit mit dem Probenalter und eine relativ gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Parameterstudie. Während die Referenztragschichtbinder anforderungsgerechte Festigkeitsklassen von E4 nach DIN EN 13282-1 [18] bzw. N2 nach DIN EN 13282-2 [13] erzielten, wurden von den HGT-Formulierungen mit industriellen Nebenprodukten und den normgerechten Tragschichtbindern Festigkeitsklassen von E2 - N2 und E3 - N3 erzielt (Bild 3). Für die normgerechten Tragschichtbinder und die Formulierung HS 3 - GPS wäre auch eine nah am unteren Grenzwert liegende N4-Klassifizierung möglich gewesen.

– **Festigkeitsuntersuchungen an HGT-Formulierungen**

Im nächsten Entwicklungsschritt wurden die weiteren Untersuchungen auf ein Referenzbindemittel, vier alternative und einen normgerechten Tragschichtbinder einge-

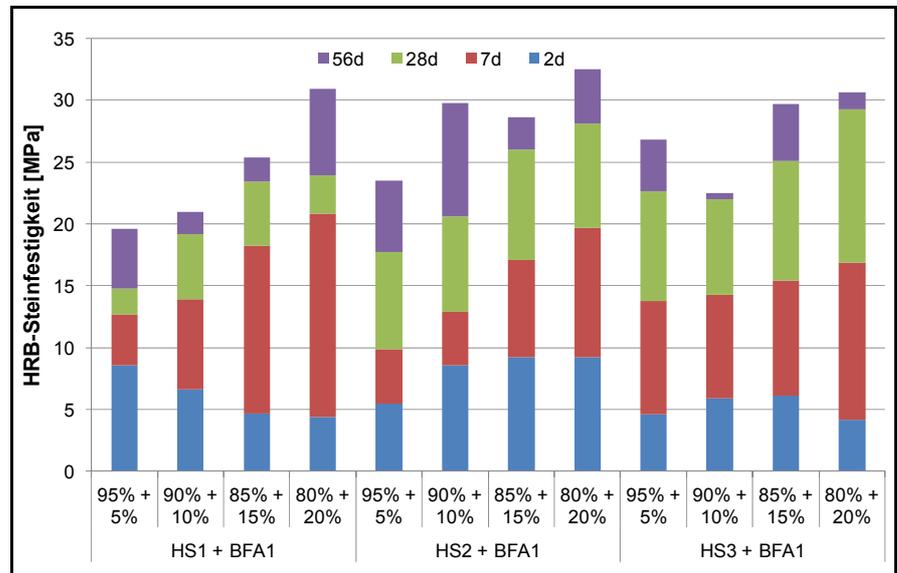


Bild 2: Erzielte kumulative Druckfestigkeiten für Zementsteinmischung: HS 1 bis 3 mit Anreger BFA 1 mit variierender prozentualer Zusammensetzung

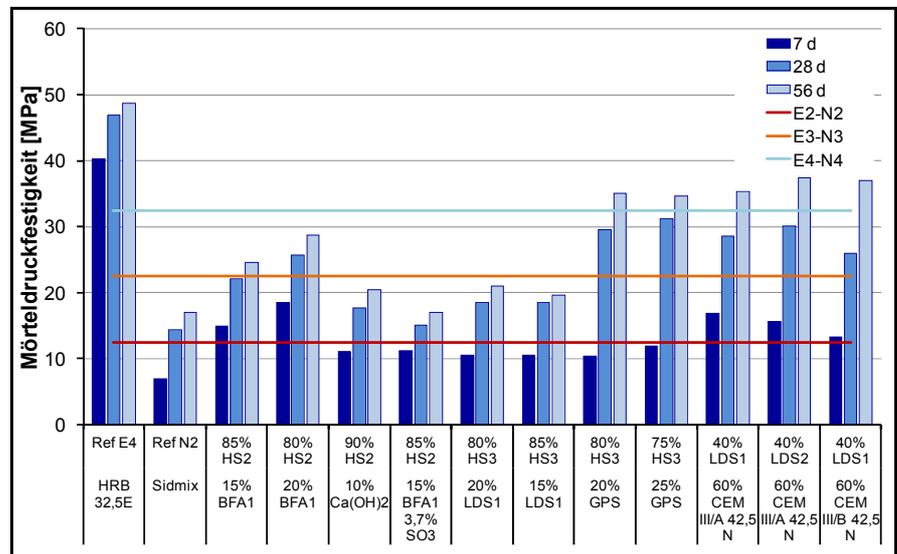


Bild 3: Erzielte Mörteldruckfestigkeiten ausgewählter Tragschichtbinder

grenzt. Auswahlkriterium war hier ein möglichst hoher Anregeranteil und die erzielte Druckfestigkeit.

Für die ausgewählten Formulierungen wurden in Variation des Bindemittel- und Wassergehaltes Probenkörper mit dem Kasseler Rüttelproctorversuch nach Bornemann [19] hergestellt und deren Druckfestigkeit nach 28 Tagen bestimmt. In Bild 4 sind die Resultate dieser Untersuchungen für die Kombinationen HS mit BFA dargestellt.

Die Versuche zeigten, dass mit allen Mischungen die angestrebte Anforderung für eine HGT unter Asphalt erreicht wurde. Zudem wurden auf diesem Wege die möglichen Wassergehalte der ausgewählten HGT-Formulierungen unter Beachtung

einer Druckfestigkeitsvorgabe für hydraulisch gebundene Tragschichten unter Asphaltdecke von 7 – 12 N/mm² nach 28 Tagen Probenalter nach TL Beton-StB [8] festgelegt und die Formulierungen vervollständigt (Tabelle 1).

Für die HGT 3 konnten die folgenden Dauerhaftigkeitsuntersuchungen aufgrund einer notwendigen Materialneubeschaffung und dem daraus resultierenden Ausbleiben einer Probenerhärtung nicht durchgeführt werden. Durch chemische Analysen wurde als möglicher Verursacher ein höherer TiO₂-Gehalt der neuen Materialien identifiziert, der sich beispielweise nach Wang [20] kontraproduktiv auf die Bindemittelerhärtung auswirken kann. Zur eindeutigen Klärung besteht hierzu jedoch weiterer Forschungsbedarf.

Für die HGT-Formulierungen 1, 2, 4, 5 und 6 wurde die Entwicklung der Druckfestigkeit nach DIN EN 13286-41 [21] und der Spaltzugfestigkeit nach DIN EN 13286-42 [22] über einen Zeitraum von zwei Jahren bestimmt. Unter Zugrundelegung der 28-Tage-Festigkeitswerte konnten die HGT 1, 5 und 6 in die RC-Klasse C_{8/10} und die HGT 2 und 4 in die nächst höhere Klasse C_{9/12} entsprechend DIN EN 14227-5 [23] eingestuft werden. Die HGT 2 zeigte ein hohes Nacherhärtungspotential innerhalb der ersten 90 Tage auf ca. 18 N/mm² (Bild 5). Für die HGT 4 wurden über den gesamten Testzeitraum zwar anforderungsgerechte, jedoch im Vergleich zu den anderen Formulierungen stärker schwankende Festigkeitsergebnisse gemessen (Bild 6). Diese Schwankungen konnten auf eine frühzeitige Erhärtung der Mischung zurückgeführt werden. Dadurch war eine sachgerechte Verdichtung dieser Mischung schwer erzielbar. Dies wurde auch durch sehr große Streuungen in den Rohdichten (1850 und 2200 kg/m³) zwischen den Prüfkörpern der HGT 4 belegt.

Die Spaltzugergebnisse zeigten insgesamt eine ähnliche Charakteristik bezüglich der Festigkeitsentwicklung wie die Druckfestigkeitsergebnisse.

Festgehalten wurde auch die Entwicklung der Tragfähigkeit gemäß DIN EN 13286-47 [24] über einen Zeitraum von 48 Stunden. Die HGT-Mischungen 2, 5 und 6 zeigten innerhalb der ersten 4 Stunden einen geringfügigen Anstieg der CBR-Werte. Unter Hinzunahme der 24h- und 48h-Werte zeigten die HGT 2 und 5 einen sehr gleichmäßigen Festigkeitszuwachs. Allgemein erzielten die untersuchten Formulierungen nach einem Probenalter von 48h relativ hohe CBR-Werte. Ein Vergleich der 2d-CBR-Werte mit den 2d-Druckfestigkeiten zeigte zudem eine sehr gute Übereinstimmung für die HGT 2, 5 und 6. Die

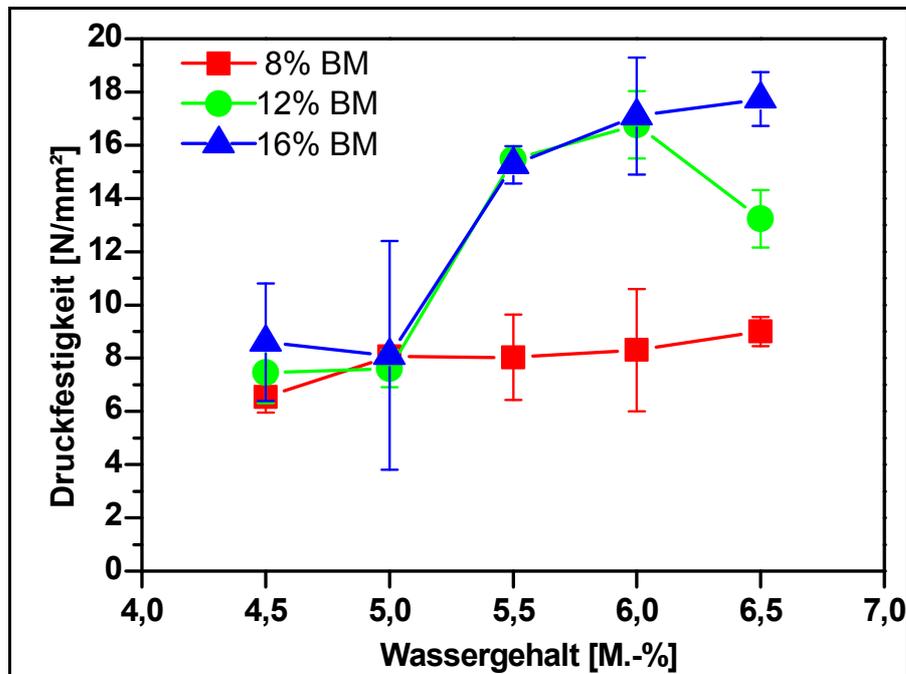


Bild 4: Druckfestigkeiten in Abhängigkeit von Bindemittel- und Wassergehalt für HGT 2-Formulierung: HS 2 - BFA 1

höchsten Festigkeiten wurden auch hier an der HGT 2 (Bild 7) und die niedrigsten an der HGT 5 (Bild 8) gemessen.

Eine von den übrigen HGT-Mischungen komplett abweichende Charakteristik zeigte die HGT 4. Wie oben beschrieben, wurden auch während der CBR-Versuche große Ergebnisschwankungen bezüglich der Rohdichte festgestellt. Im Vergleich zu den übrigen HGT-Mischungen erzielte diese Mischung bereits nach ein und zwei Stunden sehr hohe CBR-Werte (Bild 9). Da in dieser Mischung nur ein geringfügig höherer Bindemittelgehalt als in den übrigen HGT-Formulierungen verwendet wurde (12 M.-% anstatt 10 M.-%), deuten die hohen 4h-Werte auf eine sehr früh ablaufende Festigkeitsentwicklung hin. Die 48h-CBR-Werte dieser Formulierung verdeutlichen das sehr hohe Festigkeitspoten-

tial, dass sich nicht in den Ergebnissen der Druckfestigkeitswerte (Bild 6) zeigte. Eine mögliche Erklärung ist, dass die sehr früh ablaufende Erstarrung der Mischung zu einer Vorschädigung der Proben bei der Verdichtung im Rüttelproctorverfahren führte.

Zur Erfassung von potenziellen Gefügeschädigungen wurden mit Hilfe des Ultraschall-Impuls-Verfahrens gemittelte dynamische E-Module von ca. 25 kN/mm² nach 180 Tagen Probenalter gemessen. Allgemein zeigten die Untersuchungen nach einem anfänglichen Anstieg in der Regel nach 180 Tagen wieder eine Abnahme der Messwerte. Dies lässt sich auf eine fortschreitende Austrocknung der Proben zurückführen. Gefügeschäden, die zusätzlich durch elektromikroskopische Untersuchungen ausgeschlossen werden konnten

Funktion	Bindemittelbezeichnung		Bindemittelgehalt [M.-%]	Massenanteile [M.-%]	Wassergehalt [M.-%]
Referenz-Tragschichtbinder	HGT 1	HRB 32,5	6	100	6
Tragschichtbinder auf Basis von HSM und Anreger	HGT 2	HS 2 - BFA 1	10	80 - 20	6
	HGT 3	HS 3 - LDS 1	10	80 - 20	6
	HGT 4	HS 3 - GPS	12	75 - 25	6
	HGT 6	HS 2 - Ca(OH) ₂	10	90 - 10	5,5
Tragschichtbinder nach DIN EN 13282-2 [13]	HGT 5	CEM III/B 42,5N - LDS 1	7	60 - 40	6

Tabelle 1: Vollständige HGT-Formulierungen der Laborstudie inkl. Referenz-Tragschichtbinder

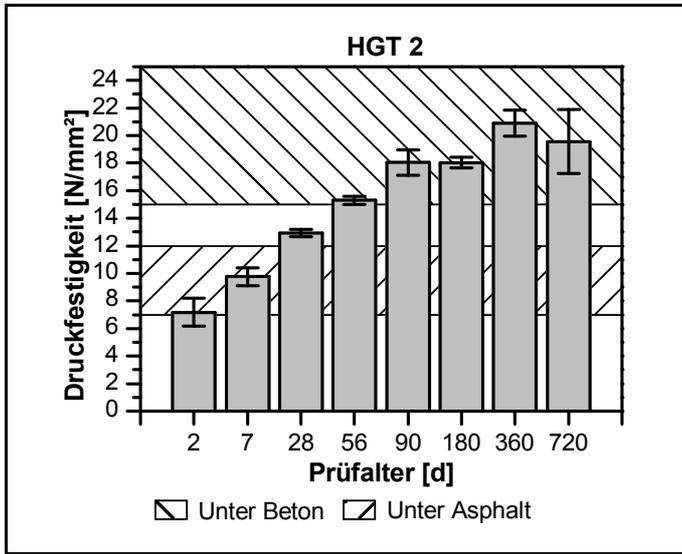


Bild 5: Druckfestigkeitsentwicklung der HGT 2 über einen Zeitraum von zwei Jahren

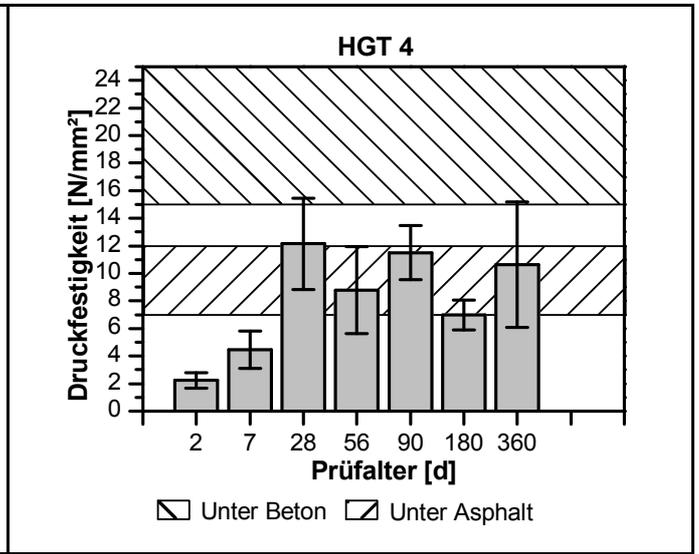


Bild 6: Druckfestigkeitsentwicklung der HGT 4 über einen Zeitraum von einem Jahr

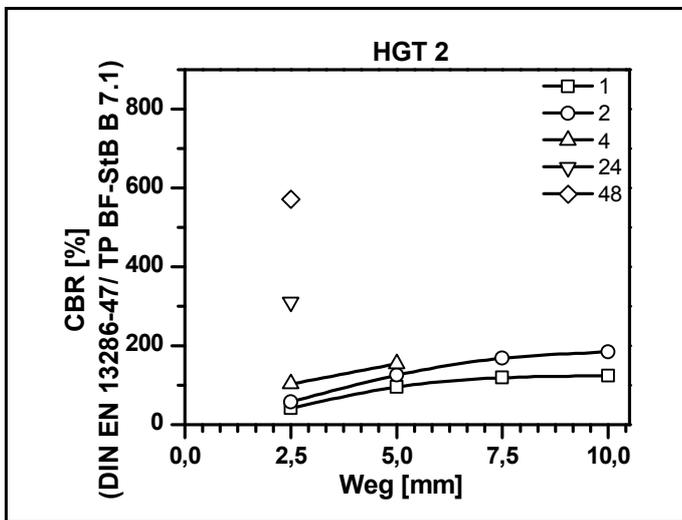


Bild 7: Gemessene CBR-Werte an der HGT 2

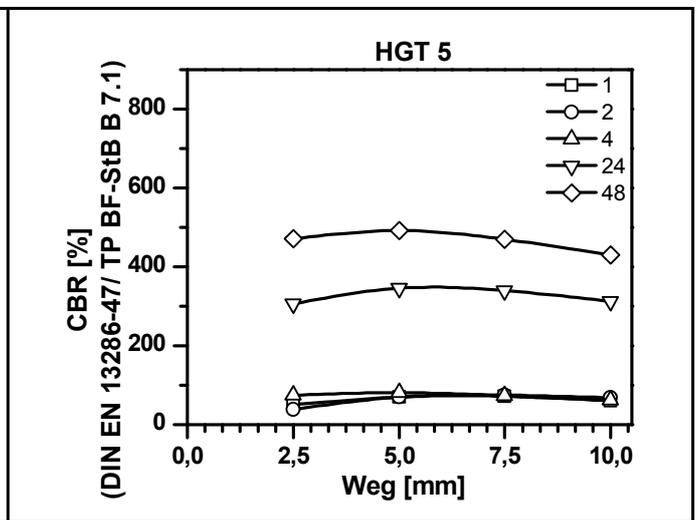


Bild 8: Gemessene CBR-Werte an der HGT 5

(s. u.), lagen nicht vor. Die Durchschallung der Probekörper in verschiedenen Ebenen zeigte, dass insbesondere die Probekörper der HGT 4 nicht gleichmäßig über die Höhe verdichtet waren, was wiederum die großen Schwankungen in den Rohdichten und den Festigkeiten (s.o.) erklärte.

- Dauerhaftigkeit der HGT-Formulierungen

Eines der wesentlichen Kriterien zur Beurteilung der Dauerhaftigkeit von HGT-Mischungen ist deren Frostbeständigkeit. Zur Vermeidung von Reflexionsrissen sollten sie des Weiteren während der Erhärtung kein ungewöhnliches Verformungsverhalten aufweisen.

Als Maß für eventuelle Gefügeschäden gelten Längenänderungen nach 12 Frost-Tau-Wechseln von +1%. Diese Prüfung wurde von den HGT-Formulierungen 1, 2

(Bild 10) und 5 (Bild 11) bestanden, die HGT 4 und 6 fielen bei dieser Prüfung durch.

Dieses Abschneiden war in Anbetracht der ungleichmäßigen Probekörperherstellung der HGT 4 verständlich. Bei den Proben der HGT 6 wurde ein unzulässiges Quellen von etwas unter +3% notiert. Unter Zuhilfenahme der Ergebnisse aus den Schwindmessungen war ersichtlich, dass diese Mischung jedoch nahezu kein Schwinden aufwies.

Durch die kapillare Wasseraufnahme in dem Versuch kam es zu einem allmählichen Längenzuwachs. Bei den anderen

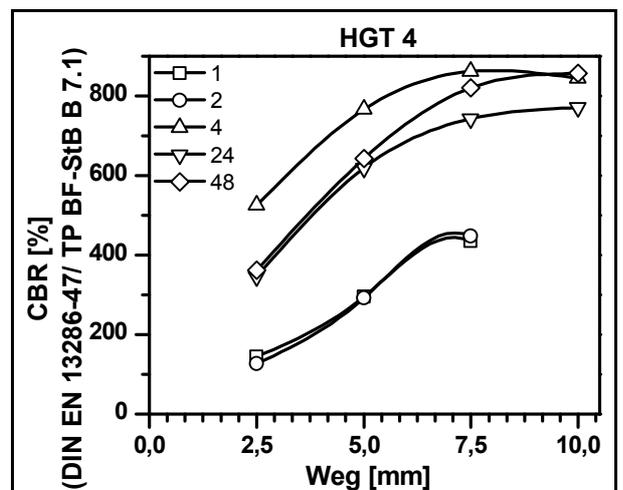


Bild 9: Gemessene CBR-Werte an der HGT 4

Mischungen überlagerte sich dieses Verhalten mit dem z. T. sehr ausgeprägten Trocknungsschwindungsprozess der HGT-

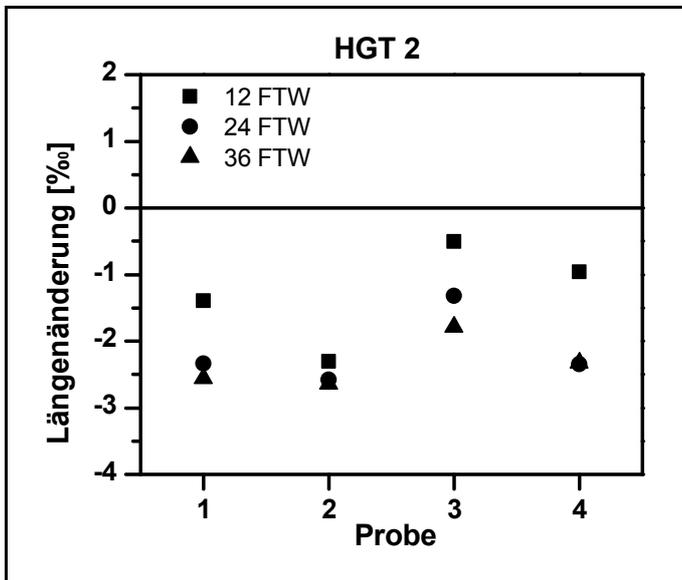


Bild 10: Längenänderung der HGT 2 in der Frostprüfung nach TP Beton-StB [9]

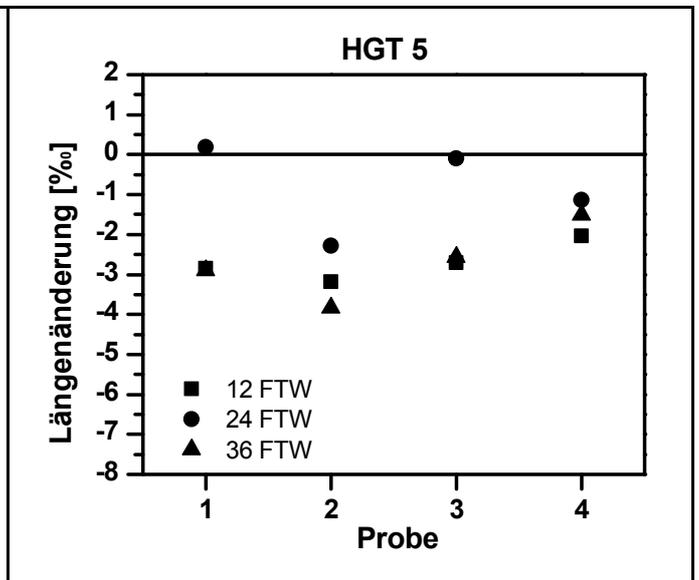


Bild 11: Längenänderung der HGT 5 in der Frostprüfung nach TP Beton-StB [9]

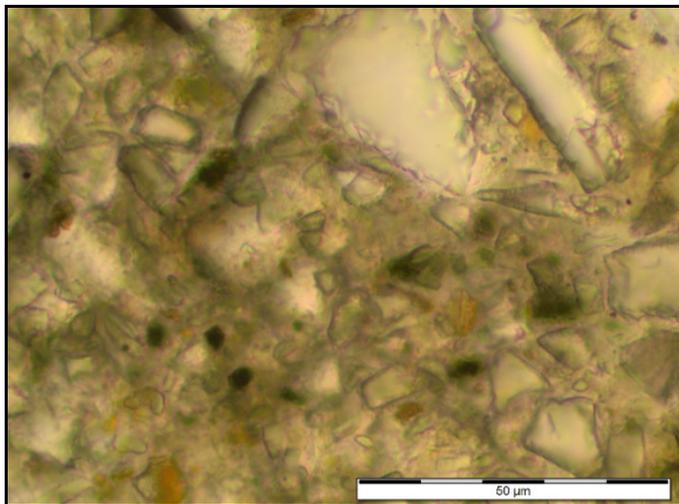


Bild 12: Oberflächliche Matrixherauslösungen der HGT 2

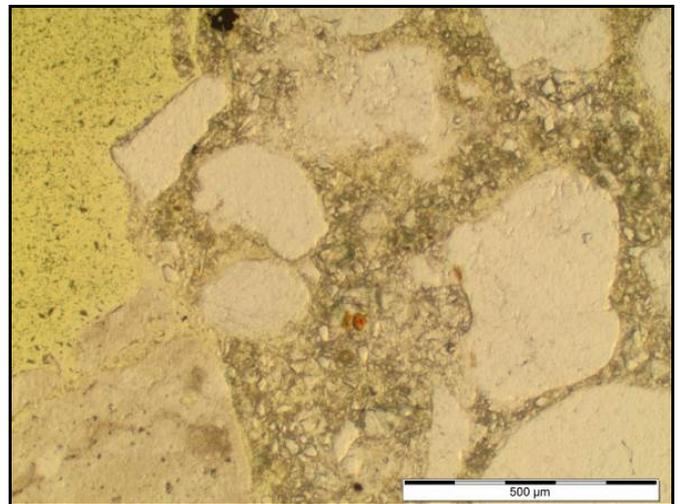


Bild 13: Carbonatisierungshorizont der HGT 5

Mischungen. Insbesondere die HGT 5 mit einem zementären Tragschichtbindersystem zeigte ein ausgeprägtes Schwindverhalten mit einem Endschwindmaß in der Größenordnung von -0,45 bis -0,50 mm/m. Das Verformungsverhalten der HGT 2 war vergleichbar mit der Referenzmischung HGT 1, nach 28 Tagen lagen Schwindmaße kleiner -0,1 mm/m vor.

Wechselagerungsversuche bei 5 und 20 °C zeigten keine auffälligen Treiberscheinungen. An der HGT 2 wurden in den Gefügeuntersuchungen vereinzelt Matrixherauslösungen (Bild 12) im oberflächennahen Bereich nach dem Frost-Hebe-Versuch beobachtet, sowie allgemein eine ausgeprägte, jedoch unkritische Carbonatisierung der betrachteten Proben. Die ebenfalls sehr dauerhafte HGT 5 zeigte in den Gefügeuntersuchungen einen weniger stark

ausgebildeten Carbonatisierungshorizont (Bild 13), auch wurden nur sehr geringe Materialablösungen während der Frost-Tau-Wechsel und den Wechselagerungen im oberflächennahen Bereich an den Proben notiert. Insgesamt wiesen die HGT 2 und 5 neben der Referenzmischung HGT 1 eine gute Dauerhaftigkeit auf.

– Umwelttechnische Untersuchungen an HGT Rezepturen

Grundvoraussetzung für die Verwendbarkeit eines Mineralstoffs ist die Erfüllung bautechnischer sowie auch umweltrelevanter Anforderungen und der Nachweis, dass daraus hergestellte Baustoffgemische auch auf lange Sicht keine negativen Auswirkungen auf die Umwelt haben. Dieser Nachweis wurde anhand des Auslagverhaltens der ausgewählten HGT-Formulierungen erbracht, indem Probenkörper nach

einem, sechs und zwölf Monaten sowohl intakt durch Verwendung des Trogverfahrens [25] als auch wieder aufgebrochen unter Verwendung des modifiziertes DEV-S4- [26], des Trog- und des 2:1-Schüttelverfahrens [27] ausgelaugt wurden. Es wurden umweltrelevante Messparameter wie: pH-Wert, Leitfähigkeit, Chlorid, Sulfat, Chrom, Chrom(VI), Molybdän und Vanadium bestimmt und zur Ergebnisbewertung die restriktivsten Grenzwertanforderungen der im Entwurf befindlichen Ersatzbaustoffverordnung (Klasse: SWS-1) [28], der Deponieverordnung (Klasse: DK0) [29] und der LAGA-Regeln (Klasse: Z0) [30] herangezogen. Beispielhaft sind die gemittelten Eluatergebnisse aus jeweils drei Analysen pro Messwert für den Parameter Chrom unter Verwendung des Trog- und des modifizierten S4-Verfahrens in Bild 14 dargestellt.

Da mit Ausnahme punktueller Einzelergebnisse die Grenzwerte der Regelwerke nur geringfügig überschritten wurden (Bild 14), lässt sich auch aus umwelttechnischer Sicht für eine Nutzung der HGT-Formulierung sprechen.

– Dauerschwingversuche an Balken

Tragschichten im Straßenbau sind durch Temperatur- und Verkehrsbelastung ständig wechselnden Zug- und Biegezugbeanspruchungen ausgesetzt, die zu einer Ermüdung der Tragschicht führen können. Daher wurde das Verhalten der HGT 1, 2, 4, 5 und 6 unter wiederholender Biegezug-Schwellbeanspruchung auf drei Laststufen an 28d alten Balken (150 · 150 · 700 mm) und punktuell nach 180d geprüft. Die mittleren Biegezugfestigkeiten nach 28 Tagen lagen zwischen 1,9 N/mm² (HGT 1) und 3,5 N/mm² (HGT 4). Alle Mischungen zeigten nach 180 Tagen einen Festigkeitszuwachs, der in der Größenordnung von 0,1 - 0,4 N/mm² lag. Eine Ausnahme bildete die HGT 1 mit einem Zuwachs von 0,8 N/mm².

Für die Schwellversuche wurde die Oberlast derart gewählt, dass sie zum Versuchsbeginn 50 % der Maximallast aus den Biegezugergebnissen entsprach, während die Unterlast einheitlich auf 2 kN gehalten wurde. Da die Mischungen ein sehr unterschiedliches Verhalten im Schwellversuch aufwiesen, wurden unterschiedlich große Schritte für die Oberlast gewählt. Ziel war die Erstellung sogenannter "Wöhlerkurven" und die Ermittlung der Schwellfestigkeit nach 10⁶ Lastwechseln. Für die HGT 1 konnte eine Schwellfestigkeit von 50 % ermittelt werden. Die Schwellfestigkeit der HGT-Formulierungen mit den neu entwickelten Tragschichtbinderkombinationen lag zwischen 35 % und 40 % der stat. Biegezugfestigkeit (beispielhaft Bild 15 und Bild 16). Durch die 180-Tage-Ergebnisse des Schwellversuches konnten die 28-Tage-Werte zudem bestätigt werden.

Der von Schmidt und Fröhlich [5] formulierte Richtwert von 45 % der stat. Biegezugfestigkeit für die Dauerschwellfestigkeit wurde von den alternativen Tragschichtbindern nicht bestätigt, gemessen wurden Schwellfestigkeiten in der Größenordnung von 40 %. Wird die Zusammensetzung der HGT vergleichend betrachtet, wurden an den Mischungen mit dem geringsten Anteil an Tragschichtbinder (HGT 1 und HGT 5) die höchsten Schwellfestigkeiten erzielt. Dies deutet darauf hin, dass mit steigendem Füllungsgrad der Gesteinskörnung die Schwellfestigkeit abnimmt.

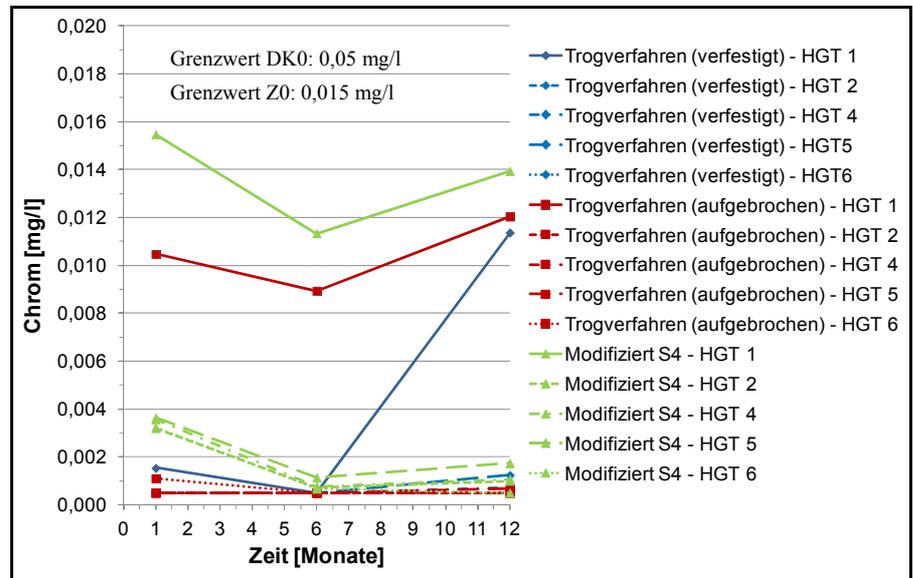


Bild 14: Gemittelte Chrom-Eluatkonzentrationen nach Trog- und modifizierten S4-Versuchen

– Versuche im halbertechnischen Maßstab

Als Basis für eine rechnerische Bemessung von Schichtdicken für die Baupraxis dienen die vorgenannten Laboruntersuchungen. Da für den Einbau unter Asphalt nur eine geringe Festigkeit der HGT gefordert ist, war es notwendig zusätzlich Versuche im halbertechnischen Maßstab durchzuführen, um das Trag- und Ermüdungsverhalten der HGT im Straßenaufbau zu validieren und abgesicherte Werte für die Bemessung zu erhalten. Hierfür wurden insgesamt drei HGT-Platten mit den Maßen 300 · 150 cm aus den HGT-Mischungen 2, 4 und 5 (Bild 17) hergestellt, da diese sich aufgrund der Vorversuche als geeignet bzw. als untersuchungswert herausgestellt hatten.

Per Definition kann davon ausgegangen werden, dass die Dauerschwellfestigkeit einer HGT nicht überschritten wird, wenn bei einem gegebenen Belastungs- und Spannungsniveau 1 Mio. Lastwechsel ohne sichere Ermüdungsanzeichen erreicht werden. Während des ersten und des dritten Laborversuches (HGT 2 und HGT 5) zeigten sich am Ende des Versuchs bei einer Lastgeschichte von 1 Mio. Lastwechseln keine erkennbaren Ermüdungserscheinungen z. B. in Form von Rissen. Beide Formulierungen hatten somit diesen Versuch mit einer simulierten Radlast von 60 kN unbeschadet und erfolgreich überstanden. Die zweite Platte (HGT 4) hatte kaum Verbund, so dass sich bereits nach den ersten Lastzyklen die Ecken der Platte ablösten (Bild 17 Mitte) und nach Versuchsende ein Riss unter der Lasteinleitungsstelle

zu erkennen war. Es konnten keine Bohrkernentnahmen werden, da das Material mangels Verbund bereits beim Bohren bzw. Entnehmen zerfiel. Als Hauptursache wird die beschriebene Problematik der frühen Erhärtung des Materials und der dadurch inhomogene Probenaufbau angesehen.

Zusammenfassung

Ausgehend von der Zielsetzung, die die Formulierung von neuen, nicht genormten hydraulisch gebundenen Tragschichten (HGT) unter Asphaltdecken vorgab, konnten über eine Parameterstudie drei vielversprechende HGT-Formulierungen sowie ein normgerechter Tragschichtbinder unter Verwendung bzw. Beifügung von industriellen Nebenprodukten formuliert werden. Ihre Bindemittelanteile wurden mit 10 bzw. 12 M.-% und ihre anforderungsgerechten Wassergehalte auf ca. 6 M.-% bestimmt. Als kontraproduktiver Erhärtungsfaktor stellte sich für die HGT 3-Formulierung (Hüttensand mit LDS) vermutlich eine Variation im TiO₂-Gehalt heraus. Ein weiterer Aspekt, der im späteren Verlauf zum Ausschluss der Formulierung HGT 4 (Hüttensand mit GPS) des Projektes führte, war das Auftreten einer ausgeprägten Frühaushärtung von Probenkörpern, sodass diese nicht homogen verdichtet werden konnten und aufgrund dessen nicht konsistente Ergebnisse lieferten. Die beiden verbliebenen Tragschichtbinder HGT 2 (Hüttensand mit Braunkohlenflugasche) und HGT 5 (CEM III/B 42,5 N mit Stahlwerksschlacke) hatten die umfanglichen Eig-

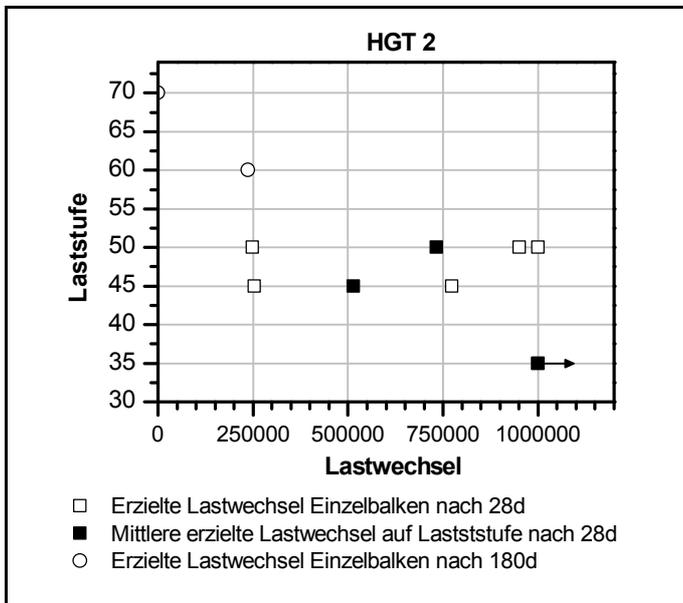


Bild 15: Schwellversuch an Balken der HGT 2

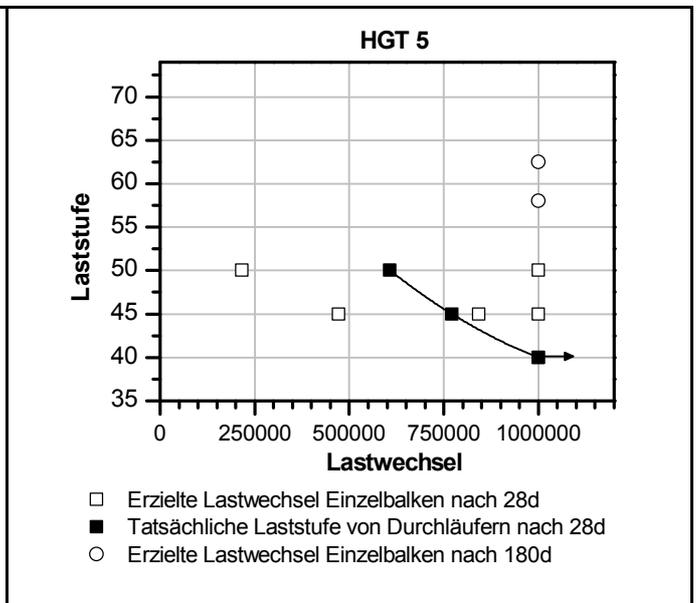


Bild 16: Schwellversuch an Balken der HGT 5



Bild 17: Hergestellte Platten für die Lastwechselfersuche im halbertechnischen Maßstab (v. l.: HGT 2, HGT 4, HGT 5)

nungs- und Dauerhaftigkeitsversuche inkl. mikroskopischer Untersuchungen bestanden. Beide Formulierungen verdeutlichten anhand der erzielten Ergebnisse ihre Eignung für den Einsatz als hydraulisch gebundene Tragschicht unter Asphaltdecke. Diese Eignung wurde letztlich durch halbertechnische Versuche an hergestellten Platten bestätigt.

Fazit

Das Forschungsziel wurde erreicht und es konnte ein hydraulisch gebundener Tragschichtbinder auf Basis von industriellen Nebenprodukten erfolgreich formuliert und getestet werden. Weiterhin wurde ein normgerechter Tragschichtbinder formuliert, der die Verwendung von Stahlwerksschlacke beinhaltet. Sofern in weiterführenden Untersuchungen der Einfluss der chemischen Komposition sowie die frühe Aushärtung des Probenmaterials genauer geklärt bzw.

beboben wird, könnten die beiden Tragschichtbinder, die nicht alle Prüfungen bestehen konnten, evtl. zu weiteren nutzbaren, kosten- und umweltfreundlichen HGT-Formulierungen führen.

Mit Hilfe des Forschungsprojektes konnte das große Potential zur Nutzung von energie- und emissionsarmen Bindemitteln unter Verwendung von industriellen Nebenprodukten im HGT-Bereich verdeutlicht werden. Diese Laborstudie kann zu einem Feldversuch unter realen Bedingungen ausgebaut werden. Einem Einbau der HGT-Formulierungen HGT 2 und 5 als hydraulisch gebundene Tragschicht unter einem Asphaltaufbau der Bauklasse SV nach der RStO [31] steht nichts entgegen.

Danksagung

Das hier vorgestellte IGF-Vorhaben Nr. 410 ZN der Forschungsvereinigung

VDEh-Gesellschaft zur Förderung der Eisenforschung mbh wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Literatur

[1] Shell Deutschland Oil GmbH (Hrsg.): Shell Lkw-Studie – Fakten, Trends und Perspektiven im Straßengüterverkehr bis 2030. Hamburg (2010)

[2] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen (Hrsg.): Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen und Richtlinien für den Bau von Tragschichten mit hydraulischen Bindemitteln und Fahrbahndecken aus Beton - ZTV Beton-StB, Ausgabe 2007

- [3] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen (Hrsg.): Technische Lieferbedingungen für Gesteinskörnungen im Straßenbau – TL Gestein-StB, Ausgabe 2004/ Fassung 2007
- [4] Ehrenberg, A.; Geiseler, J.: Ökologische Eigenschaften von Hochofenzement - Lebenswegphase Produktion: Energiebedarf, CO₂-Emission und Treibhauseffekt. Beton-Informationen, 37(1997) 4, S. 51-63
- [5] Schmidt, M.; Fröhlich, S.: Hydraulisch gebundene Tragschichten mit Hüttensand oder Flugasche als Bindemittel. Straße + Autobahn, 60 (2009), Nr. 9, S. 581-588
- [6] DIN EN 14227-2:2013-08: Hydraulisch gebundene Gemische – Anforderungen – Teil 2: Schlackengebundene Gemische
- [7] DIN EN 14227-3:2013-08: Hydraulisch gebundene Gemische – Anforderungen – Teil 3: Flugaschegebundene Gemische
- [8] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen (Hrsg.): Technische Lieferbedingungen für Baustoffe und Baustoffgemische für Tragschichten mit hydraulischen Bindemitteln und Fahrbahndecken aus Beton – TL Beton-StB, Ausgabe 2007
- [9] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen (Hrsg.): Technische Prüfvorschriften für Tragschichten mit hydraulischen Bindemitteln und Fahrbahndecken aus Beton - TP Beton-StB, Ausgabe 2010
- [10] DIN EN 197-1: Zement – Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement, Februar 2001
- [11] DIN EN 197-4: Zement - Teil 4: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Hochofenzement mit niedriger Anfangsfestigkeit, August 2004
- [12] DIN 18506: Hydraulische Boden- und Tragschichtbinder – Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien, Februar 2002
- [13] DIN EN 13282-2: Hydraulische Tragschichtbinder – Teil 2: Normal erhärtende hydraulische Tragschichtbinder – Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien, Juli 2015
- [14] Die Bundesregierung (Hrsg.): Fortschrittsbericht 2008 zur nationalen Nachhaltigkeitsstrategie – Für ein nachhaltiges Deutschland. Berlin, 2008
- [15] DIN EN 14227-5: Hydraulisch gebundene Gemische – Anforderungen – Teil 5: Tragschichtbindergebundene Gemische, August 2013
- [16] DIN EN 14227-1: Hydraulisch gebundene Gemische – Anforderungen – Teil 1: Zementgebundene Gemische, August 2013
- [17] DIN EN 14227-3: Hydraulisch gebundene Gemische – Anforderungen – Teil 3: Flugaschegebundene Gemische, August 2013
- [18] DIN EN 13282-1: Hydraulische Tragschichtbinder – Teil 1: Schnell erhärtende hydraulische Tragschichtbinder – Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien, Juni 2013
- [19] Bornemann, R.: Untersuchungen zur Modellierung des Frisch- und Festbetonverhaltens erdfeuchter Betone, Dissertation, Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau, Heft 4, Kassel university press 2005
- [20] Wang, P. Z. et al: Einfluß des TiO₂-Gehaltes auf die Reaktivität von Hüttensanden, Cement International 1 (2002) Nr. 1, S. 120-128
- [21] DIN EN 13286-41: Ungebundene und hydraulisch gebundene Gemische – Teil 41: Prüfverfahren zur Bestimmung der Druckfestigkeit hydraulisch gebundener Gemische, Juli 2003
- [22] DIN EN 13286-42: Ungebundene und hydraulisch gebundene Gemische – Teil 42: Prüfverfahren zur Bestimmung der Zugfestigkeit hydraulisch gebundener Gemische im indirekten Zugversuch, Juli 2003
- [23] DIN EN 14227-5: Hydraulisch gebundene Gemische – Anforderungen – Teil 5: Tragschichtbindergebundene Gemische, August 2013
- [24] DIN EN 13286-47: Ungebundene und hydraulisch gebundene Gemische – Teil 47: Prüfverfahren zur Bestimmung des CBR-Wertes, des direkten Tragindex und des linearen Schwellwertes, April 2004
- [25] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen (Hrsg.): Technische Prüfvorschriften für Gesteinskörnungen im Straßenbau – TP Gestein-StB, Teil 7.1.2: Trogverfahren, Ausgabe 2008
- [26] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen (Hrsg.): Technische Prüfvorschriften für Gesteinskörnungen im Straßenbau – TP Gestein-StB, Teil 7.1.1: Modifiziertes DEV-S4-Verfahren, Ausgabe 2008
- [27] DIN 19529: Elution von Feststoffen – Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen Stoffen mit einem Wasser/ Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg, Januar 2009
- [28] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (Hrsg.): Verordnung über Anforderungen an den Einbau von mineralischen Ersatzbaustoffen in technische Bauwerke (ErsatzbaustoffV), Arbeitsentwurf, Stand 31.10.2012
- [29] Verordnung über Deponien und Langzeitlager (Deponieverordnung - DepV), 2009, zuletzt geändert 05.2013
- [30] Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (Hrsg.): Mitteilung M20 (LAGA M20), Anforderung an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen / Abfällen – Technische Regeln – Allgemeiner Teil, Entwurf 2003
- [31] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen (Hrsg.): Richtlinien für die Standardisierung des Oberbaus von Verkehrsflächen - RStO, Ausgabe 2012

Entwicklung eines Agglomeratsteins aus Gießpfannenschlacke und Biokohle zum Einsatz im Elektrolichtbogenofen zur Einsparung von CO₂ und Primärkalk

Dipl.-Ing. R. Abel (Volmer Betonwerk GmbH & Co. KG),

T. Demus, M.Sc., Dr.-Ing. T. Echterhof, T. Reichel, M.Sc. (Institut für Industrieofenbau und Wärmetechnik (IOB) der RWTH Aachen)

Dipl.-Ing. B. Dettmer, Dr.-Ing. H. Schliephake (Georgsmarienhütte GmbH)

D. Algermissen, M.Sc., Dr.-Ing. P. Drissen (FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e. V.), Dr.-Ing. D. Mudersbach

Motivation

Rohstahl wird im Wesentlichen durch die Verfahrensrouten Hochofen-/LD-Konverter sowie Elektrolichtbogenofen erzeugt. Während der Hochofen auf Eisenerz und Koks als Einsatzstoffen basiert, können in einem Elektrolichtbogenofen bis zu 100 % Schrott als Eisenträger aufgeschmolzen und recycelt werden.

Zusätzlich zu den verschiedenen Eisenträgern müssen dem Schmelzprozess Primärkalk(CaO)- und Magnesiumoxid(MgO)-Träger zur Schlackenbildung sowie Kohle als fossiler Brennstoff zugeführt werden. Dieser fossile Brennstoff wird in Form von Blaskohle, Satzkohle und FeC-Trägern, wie z. B. Roheisenbären und -masseln, eingesetzt. Der Primärkalk wird aus natürlichem Kalkstein aus Kalksteinbrüchen gewonnen und in Brennöfen durch Entsäuern zu Branntkalk umgewandelt, um im Elektrolichtbogenofen eine geringere Energiemenge und Prozesszeit zu erreichen [1]. Die MgO-Träger sind größtenteils ebenfalls Naturprodukte, welche aus Steinbrüchen entstammen und in gleicher Weise wie der Kalk entsäuert werden müssen. Auch die Satzkohle wird bergmännisch gewonnen.

Die Kohlenstoffträger werden u. a. zur Erzeugung von CO-Blasen benötigt, wodurch eine Schaumslagge entsteht, welche durch Abschirmung des Lichtbogens die Energieeffizienz erhöht und das Feuerfestmaterial des Ofens schont. Ferner wird das CO möglichst im Ofenraum zu CO₂ nachverbrannt, um die Energie dieser exothermen Reaktion für den Schmelzprozess zu nutzen [2].

Der Rohstahl wird aus dem Elektroofen in die Gießpfanne abgestochen und von dort aus zur Weiterbehandlung dem sekundärmetallurgischen Prozess zugeführt. Dabei wird der Rohstahl mit Legierungselementen und Schlackenbildnern versehen, um eine Feineinstellung der Stahlzusammensetzung und -temperatur vor dem Vergießen zu erzielen. Nach dem Vergießen verbleiben in

der Gießpfanne ein kleiner Rest flüssigen Stahls und die Gießpfannenschlacke (GPS). Die GPS besteht hauptsächlich aus CaO, MgO und SiO₂. Diese Schlacke findet aufgrund ihrer Zusammensetzung und der damit verbundenen technischen Eigenschaften nur begrenzt Anwendung als Baustoff. Die Ursache hierfür liegt in der großen Feinheit des Materials und der ungenügenden Raumbeständigkeit, sodass eine Weiternutzung z. B. im Verkehrswegebau, nicht möglich ist.

Obwohl aus metallurgischer Sicht die GPS ein gutes Potenzial besitzt, um als Schlackenbildner eingesetzt zu werden, ist aufgrund der Staubbelastung ein betriebliches Einbringen in den Elektrolichtbogenofen nur über äußerst aufwändige und kostenintensive Einblasanlagen möglich.

Projektidee

Eine kostengünstige Alternative zu Einblasanlagen stellt die Agglomeration dieser Materialien dar. Je nach chemischer Zusammensetzung und Stückigkeit der zu verpressenden Stoffe sind Wassermenge, Zementsorte und -menge einzustellen. Entscheidend ist eine genügende Festigkeit der Briketts zu erhalten, um für den notwendigen Transport durch Schaufelradlader und Fördersysteme den Stoffverlust so gering wie möglich zu halten.

Bisher hat die Praxis gezeigt, dass Festigkeiten $> 7 \text{ N/mm}^2$ ausreichend für diese Anwendung sind. Da die zur notwendigen Trocknung der Briketts vorhandenen Lagerkapazitäten beachtet werden müssen, muss eine gewisse Trocknungszeit eingehalten werden.

Als Ersatz für den fossilen Energieträger Kohle und zur Einsparung von CO₂ gab es erste Ansätze, z. B. in der Energieerzeugung in Kohlekraftwerken, die fossile Kohle durch sogenannte Biokohle zu ersetzen. Die als Biokohle bezeichneten Stoffe werden im Unterschied zu fossilen Brennstoffen aus regenerativer Biomasse erzeugt. Hierdurch

besitzen diese einen Emissionsfaktor von Null, sodass bei deren Verbrennung keine Emissionszertifikate notwendig sind [3].

Im Rahmen des Projektes RECYCEOS war die Motivation daher ein Verfahren zu entwickeln, mit dem erstmals Biokohle und GPS in Kombination agglomeriert werden kann, um diese dann dem Elektroofenprozess wieder zuführen zu können (Bild 1). Dadurch können Naturmaterialien substituiert, Stoffkreisläufe geschlossen und CO₂-Emissionen gesenkt werden.

Um alle Zugabemöglichkeiten dieses Einsatzstoffes zu nutzen, kann zudem auch eine Beigabe von feinen magnetischen Eisenträgern von Vorteil sein. Hierdurch wäre ein einfaches Chargieren der Agglomeratsteine mittels eines Magneten in den Schrottkorb möglich und die Hemmnis für die betriebliche Umsetzung durch einen niedrigen Aufwand sehr gering.

Biokohlen

Die wichtigsten Verfahren zur Herstellung von Biokohle aus Biomasse, die zum Stand der Technik bestehen, sind zum einen das

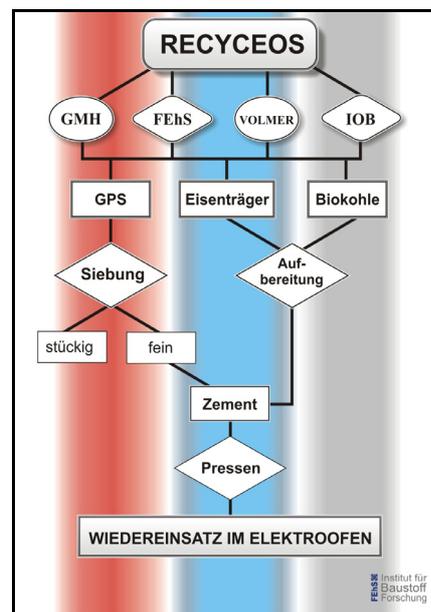


Bild 1: Projektschema "RECYCEOS"

klassische Pyrolyseverfahren sowie das Verfahren der hydrothermalen Carbonisierung (HTC) [4].

Beim Pyrolyseverfahren lassen sich in Abhängigkeit von Eingangsmaterial und Prozessbedingungen zwischen 20 % und 50 % der Biomasse in Biokohle umwandeln. Für dieses Verfahren lässt sich nur trockene Biomasse ökonomisch einsetzen. Insbesondere Dendromasse wie Waldholz oder forstwirtschaftliche Reststoffe aber auch trockene landwirtschaftliche Reststoffe, wie z. B. Stroh, eignen sich für einen Einsatz in diesen Prozess. Daneben lässt sich auch Biomasse aus dem Energiepflanzenanbau wie zum Beispiel Miscanthus einsetzen.

Das HTC-Verfahren bietet im Vergleich dazu die Möglichkeit in einem thermisch selbsterhaltenden Prozess aus Biomasse einen Kohleschlamm mit feiner Partikelstruktur zu erzeugen. Nach einer entsprechenden Trocknung steht theoretisch direkt eine blasfähige Biokohle zur Verfügung. Die Vorteile des Verfahrens liegen unter anderem in der Verwendbarkeit unterschiedlichster Eingangsstoffe, vor allem auch feuchter Biomasse, wie z. B. Klärschlamm, Reste aus der Getränke- und Lebensmittelindustrie oder landwirtschaftliche Reststoffe.

Der Einsatz von Biokohle zur Energieerzeugung wird bereits an einzelnen Standorten praktiziert. In der Stahlherstellung nach der Elektroofenroute ist der Einsatz von Biokohle jedoch bisher nicht betrieblich umgesetzt worden. Ausgehend von der großen Bandbreite an Eingangsstoffen für die Erzeugung von Biokohle ergeben sich sehr unterschiedliche Materialeigenschaften und Zusammensetzungen, die sich deswegen von fossiler Kohle stark unterscheiden. Diese schwankenden Materialeigenschaften sind die Ursache dafür, dass die Auswirkungen auf den Elektroofenprozess bisher noch nicht ausreichend wissenschaftlich und technisch geklärt werden konnten und deshalb ein betrieblicher Einsatz bisher nicht erfolgte.

Das Institut für Industrieofenbau und Wärmetechnik (IOB) der RWTH Aachen kontaktierte verschiedene europäische Biokohle-Hersteller, um ein breites Spektrum an Biokohlen zu erhalten. Diese wurden mit den unterschiedlichen Verfahren Pyrolyse, hydrothermale Carbonisierung und Torrefizierung hergestellt, sodass im Rahmen des Projektes 20 Proben (Tabelle 1) biogener Kohlenstoffträger untersucht wurden. Als

Nr.	Probenbezeichnung	Eingangsmaterial	Verfahren
1	Biokohle I	n.b	Torrefizierung
2	Biokohle II	n.b	Torrefizierung
3	Biokohle III	Holz	Torrefizierung
4	Biokohle IV	Holz	Torrefizierung
5	Biokohle V	n.b	Pyrolyse
6	Biokohle VI	Holzreste	Pyrolyse
7	Biokohle VII	Zellulosefasern / Getreidespelzen	Pyrolyse
8	Biokohle VIII	Pferdemist	HTC
9	Biokohle IX	Biertreber	HTC
10	Biokohle X	n.b	Vergasung
11	Biokohle XI	nb	HTC
12	Biokohle XII	n.b	HTC
13	Biokohle XIII	Biogasklärreste	HTC
14	Biokohle XIV	Grünschnitt	HTC
15	Biokohle XV	Buchenholz	HTC
16	Biokohle XVI	Pflanzenreste	Pyrolyse
17	Biokohle XVII	Buchenholzschnitzel	Pyrolyse
18	Biokohle XVIII	Kokosschalen	Pyrolyse
19	Biokohle XIX	n.b	n.b.
20	Biokohle XX	n.b	n.b.

Tabelle 1: Liste der untersuchten Biokohlen

Referenzmaterial wurde fossile Anthrazitkohle betrachtet.

Zur Bewertung dieser Kohlen wurden insbesondere der Kohlenstoffgehalt (Bild 2), der Wassergehalt (Bild 3), die Gehalte an flüchtigen Bestandteilen (Bild 4) und die Anteile an unerwünschten Begleitelementen, wie Schwefel (Bild 5) und Phosphor (Bild 6) betrachtet. Zudem sind Brennwerte (Bild 7) und Ascheanalysen der unterschiedlichen Biokohlen ein wichtiges Einsatzkriterium.

Die Brennwerte der meisten Biokohlen liegen unterhalb des Brennwertes von Anthrazitkohle und variieren stark, auch in Bezug auf die chemische Zusammensetzung und den Ascheanteil, sodass eine allgemeine Aussage über die Einsetzbarkeit von Biokohlen nicht getroffen werden konnte. Jedoch kommen zahlreiche der untersuchten Kohlenstoffträger als alternativer Einsatzstoff in Betracht.

Ein besonders relevanter Parameter zur Bewertung der Biokohlen ist die Reaktivität. Die Reaktivität wird als das chemische Verhalten von Koks gegenüber gebundenem Sauerstoff (CO₂, H₂O) oder freiem Sauerstoff (O₂) bei hohen Temperaturen definiert [5]. Die Reaktivität ist damit

ein Maß für die Reaktionsfähigkeit eines Stoffes im Rahmen einer chemischen Reaktion.

Zur Abschätzung dieser Kenngröße wurde am IOB ein Versuchsaufbau entworfen und realisiert, mit dem es möglich ist, das Reaktionsverhalten von Biokohlen, insbesondere hinsichtlich der Vergasung in verschiedenen Gasatmosphären und bei unterschiedlichen Temperaturen, zu untersuchen und mit dem Reaktionsverhalten von Referenzmaterial (Bild 8) zu vergleichen.

Beispielhafte Messkurven sind in Bild 9 gegeben. In dem Abgasdiagramm ist der Verlauf der CO- bzw. CO₂-Konzentration im Abgas ein Maß für die Reaktivität der jeweiligen Probe.

Gießfannenschlacke

In Deutschland erzeugen knapp 20 Stahlwerke Rohstahl über die Elektrostahlroute. Im Falle der Qualitätsstahlproduktion entstehen ca. 90 % Elektroofenschlacke und 10 % Gießfannenschlacke. Bei der Herstellung von nichtrostenden Stählen wird zwischen Elektroofenschlacke (ca. 30 %) und der sekundärmetallurgischen Schlacke (ca. 70 %) unterschieden [6].

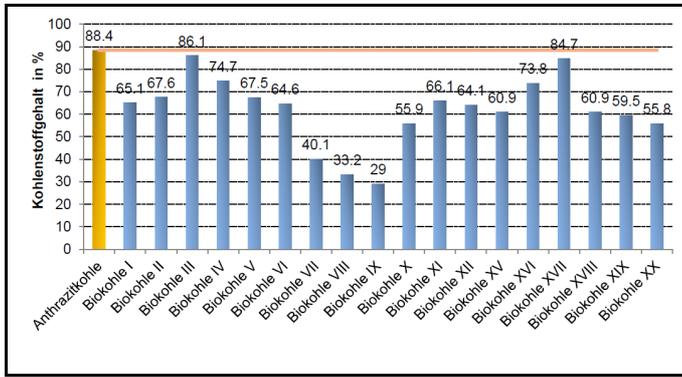


Bild 2: Kohlenstoffgehalte der untersuchten Biokohlen

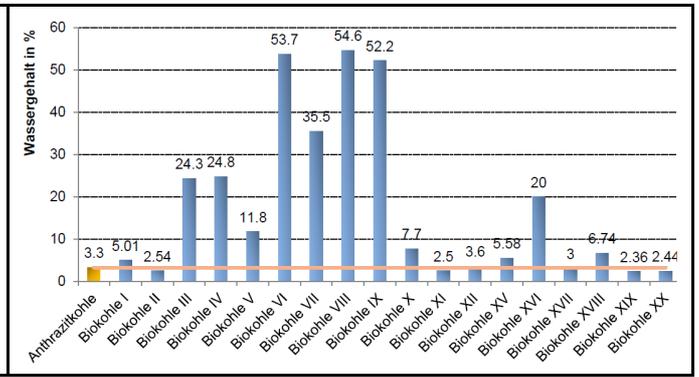


Bild 3: Wassergehalte der untersuchten Biokohlen

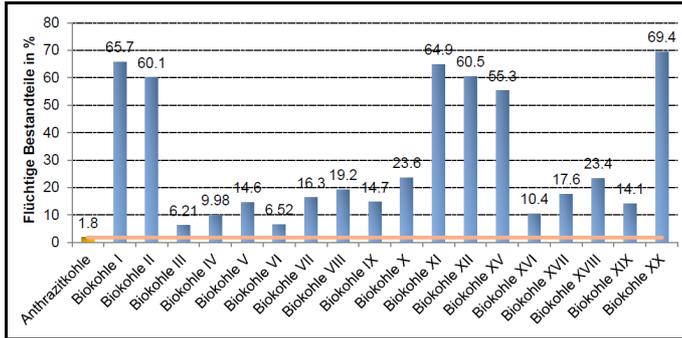


Bild 4: Anteil flüchtiger Bestandteile der untersuchten Biokohlen

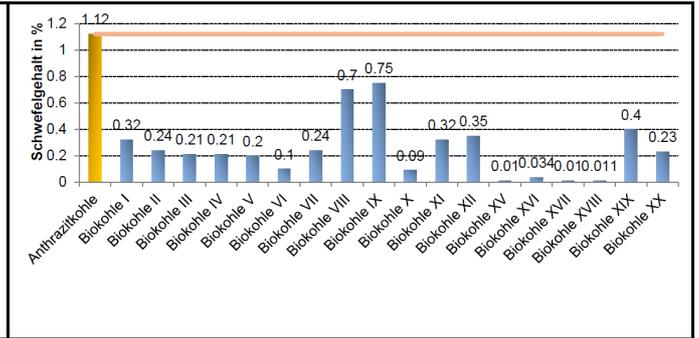


Bild 5: Schwefelgehalte der untersuchten Biokohlen

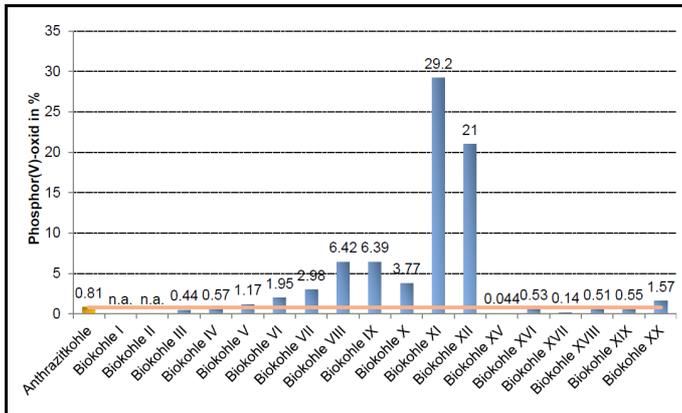


Bild 6: P₂O₅-Gehalte der untersuchten Biokohlen

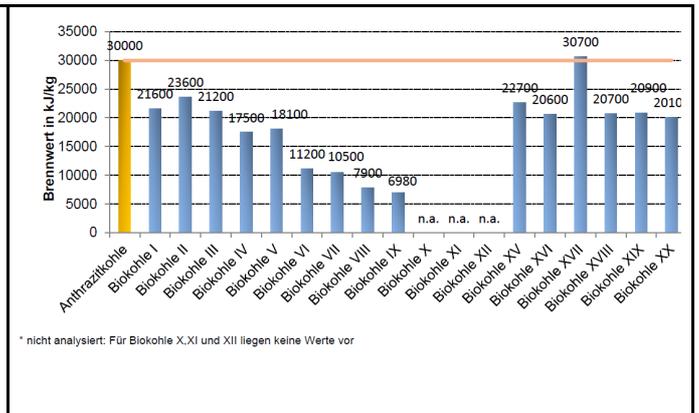


Bild 7: Brennwert der untersuchten Biokohlen

Im Rahmen des Projektes wurden 13 Gießpfannenschlacken chemisch untersucht und die Spannweite festgestellt. Zur repräsentativen Darstellung wurden drei Schlacken ausgewählt, welche auf technische und mineralogische Eigenschaften hin untersucht wurden, die für die Herstellung von Agglomeratsteinen sowie das spätere Wiederaufschmelzen im Elektrolichtbogenofen von Interesse sind (Tabelle 2).

Die chemische Zusammensetzung bildet die Basis für die Rezeptur der Agglomeratsteine, da daran die Zugabemengen der einzelnen Stoffe und die damit verbundene Substitutionsrate von Kalk bzw. dolomitischem Kalk bestimmt wird. Hohe CaO-

und MgO-Gehalte sind hier ökonomisch von Vorteil. Ein hoher Tonerdegehalt kann außerdem die Schlackeneigenschaften im Elektrolichtbogenofenprozess positiv beeinflussen. Die drei exemplarisch ausgewählten Schlacken bilden das gesamte mögliche Spektrum bezüglich dieser Parameter ab.

Für die Sieblinie ist neben der Chemie die Mineralogie, bedingt durch die Abkühlung, entscheidend. Die Mineralphasenumwandlung von der beta-Modifikation des Dicalciumsilikats (Larnit) zur gamma-Modifikation (Calcio-Olivins), führt bei regulärer Beetabkühlung innerhalb kürzester Zeit zum feinkörnigen Zerfall der Schlacke; auch Dicalciumsilikatzerfall genannt [7].

Auf der einen Seite hat dies Vorteile, da eine Korngröße von 10 mm für die Agglomeratsteinherstellung nicht überschritten werden sollte, jedoch ist die Sieblinie auch zum Feinkornanteil hin begrenzt, da diese das Bindungsverhalten und die Verarbeitbarkeit des Agglomeratsteins beeinflussen.

Für die Fraktion > 10 mm eignen sich Brechanlagen, gegebenenfalls mit einer Metallseparation, für die Einstellung einer günstigen Sieblinie.

Auch gebunden als Agglomeratstein haben Bewitterung und Lagerung Einfluss auf die Raumbeständigkeit der GPS, sodass an Luft, in Gegenwart von Feuchte und CO₂,

grundsätzlich folgende Reaktionen ablaufen können:

1. $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$
2. $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$
3. $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Je nach Auslagerungszeit der GPS im Freien hydratisiert die Schlacke durch die vorhandene Feuchte, wobei die Reaktion 1) sehr rasch, die Reaktion 2) vergleichsweise langsam abläuft. Das Potential zur weiteren Hydratation ist damit sehr unterschiedlich. Erfahrungsgemäß kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktion 1) nach kurzer Lagerung weitestgehend abgeschlossen ist, während die Reaktion 2) in Abhängigkeit von Feuchtezutritt und Lagerungsdauer nur teilweise erfolgt ist. Somit muss für die vorliegende Untersuchung lediglich das noch nicht hydratisierte freie MgO gemessen werden.

Mit zunehmender Alterung erfolgt eine rasch voranschreitende Hydratation des Freikalks (Reaktion 1), wobei der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser (Kristallwasser) entsprechend ansteigt. Zeitgleich setzt eine gewisse Carbonatisierung gemäß Reaktion 3) durch das CO_2 aus der Umgebungsluft ein, wodurch der Carbonatgehalt ebenfalls ansteigt. Die für die vorliegende Untersuchung wesentliche Hydratation des freien MgO (Reaktion 2) erfolgt gegenüber dem Freikalk zeitlich deutlich langsamer und trägt in entsprechendem Maße zum Anstieg des chemisch gebundenen Wassers bei. Deshalb sind diese beiden dominierenden Hydrationsreaktionen der Gießpfannenschlacke aufgrund der damit verbundenen Volumenzunahme als kritisch einzustufen.

Die Carbonatisierungsreaktionen nach 3) und 4) tragen nicht zu einem Zerfall bei, da es sich um Oberflächenreaktionen handelt, die eher zu einer Agglomeration und Verfestigung beitragen. Die Carbonatisierungsreaktion des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ist nach vorliegenden Erfahrungen zu vernachlässigen. Bewitterte Schlacken mit freiem MgO weisen auch nach mehrjähriger Lagerdauer kein röntgenographisch nachweisbares MgCO_3 auf. Diese Reaktion kann somit in den betrieblich üblichen Umschlagzeiten als vernachlässigbar angesehen werden.

Auf Basis der gesammelten Daten konnte ein Modell erstellt werden, welches darstellt wie lange die GPS ausgelagert werden muss, um keinen nachträglichen Zerfall zu



Bild 8: Probenhalter des Versuchsaufbaus

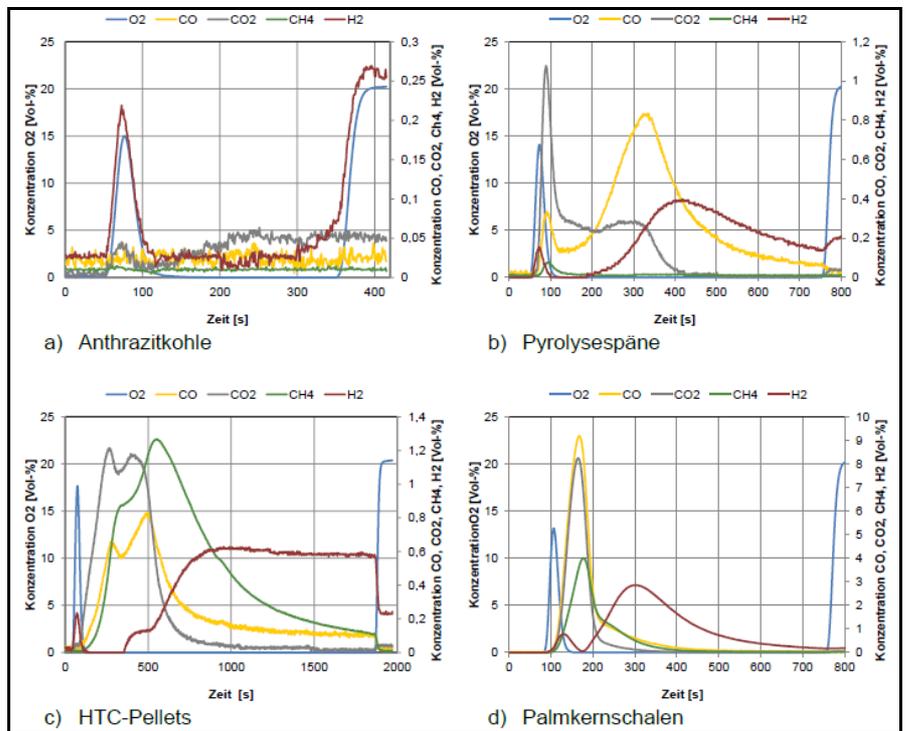


Bild 9: Auswertung Gasanalytik

	Schlacke A	Schlacke B	Schlacke C
CaO	48 %	47 %	61 %
Al ₂ O ₃	28 %	18 %	2 %
MgO	8 %	9 %	2 %
CaO _{frei}	0,40 %	1,30 %	19 %
Metall	5 %	8 %	15 %
< 0,15 mm	83 %	60 %	35 %
Fließtemperatur	1351 °C	1421 °C	1562 °C
Aufschmelzbereich	59 °C	64 °C	20 °C

Tabelle 2: Analytik GPS: Selektierte chemische Zusammensetzung, Sieblinie, Aufschmelzverhalten

zeigen. Zudem können damit Rückschlüsse gezogen werden, wie lange gepresste Agglomeratsteine ihre Festigkeit beibehalten, sollte die zur Verbesserung der Raumbeständigkeit erforderliche Auslagerungszeit der GPS nicht eingehalten werden.

Eisenträger

Das Einbringen von Eisenträgern in den Agglomeratstein hat mehrere Vorteile. Zum einen besteht die Möglichkeit den Agglomeratstein mittels Magneten zu handhaben, was für die Logistik des Stahlwerks vorteilhaft ist, die mechanische Beanspruchung verringert und damit die Formstabilität gewährleistet. Zum anderen können auf diese Weise Eisenträger intern recycelt und so weitere Stoffkreisläufe geschlossen werden.

Als Nebenerzeugnisse des Stahlwerks fallen beim Walzen, Schmieden, Schleifen, Strahlen und Brennen die verschiedensten eisenhaltigen Reststoffe an:

- ◆ Walzzunder(schlämme)
- ◆ Schmiedezunder
- ◆ Schleifstäube und -späne
- ◆ eisenhaltige Stäube aus Trocken- oder Nassentstaubung

Diese Reststoffe haben, je nach Herstellungsprozess und Stahlwerk, unterschiedliche Gehalte an Eisen, Schwefel, Phosphor, Kupfer und Legierungselementen. Dabei sind insbesondere Schwefel, Phosphor und Kupfer Stahlschädiger, welche entweder nur mit erhöhtem (Energie)aufwand bzw. gar nicht metallurgisch entfernt werden können, sodass ein triviales Recycling begrenzt ist.

Neben der chemischen Zusammensetzung ist auch die Korngröße der Materialien sehr unterschiedlich und reicht vom μm -Bereich bis hin zu 500 mm.

Eine chemische Analyse mit einer Eisentrennung dieser Materialien erfolgte am FEHS-Institut ([Tabelle 3](#)).

Herstellung und Analytik der Protoypen

Die Herstellung der ersten Protoypen durch die Firma Volmer geschah zunächst mit SiO_2 als Stützkorn. Da SiO_2 jedoch einen Einfluss auf die Viskosität im Elektrolichtbogenofen nimmt und dies die Bildung einer Schaumslagge verhindern könnte, welche aus vorher genannten Gründen für den Betrieb unabdingbar ist, sollte dieses,

	Anteil metallisch ($> 0,09 \text{ mm}$) [M.-%]	Analyse Material $< 0,09 \text{ mm}$					
		Fe _{met.} [M.-%]	FeO [M.-%]	Fe ₂ O ₃ [M.-%]	P ₂ O ₅ [M.-%]	S [M.-%]	ZnO [M.-%]
Filterstaub	n.b.	n.b.	39,0	0,17	0,62	36,4	
Zunder Typ 1	15,9	1,18	45,8	47,5	0,11	0,03	n.b.
Zunder Typ 2	0,0	0,78	43,3	41,5	0,13	0,10	n.b.
Zunder Typ 3	0,7	1,23	1,6	21,9	0,11	0,63	n.b.
Zunder Typ 4	42,3	5,93	39,7	41,7	0,12	0,07	n.b.
Zunder Typ 5	32	n.b.	95	0,02	0,14	$< 0,01$	

FeO_n

Tabelle 3: Siebschnitt nach Aufmahlen und selektierte chemische Zusammensetzung des aufbereitbaren Anteils ($< 0,09 \text{ mm}$)

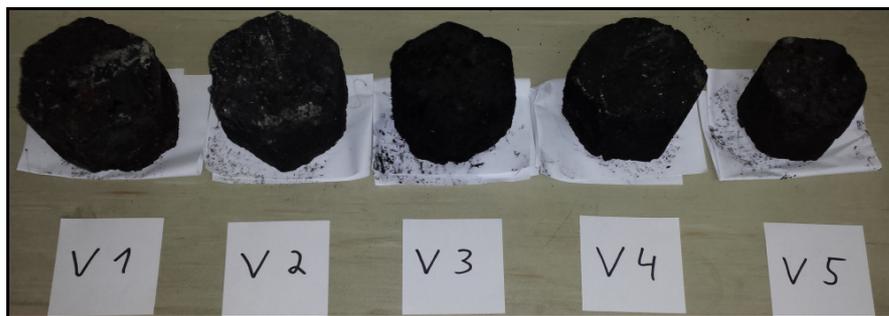


Bild 10: Prototypen Sechskantsteine V1-V5

	V1	V2	V3	V4	V5
EOS	30 %	20 %	40 %	0 %	20 %
GPS	20 %	30 %	0 %	40 %	20 %
Biokohle	10 %	10 %	20 %	20 %	20 %
Walzzunder S2	0 %	30 %	10 %	10 %	10 %
Walzzunder S3	30 %	0 %	20 %	20 %	20 %
Bindemittel	10 %	10 %	10 %	10 %	10 %

Tabelle 4: Mischungsrezepturen der Protoypen V1-V5

beispielsweise durch Eisenträger, noch substituiert werden. Zudem würde ein ausreichender Anteil an Eisen die Handhabung mittels Magneten ermöglichen.

Im Rahmen mehrerer Kampagnen zeigte sich, welche Biokohlen als gut und welche als nur bedingt verpressbar gelten. Zusammen mit den Daten des IOB über die Parameter der Biokohle wurden diejenigen Biokohlen ausgewählt, die sich als besonders geeignet erwiesen.

Als Eisenträger wurde zum einen Zunder, zum anderen Elektroofenschlacke ausgewählt, um SiO_2 als Stützkorn substituieren zu können.

Für die Bindung dient weiterhin Zement, dessen Anteil aus technischen und ökonomischen Gründen auf 10 % begrenzt werden konnte. Auf Basis dieser Rahmenbedingungen wurden 5 Agglomeratsteine als Protoypen erzeugt ([Bild 10](#), [Tabelle 4](#)) und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung chemisch analysiert ([Tabelle 5](#)).

Da beim Einbringen in den Elektrolichtbogenofen das Aufschmelzverhalten entscheidend ist, um rechtzeitiges Auflösen und homogenes Verteilen der Agglomeratsteine gewährleisten zu können, wurden am FEHS-Institut dazu Analysen mittels Erhitzungsmikroskopie durchgeführt ([Bild 11](#)).

Anhand der durchschnittlichen Schlacken-zusammensetzung im Elektrolichtbogen-ofen wurde die Veränderung der Viskosität bei unterschiedlichen Zugabemengen von Agglomeratsteinen mit Hilfe des entwickelten Viskositätsmodells modelliert. Es konnte qualitativ gezeigt werden, dass Zugabemengen von den geplanten 3 bis 6 t/Charge zu keiner betrieblich signifikanten Erhöhung der Viskosität führen, welche für den betrieblichen Einsatz eine Grundvoraussetzung darstellt (Bild 12).

Betriebsversuche

Für Versuche im Betriebsmaßstab wurden ca. 60 t Agglomeratsteine hergestellt, welche auf 14 Chargen verteilt über den Schrottkorb in den Elektrolichtbogenofen chargiert wurden. Die Menge an Kalk oder dolomitischen Kalk für die Schlackenbildung wurde im Rahmen dieser Versuche jedoch nicht verringert.

Bei der Auswertung der Prozessdaten zeigte sich, dass das Einbringen der Agglomeratsteine keinen negativen Einfluss auf den Prozess hat und Unterschiede im Bereich der betrieblichen Schwankung liegen (Bild 13 bis Bild 16). Als Referenz dazu dienten die Daten von insgesamt 475 vorangegangenen Chargen. Die Wirtschaftlichkeit muss nun anhand unterschiedlicher Bezugsquellen und Verarbeitungskosten eruiert werden.

Zusammenfassung

Im Rahmen des Forschungsvorhabens RECYCEOS konnte gezeigt werden, dass Gießpfannenschlacken sich grundsätzlich mit Biokohlen zu Agglomeratsteinen verpressen lassen können und so die Möglichkeit gegeben wird, einen Stoffkreislauf zu schließen, indem diese in den Prozess wieder eingebracht werden können, um dadurch Naturmaterialien zu substituieren. Neben der Einsparung von CaO- und MgO-Trägern kann auch ein Teil der fossilen Kohlenstoffträger ersetzt werden. Biokohlen verbrauchen beim Wachstum so viel CO₂ wie später bei der thermischen Zersetzung wieder freigesetzt wird, sodass sie als CO₂-neutral angesehen werden und dadurch die CO₂-Emissionen bei der Elektrostahlerzeugung gesenkt werden können.

Jedoch unterscheiden sich Biokohlen untereinander deutlich und nicht alle sind für den Einsatz im Elektrolichtbogenofen gleichermaßen geeignet.

	V1	V2	V3	V4	V5
	[M.-%]	[M.-%]	[M.-%]	[M.-%]	[M.-%]
Glühverlust	5.90	7.20	10.70	15.60	11.70
FeOn	33.20	36.00	34.00	32.00	34.00
SiO ₂	10.90	9.47	9.09	12.40	9.74
MnO	4.58	4.06	3.79	3.84	3.96
P ₂ O ₅	0.30	0.29	0.28	0.24	0.28
Al ₂ O ₃	5.43	4.76	4.17	5.03	4.57
Cr ₂ O ₃	1.55	1.36	1.30	1.04	1.26
CaO	26.50	23.70	23.50	25.10	23.70
MgO	6.09	5.21	5.12	4.37	4.92
TiO ₂	0.35	0.32	0.32	0.32	0.31
V ₂ O ₅	0.17	0.17	0.24	0.19	0.21
ZnO	3.33	2.70	2.52	2.46	2.64
PbO	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
CuO	0.09	0.09	0.08	0.08	0.09
Na ₂ O	0.70	0.50	0.50	0.40	0.50
K ₂ O	0.10	0.10	0.10	0.20	0.10
MoO ₃	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
NiO	0.02	0.03	0.04	0.04	0.04
C	2.77	2.55	5.12	4.13	4.87
S	0.33	0.40	0.42	0.33	0.39

Tabelle 5: Chemische Analytik der Prototypen V1-V5

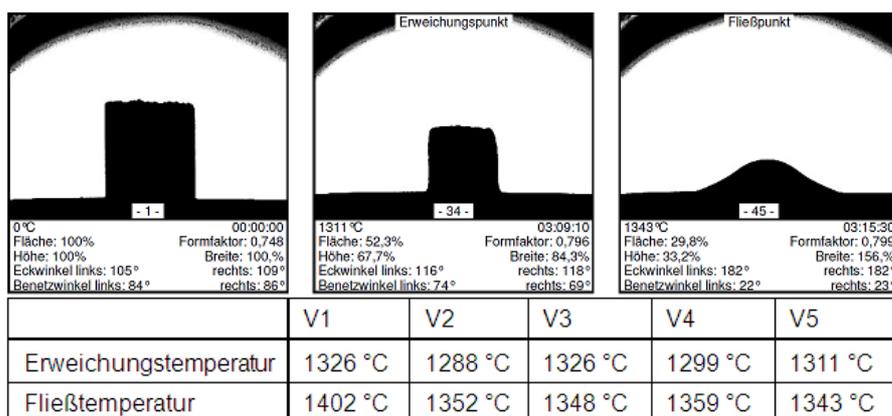


Bild 11: Bestimmung des Aufschmelzverhaltens mittels Erhitzungsmikroskop

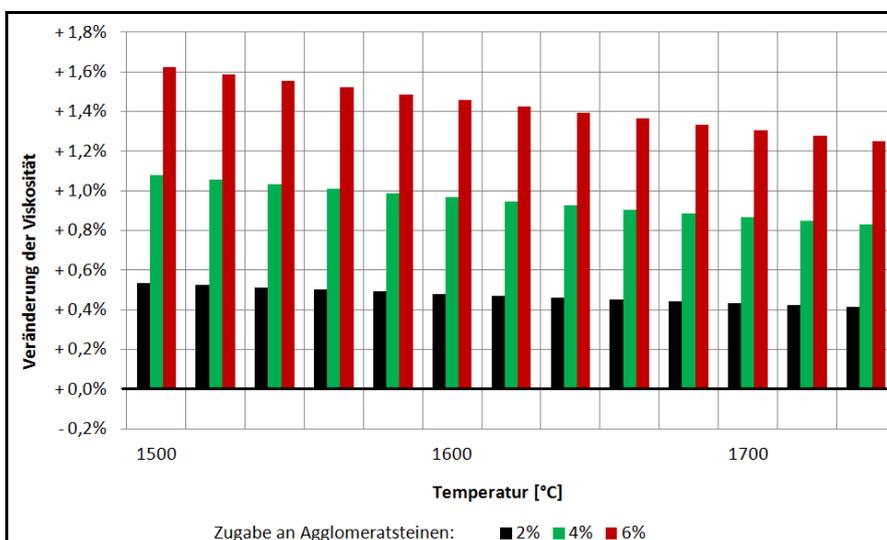


Bild 12: Veränderung der Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur und Zugabemenge an Agglomeratsteinen

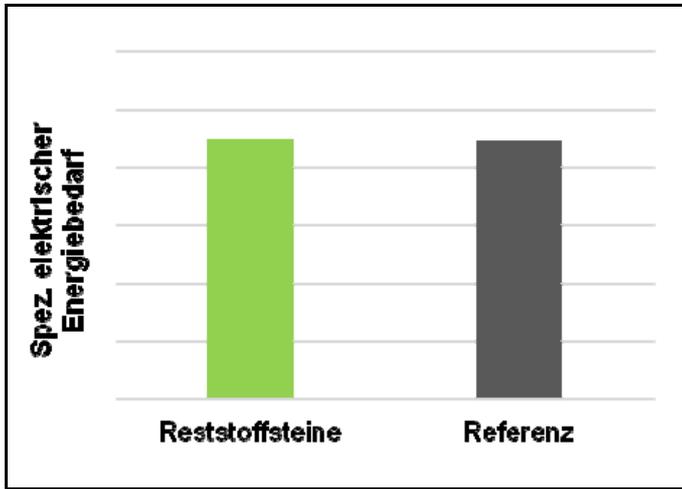


Bild 13: Energiebedarf des Elektrolichtbogenofens während einer Charge

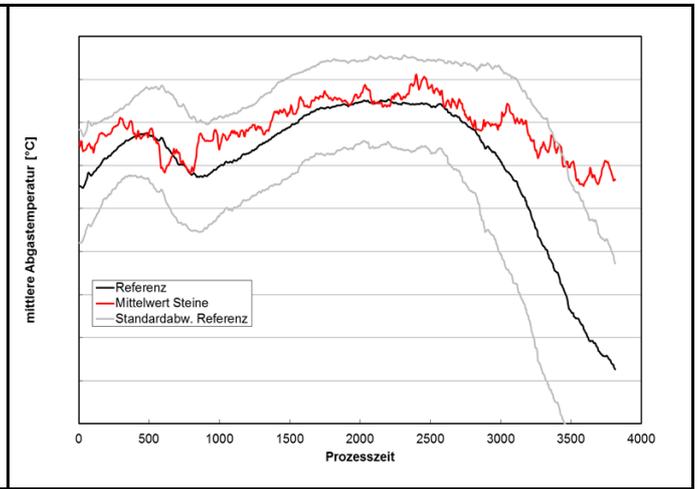


Bild 14: Abgastemperaturen während einer Charge

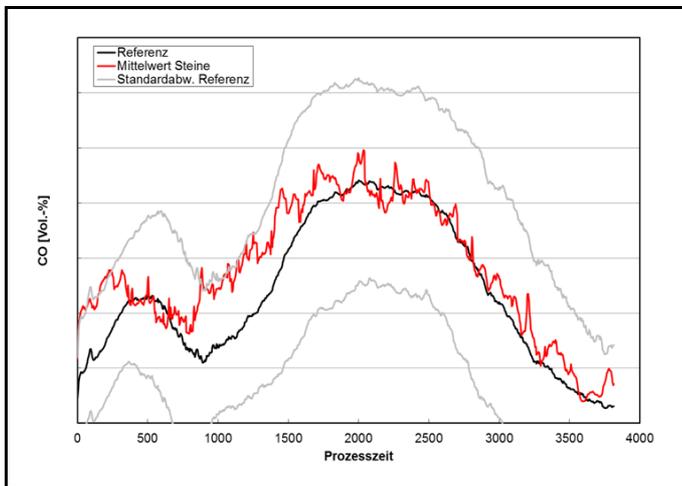


Bild 15: CO-Gehalt im Abgas während einer Charge

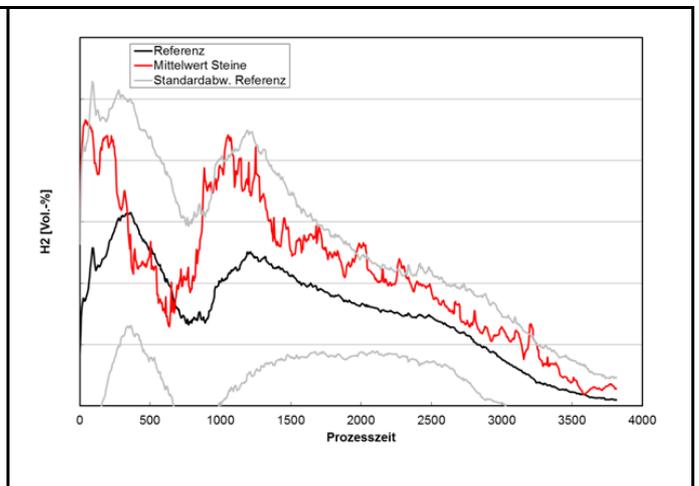


Bild 16: H₂-Gehalt im Abgas während einer Charge

Die Agglomeratsteine mit den besonders geeigneten Biokohlen wurden im Rahmen mehrerer Betriebsversuche großtechnisch im Elektrolichtbogenofen wieder eingesetzt. Es zeigten sich dabei keine negativen Einflüsse auf den Prozess, sodass dieses Verfahren unter technischen Aspekten in die Betriebspraxis überführt werden kann.

Aufgrund der Marktsituation muss jedoch eine sichere Bezugsquelle gefunden werden und auf Basis dieser Kosten der Prozess unter ökonomischen und logistischen Gesichtspunkten betrachtet werden, bevor ein dauerhafter betrieblicher Einsatz möglich ist. Diese Aufwendungen und Kosten können jedoch, abhängig von Stahlwerk und örtlichen Gegebenheiten, deutlich variieren.

Danksagung

Das vorgestellte Forschungsvorhaben (Förderkennzeichen Nr. KF3062201KI2, KF2820602KI2, KF3062301KI2) wurde über das Zentrale Innovationsprogramm

Mittelstand (ZIM) der AiF vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Dafür sei an dieser Stelle ausdrücklich gedankt.

Literatur

- [1] Rekersdrees, T., Schliephake, H., Schulbert, K.: Aufbau und Prozessführung des Lichtbogenofens unter Berücksichtigung des Schlackenmanagements, Schlacken aus der Metallurgie – Chancen für Wirtschaft und Umwelt –, Band 3. Neuruppin: TK Verlag (2014), S. 209-230
- [2] Markus, H.-P., Hofmeister, H., Heuß, M.: Die Lech-Stahlwerke in Bayern – ein modernes Elektrostahlwerk und seine Schlackenmetallurgie, Schlacken aus der Metallurgie– Rohstoffpotential und Recycling –. Neuruppin: TK Verlag, (2011), S. 63-90
- [3] Lehmann, J., Joseph, S.: Biochar for Environmental Management - Science and Technology, Verlag Earthscan (2009)
- [4] Quicker, P., Schulten, M.: Biokohle: Erzeugung und technische Einsatzmöglichkeiten, Müll und Abfall, (2012) Nr. 9, S. 464-475
- [5] Ruhrkohlen-Handbuch, 7. Edition, Verlag Glückauf, Essen, 1987
- [6] Fachverband Eisenhütten e.V., Duisburg
- [7] Drissen, P., Mudersbach, D., Schulbert, K., Zehn, T.: Stabilisierung sekundärmetallurgischer Schlacke aus der Qualitätsstahlerzeugung, Report des FEHS – Institut für Baustoff-Forschung e.V., 19 (2012) Nr. 1, S. 10-14

Entwicklung einer Methode zur Beurteilung des Gefahrenpotentials von freiem Magnesiumoxid in Stahlwerksschlacken und anderen Baustoffen

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

Einführung

Bisher wird das Gefahrenpotential, welches durch die treibende Wirkung von reaktivem MgO_{frei} in Stahlwerksschlacken vorhanden sein kann, durch zeitlich sehr langwierige Untersuchungen überprüft. Hinzu kommt, dass mit diesen Verfahren nicht direkt auf den Gehalt an reaktivem MgO_{frei} geschlossen werden kann. Das freie Calciumoxid kann zwar auch schon bisher nasschemisch sehr präzise bestimmt werden, erfordert aber immer eine eigenständige zusätzliche Untersuchung.

Das vom BMWi über die AiF geförderte Forschungsvorhaben Nr. 17669 N verfolgte das Ziel ein Verfahren zu entwickeln, mit dem der Gehalt an freiem Magnesiumoxid MgO_{frei} und freiem Calciumoxid CaO_{frei} sowohl primär in Stahlwerksschlacken als auch sekundär in anderen Baustoffen quantitativ bestimmt werden kann. Dabei standen vor allem die gegenüber den bisher angewendeten phänomenologisch ausgerichteten Analysemethoden mögliche Zeitersparnis und insbesondere die Präzision der Analyseergebnisse im Fokus.

Mit dem Forschungsvorhaben wurden die Rahmenbedingungen entwickelt, um in einem ersten Verfahrensschritt den in einem Baustoff enthaltenen reaktiven Anteil an MgO_{frei} und CaO_{frei} in möglichst kurzer Zeit zu hydratisieren. In einem zweiten Verfahrensschritt wird über die Differenz des vollständig hydratisierten reaktiven Anteils zu dem ursprünglich vorhandenen Anteil eine quantitative Aussage über den Gehalt der Probe an reaktivem MgO_{frei} und CaO_{frei} gemacht.

Dieses Verfahren wurde soweit validiert, dass Hersteller und Aufbereiter von Stahlwerksschlacken oder anderen (Recycling-) Baustoffen damit in ausreichend kurzer Zeit das Treibpotential ihres Materials zuverlässig ermitteln können. Damit steht ein einheitliches Prüfverfahren zur Verfügung, das den wichtigen Aspekt "Raumbeständigkeit" bezüglich Treiberscheinungen durch Hydratation vollständig abdeckt.

Verfahrensprinzip

Für die Hydratation der Materialien wurde ein Laborautoklavgefäß, bestehend aus einem inerten Innengefäß aus Teflon und einem verschraubbaren Druckmantel aus Metall genutzt. Diese Kombination lässt Aufschlußdrücke bis zu 60 bar und Aufschlußtemperaturen bis zu 105 °C zu. Im ersten Verfahrensschritt wurden für die Hydratation exakt 1 g Probe in das Teflongefäß eingewogen, mit einer entsprechenden Menge an entionisiertem Wasser (Leitfähigkeit $< 0,5 \Omega$) aufgeschlämmt und bei entsprechender Temperatur, Druck und Reaktionszeit hydratisiert. Im zweiten Verfahrensschritt wurden die Hydratphasen über eine zeit- und temperaturgesteuerte Probenerhitzung selektiv freigesetzt und das Wasser mittels infrarottechnischer Detektion quantifiziert. Über die Differenz des vollständig hydratisierten reaktiven Anteils zu dem ursprünglich vorhandenen Anteil kann unter Berücksichtigung der Gesamtgehalte an CaO und MgO eine Aussage über den Gehalt der Probe an MgO_{frei} und CaO_{frei} gemacht werden.

Laboruntersuchungen

Es wurden die Reinstoffe MgO , $Mg(OH)_2$, CaO , $Ca(OH)_2$, sechs verschiedene Elektrofenschlacken, acht verschiedene LD-Schlacken und einige weitere Probearten in ausreichender Menge beschafft. Diese Materialien wurden verschiedenen Hydratationsbedingungen ausgesetzt und die quantitative Umsetzung der reaktiven, hydratisierbaren Bestandteile wurde mittels Mineralphasenanalyse und Bestimmung der jeweiligen Hydratwasserphasen ermittelt. Dabei

wurden zuerst die optimalen Hydratationsbedingungen der Reinstoffe und anschließend die der realen Schlacken bzw. anderen Stoffe ermittelt.

Die markierten Bedingungen in Tabelle 1 erwiesen sich hinsichtlich der vollständigen und schnellen Hydratation als optimal sowohl bei den Reinstoffen als auch bei den Schlacken. Für die Entwicklung der Messmethode zur selektiven und quantitativen Erfassung der Hydratphasen wurde an den Reinstoffen $Mg(OH)_2$ und $Ca(OH)_2$ unter verschiedenen Messbedingungen die optimale Messmethode zur schnellen und selektiven Erfassung des Hydratwassers ermittelt. Zur Überprüfung der Präzision wurden jeweils Messreihen mit $n = 10$ durchgeführt. Zur Überprüfung der Richtigkeit der quantitativen Bestimmung wurden Standardadditionen mit den Reinstoffen $Mg(OH)_2$ und $Ca(OH)_2$ durchgeführt. Die gleiche Vorgehensweise wurde auch bei den Schlacken angewendet, um letztendlich die optimalen Probenbehandlungsschritte und Messparameter für die Bestimmung der Hydratphasen zu ermitteln. Tabelle 2 zeigt die Mess- und Methodenparameter, die zur optimierten Messmethode für die jeweilige Schlackenart führten.

Es hat sich gezeigt, dass sich durch die matrixangepasste Änderung der Parameter Temperatur und Zeit ein Optimum an minimaler Messzeit und gleichzeitig maximaler Auflösung der Peaks erreicht werden kann. Dadurch können die Bearbeitungszeiten gerade bei großen Messserien mit wechselnden Materialien so kurz wie möglich gehalten werden, ohne an Qualität bei der Auflösung zu verlieren.

Zeit [h]	Druck [bar]	Temperatur [°C]	Feuchte
1	1,013	20	Eigenfeuchte
2	≈ 5	40	+ 5 % H ₂ O
4	≈ 60	60	+ 10 % H ₂ O
8		105	+ 25 % H ₂ O
24		150	+ 100 % H ₂ O
48		200	+ 200 % H ₂ O
72			+ 500 % H ₂ O

Tabelle 1: Variation der Hydratationseigenschaften

Für die Messung unbekannter Materialien wurde die Messmethode für GPS verwendet und im Weiteren als "Standard-Hydratverfahren" bezeichnet. Hierbei wurde weniger Gewicht auf eine kurze Analysenzeit als auf eine maximale Auflösung gelegt, bei der möglichst alle entstehenden Hydratphasen sicher erfasst werden.

Bild 1 zeigt beispielhaft den Messverlauf für das Standard-Hydratverfahren bei der Analyse einer Gießpfannenschlacke.

Um eine Korrelation der mit dem neu entwickelten Standard-Hydratverfahren bei verschiedenen Proben und Reinformaterialien ermittelten Ergebnisse mit den Ergebnissen der bisher zur Verfügung stehenden Messmethoden (Dampfversuch und nasschemische Bestimmung des CaO_{frei} -Gehaltes) aufzustellen, wurden Parallelmessungen mit diesen Verfahren durchgeführt. Da es sich bei dem Dampfversuch nicht um eine selektive Methode handelt, wurde bei dem Hydratverfahren die Summe aller ermittelten raumunbeständigen Bestandteile RuA (Summe CaO_{frei} und MgO_{frei}) ermittelt.

Tabelle 3 zeigt, dass der durch das neue Standard-Hydratverfahren mitgeführte relative Fehler deutlich niedriger ist als der relative Fehler beim Dampfversuch. Zusätzlich ist der relative Fehler der konduktometrischen Freikalkbestimmung aufgeführt. Dieses Verfahren ist selektiver als der Dampfversuch, da es nur den Anteil an freiem CaO erfasst und liegt mit 2 % nur knapp unter dem relativen Fehler des Standard-Hydratverfahrens.

Für die Aufweitung des neuen Hydratverfahrens auf andere Baustoffe wurden u. a. Hochofenschlacke, Hausmüllverbrennungsasche, Basalt, Rohkalk, Aluminiumoxid, Blähtonstaub, oder Calciumhydrogenphosphat untersucht (Bild 2).

Praxisversuch

Um die praktische Anwendung des Verfahrens beurteilen zu können wurden 20 LD-Schlacken mit unterschiedlicher Qualität und aus unterschiedlichen Chargen über einen längeren Zeitraum von einem Aufbereiter entnommen und zur weiteren Untersuchung zur Verfügung gestellt.

Basierend auf den mit dem Standard-Hydratverfahren ermittelten Daten erfolgte eine Einstufung der Schlacken in Bezug auf eventuelle Raumunbeständigkeit durch MgO_{frei} in "kritisch", "potentiell kritisch" und "unkritisch".

Stufe	Zieltemperatur [°C]	Temperaturanstieg [°C/min]	Haltetemperatur [s]
Gießpfannenschlacke GPS			
1	150	-	500
2	250	120	5200
3	350	120	2200
4	950	120	700
LD-Schlacke			
1	150	-	500
2	250	120	3200
3	400	120	2200
4	950	120	700
EO-Schlacke			
1	150	-	500
2	250	120	3000
3	350	120	1600
4	450	120	400
5	850	120	500

Tabelle 2: Mess- und Methodenparameter für reale Schlackenproben

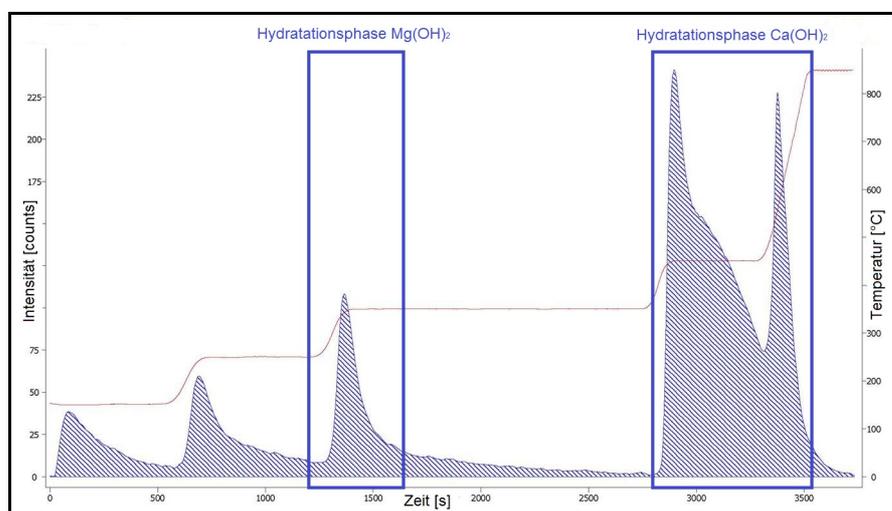


Bild 1: Standard-Hydratverfahren bei unbekanntem Proben (am Beispiel einer GPS)

	Freikalk (konduktometrisch) rel. Fehler [%]	Raumbeständigkeit Dampfversuch rel. Fehler [%]	RuA (Standard- Hydratverfahren) rel. Fehler [%]
EOS	2	≈ 20	3
GPS	2	≈ 20	5
LDS	2	≈ 15	4

Tabelle 3: Relativer Fehler verschiedener Bestimmungsverfahren

Bild 3 bis Bild 5 zeigen beispielhaft die Messdatenverläufe der Dampfversuche, aufgenommen jeweils von einer mit dem Standard-Hydratverfahren zuvor eingestuften LD-Schlacke.

Bild 6 zeigt die Gegenüberstellung der Ergebnisse aus den Volumenänderungen durch die Dampfversuche nach 168 h Bedampfung und der mit dem Hydratverfahren ermittelten MgO_{frei} -Gehalte. Es ist ein klarer

Zusammenhang zwischen der Volumenzunahme im Dampfversuch und dem mit dem Standard-Hydratverfahren ermittelten MgO_{frei} -Gehalt zu erkennen. Ist die Volumenzunahme im Dampfversuch hoch, so ist auch der MgO_{frei} -Gehalt in der Probe hoch. Ebenso lassen sich auch Trends innerhalb einer Werksschlacke bei verschiedenen Chargen erkennen. Steigende Volumenzunahmen bei verschiedenen Chargen korrelieren mit steigenden MgO_{frei} -Gehalten.

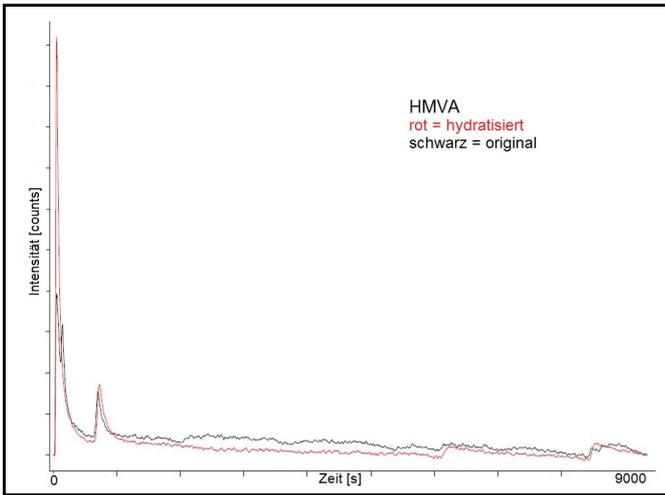


Bild 2: Messdatenverlauf für eine HMVA, gemessen mit dem Standard-Hydratverfahren

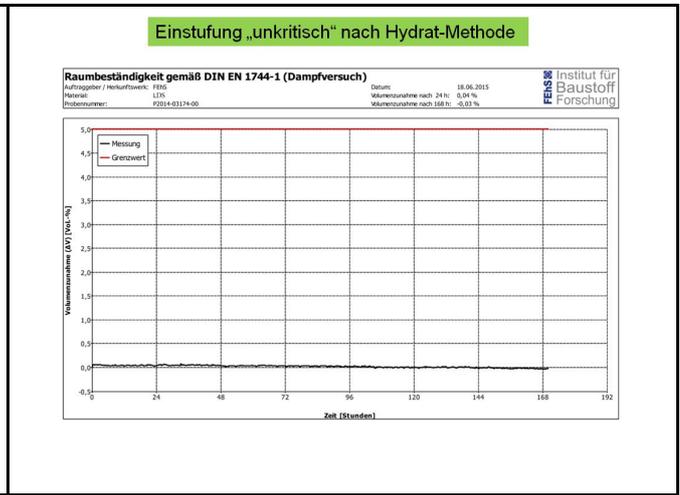


Bild 3: Verlauf der Messdaten aus dem Dampfversuch an einer als "unkritisch" eingestuften LDS

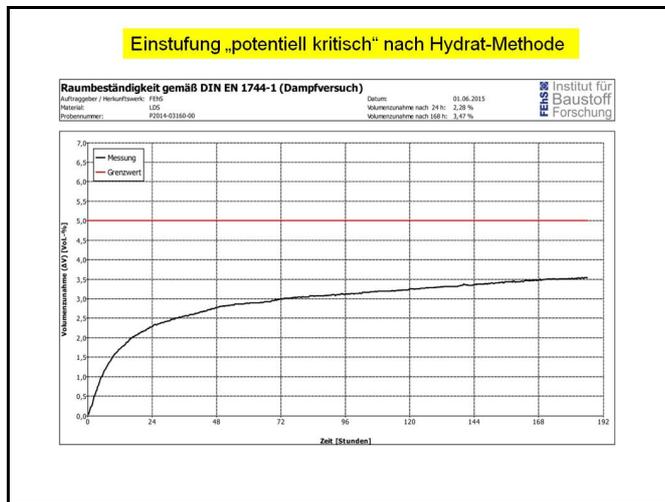


Bild 4: Verlauf der Messdaten aus dem Dampfversuch an einer als "potentiell kritisch" eingestuften LDS

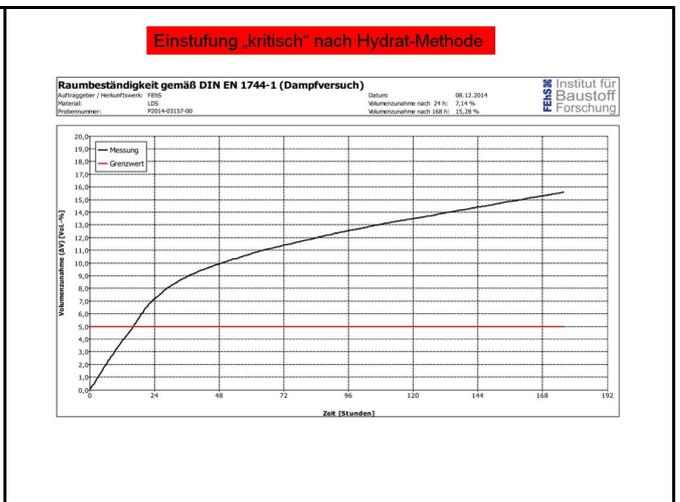


Bild 5: Verlauf der Messdaten aus dem Dampfversuch an einer als "kritisch" eingestuften LDS

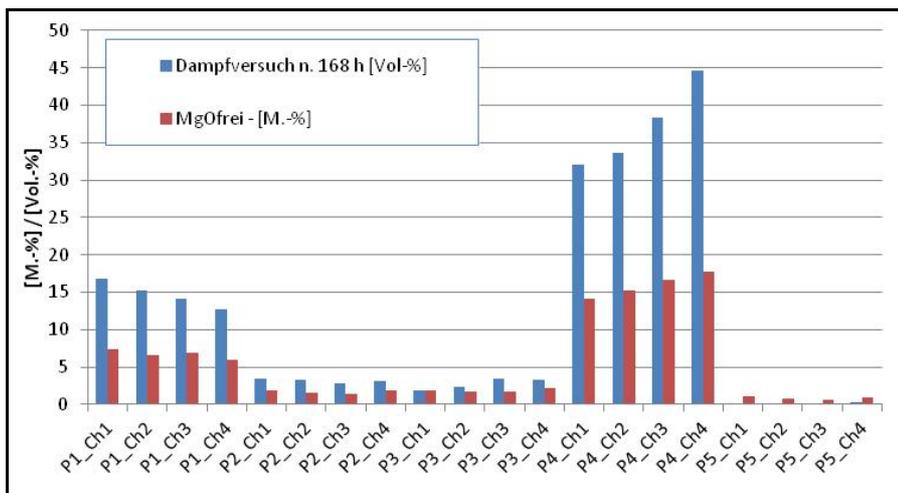


Bild 6: Gegenüberstellung Volumenzunahme Dampfversuch <-> MgO_{frei} in Werksschlacken

Es zeigte sich, dass sich die Einstufung in die jeweilige Kategorie über das neue Verfahren zu 100 % mit den phänomenologischen Ergebnissen der Dampfversuche deckt.

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass mit dem neu entwickelten Verfahren eine Möglichkeit geschaffen wurde, Bau-

stoffe und insbesondere Schlacken innerhalb kurzer Zeit auf ihre Raumbeständigkeit zu untersuchen. Eine Einstufung in eine der drei Kategorien "unkritisch", "potentiell kritisch" oder "kritisch" könnte somit bereits auf dem Betriebsgelände erfolgen. Die separierten Schlacken könnten dann gezielt den Anwendungsbereichen zugeführt werden, die dem ermittelten Raumbeständigkeitspotential angemessen sind.

Danksagung

Das hier vorgestellte IGF-Vorhaben Nr. 17669 N der Forschungsvereinigung VDEh-Gesellschaft zur Förderung der Eisenforschung mbh wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Dafür sei an dieser Stelle ausdrücklich gedankt.

Elektroofenschlacke als Basis (latent) hydraulischer Bindemittel

Dr.-Ing. A. Ehrenberg, D. Algermissen, M.Sc., Dr.-Ing. V. Feldrappe

Einleitung

Neben der Stahlerzeugung über den Hochofen- und Blasstahl-Prozess kommt dem Verfahrensweg über den Elektrolichtbogenofen weltweit immer stärkere Bedeutung zu. Bei diesem wird im Wesentlichen Stahlschrott oder Eisenschwamm unter Einsatz elektrischer Energie aufgeschmolzen. Während in Deutschland in den vergangenen Jahrzehnten die Anzahl der produzierenden Hochöfen auf 14 an 5 Standorten reduziert wurde, ist die Anzahl der Elektroofenstandorte aufgrund der guten Schrottbasis und weiterer Vorteile auf 18 gewachsen. In Deutschland beträgt der Anteil an der Rohstahlerzeugung 30 % (2014) [1]. Weltweit werden bei regional sehr großen Unterschieden zurzeit rd. 26 % des Rohstahls über diesen Verfahrensweg gewonnen. Dabei ist die Schlacke ein für den metallurgischen Prozess unabdingbares Werkzeug. Etwa 125 kg entstehen je t Elektrostahl und so wurden in den deutschen Elektrostahlwerken 2014 insgesamt ca. 1,7 Mio. t Elektroofenschlacke (EOS) erzeugt.

Bedingt durch den Herstellungsprozess ist EOS nicht nur metall- und eisenoxidhaltig (20-30 M.-% Gesamt-Fe), sondern auch sehr CaO- und SiO₂-reich. Typische EOS enthält 20 bis 30 M.-% CaO, 10 bis 15 M.-% SiO₂ und 5 bis 10 M.-% MgO. Heutzutage wird die in Schlackenbeeten kristallin erstarrte EOS als Mineralstoff im Straßen-, Erd- und Wegebau eingesetzt. Da sie im Gegensatz zu Hüttensand oder Portlandzementklinker keine (latent) hydraulische Eigenschaft aufweist, scheidet eine unmittelbare Anwendung gemahlener EOS als Bindemittelkomponente aus. Jedoch ist es wünschenswert im Zuge der stetig intensiver geführten Diskussionen einerseits in ökologischer Hinsicht bezüglich einer Erhöhung der Ressourceneffizienz und der Verminderung von z. B. CO₂-Emissionen bei der Bindemittelherstellung und andererseits in wirtschaftlicher Hinsicht bezüglich einer Erhöhung des Deckungsbeitrags der Nebenprodukte zum kostenintensiven Stahlerzeugungsprozess, dass alternative hochwertige Anwendungsbereiche auch für die EOS erschlossen werden. Aus diesem Grund untersuchte das FEhS-Institut in Kooperation mit dem Engineeringunternehmen HEEP&P GmbH sowie den Elektrostahlwerken Benteler GmbH und

Georgsmarienhütte GmbH und mit finanzieller Unterstützung der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) ein Verfahren, um EOS metallurgisch und stofflich so zu konditionieren, dass ein hochwertiges Produkt mit (latent) hydraulischer Eigenschaft entsteht. Es war dabei nicht Ziel des Projektes, perspektivisch eine eigenständige Bindemittelproduktion innerhalb der Stahlindustrie aufzunehmen, sondern vielmehr Energie einzusparen und CO₂-Emissionen zu vermeiden, da eine Entsäuerung, wie sie für Kalkstein nötig ist, entfällt und gleichzeitig diese natürliche Ressource geschont werden kann. Zudem bietet die Konvertierung der EOS den Vorteil, dass standortnahe Zement(mahl)werke ergänzend mit klinkerähnlichem Material versorgt werden könnten oder dass hüttensandähnliches Material auch an Standorten verfügbar wäre, die bisher aus geographischen Gründen nicht wirtschaftlich mit Hüttensand versorgt werden können. Ergänzend sollte der hohe Fe-Gehalt in metallischer Form zurückgewonnen werden, um ihn metallurgischen Prozessen zugänglich zu machen [2, 3].

Verwandte Entwicklungen

Die Idee, Stahlwerksschlacken so zu konvertieren, dass sie portlandzementklinkerähnliche, also hydraulische Mineralphasen aufweisen, ist bereits Jahrzehnte alt. Mit der Durchsetzung des Blasstahl-Prozesses konzentrierten sich diese Ideen natürlich zunächst auf die LD-Schlacken. An dieser Stelle sei nur auf die Arbeiten aus den 1960er-Jahren von v. Ende [4] und von Piret aus den 1980er-Jahren verwiesen [5]. In jüngerer Zeit wurde diese in Belgien entwickelte Vorgehensweise zur Klinker-

erzeugung aus LDS erneut aufgegriffen [6]. Auch Zementunternehmen widmeten sich der chemisch-mineralogischen Veränderung von LDS [7, 8]. Selbst die Umwandlung von Hochofenschlacke direkt in portlandzementklinkerähnliches Material wurde bereits vor Jahrzehnten untersucht [9]. Gemeinsam ist den vorstehend genannten Verfahren, dass keines in die betriebliche Praxis umgesetzt wurde. Über vergleichbare Arbeiten zu EOS wird nur wenig berichtet. In [10] wird die Behandlung und Wasserabkühlung von flüssiger EOS zu teils glasigem, teils kristallinem Material (überwiegend Merwinit) diskutiert. Man stellte fest, dass der Ersatz von 15 M.-% Klinker durch die behandelte EOS nicht zu einem Festigkeitsverlust führte, der Ersatz von 30 M.-% hingegen schon. Demnach erscheint das Verhältnis vom Aufwand zur Erzeugung der behandelten EOS zum zementtechnischen Nutzen eher ungünstig.

Chemische Zusammensetzung

In Tabelle 1 ist die chemische Zusammensetzung der EOS 1 wiedergegeben, mit der die unter "Schlackenmetallurgie und Klinkerbrand" beschriebenen Versuche durchgeführt wurden.

Tabelle 1 beinhaltet auch die Zusammensetzung weiterer bindemittelrelevanter Stoffe, wie z. B. Portlandzementklinker oder Hochofenschlacke (Hüttensand). Der stoffliche Nachteil der Original-EOS im Vergleich zur LDS im Hinblick auf die Erzeugung klinkerähnlichen Materials ist insbesondere in den hohen MgO- und Fe-Oxid-Gehalten und den zu niedrigen CaO- und SiO₂-Gehalten zu sehen.

	EOS 1 (Original)	Spannweite Rohmehl	Spannweite Klinker	Klinker L	Belit-Klinker	Spannweite Hüttensand
CaO	24,6	40-45	62-69	66,2	56	30-47
SiO ₂	13,0	12-16	20-23	22,1	20	33-42
Al ₂ O ₃	7,1	2-5	4-6	5,2	6	9-16
MgO	8,3	0,5-2,5	0,7-4,7	1,0	3	4-13
FeO	31,4	-	-	-	-	0,1-1,9
Fe ₂ O ₃	4,0	0,4-3,0	1,5-3,7	2,3	4	-
Fe(met.)	1,0	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	2,4	< 0,1	< 0,1	< 0,05	7,3	< 0,1
CO ₂	-	31-38	0,1	0,07	0,6	0,01-0,4

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der für die Versuche verwendeten EOS 1, des Klinkers L und verschiedener anderer bindemittelrelevanter Stoffe (in M.-%)

	EOS KS1 (reduziert)	EOS KS7 (reduziert + konditioniert)	EOS KS9-3 (reduziert + separat konditioniert)	EOS KS20 (reduziert + separat konditioniert)	EOS KS11 (reduziert + SiO ₂ - konditioniert)
Red.-Mittel	-	C	C	C	C
Korrektur	-	25	20	20	7
CaO	43,7	60,0	60,6 (frei: 7,5)	56,5 (frei: 1,5)	38,6
SiO₂	22,7	13,6	15,7	16,7	31,1
Al₂O₃	12,6	5,2	8,9	9,3	11,3
MgO	14,0	7,0	8,5	8,7	13,2
FeO	0,28	10,2	-	-	0,58
Fe₂O₃	0,18	-	3,11	3,55	-
Fe(met.)	0,67	8,8	< NWG	< NWG	< NWG
Cr₂O₃	0,19	0,72	0,08	0,10	0,17

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung reduzierter EOS 1 sowie einiger reduzierter und konditionierter EOS (in M.-%)

Schlackenmetallurgie und Klinkerbrand

Zunächst wurde angestrebt, Reduktion und Konditionierung in einem einzigen Gefäß durchzuführen. Hintergrund war, dass die thermische Energie der flüssigen EOS maximal genutzt und der Prozess "einfach" ausgelegt werden sollten. Die schlackenmetallurgischen Versuche erfolgten im Schmelzlabor des FEHS-Instituts bei 1650 °C, da dies den betrieblichen Verhältnissen entspricht. Ab etwa 1420 °C trat der Schmelzbeginn ein. Die "Klinkerkühlung" erfolgte durch Ausgießen der Schmelze auf eine indirekt mit Wasser gekühlte Metallrampe (**Bild 1**).



Bild 1: EOS-"Klinker" KS6

Als Reduktionsmittel diente bei den meisten Versuchen der Kohlenstofftiegel, in dem EOS und Zusätze aufgeschmolzen wurden. Letztere waren insbesondere Kalkträger, wie z. B. Gießpfannenschlacke. Ihr Anteil, bezogen auf die EOS, betrug 20-25 M.-% und war insbesondere dem CaO-Defizit der

EOS geschuldet. Nachteilig bei der Nutzung des Kohlenstofftiegels war, dass keine klaren Aussagen über den eigentlichen Reduktionsmittelbedarf getroffen werden konnten. Neben Kohlenstoff wurden auch weitere Reduktionsmittel untersucht, wobei diese Schmelzen in einem MgO-Tiegel stattfanden. Allerdings führte z. B. die Zugabe von 9 M.-% Sekundäraluminium nur zu einer unbefriedigenden Reduktion der EOS.

Grundsätzlich funktionierte der Versuchsansatz in den meisten Fällen, wie die chemische Analyse für die reduzierten EOS KS1 in **Tabelle 2** im Vergleich zur Analyse der Original-EOS 1 (**Tabelle 1**) zeigt. Es ist gerade im Hinblick auf eine zementtechnische Anwendung wichtig zu erwähnen, dass auch der größte Teil des in der Original-EOS befindlichen Chroms in die metallische Phase übergeleitet wurde. Der Gehalt an Cr-VI in der reduzierten EOS betrug daher maximal 0,1 mg/kg.

Bei den Versuchen ergab sich schnell, dass nach dem Reduktionsschritt die Viskosität der reduzierten flüssigen EOS so deutlich anstieg, dass das Auflösen der Korrekturstoffe und die weitere Handhabung der konditionierten Schlacke sehr erschwert wurde. Auch wurde die Reduktionswirkung beeinträchtigt, wie die Analyse der EOS KS7 zeigt (**Tabelle 2**). Ein Anheben der Schmelztemperatur auf 1700-1800 °C, wie es für die erwähnte aktuelle Entwicklung zur LDS beschrieben wird [6, 11], schied aus ökonomischen Gründen aus. Es wurde daher entschieden, die weiteren Laborversuche in zwei voneinander losgelösten Verfahrensschritten durchzuführen. Zunächst wurde die EOS reduziert. Die im Tiegel erkaltete Schlacke wurde dann vom metallischen Anteil befreit, fein zerkleinert und

mit ebenfalls feinen Korrekturstoffen durch Schlämmen versetzt. Die getrockneten Mischungen wurden anschließend nach einem konventionellen Klinkerbrennprogramm in einem Muffelofen bei 1350 °C für 1 h gesintert. Die "Klinkerkühlung" erfolgte durch die Aufgabe des gesinterten Materials in eine indirekt mit Wasser gekühlte Auffangvorrichtung. Auf diese Weise entstand z. B. EOS KS9-3 (**Tabelle 2**). Die zugehörige Röntgenbeugungsanalyse wies die Mineralphasen nach, die auch für Portlandzementklinker typisch sind, insbesondere C₃S, C₂S und C₃A. Allerdings wurden auch noch Gehalte an freiem CaO und MgO detektiert.

Aus der in **Tabelle 1** bzw. **Tabelle 2** gezeigten Zusammensetzung lässt sich ableiten, dass die Original-EOS 1 und die reduzierte EOS KS1 eine Basizität (CaO+MgO)/SiO₂ von 2,5 aufwiesen. Für Hochofenschlacken bzw. Hüttensande liegt dieser Wert in Deutschland bei 1,1 bis 1,5 (vgl. **Tabelle 1**). Die Anforderung der Zementnorm DIN EN 197-1 beträgt lediglich 1,0. Es war also naheliegend, als Alternative zu den vorstehend diskutierten Untersuchungen zur Erzeugung klinkerähnlichen Materials auch der Frage nachzugehen, ob es durch Reduktion sowie SiO₂-Konditionierung der EOS und anschließender Nassgranulation möglich ist, ein hüttensandähnliches Material zu erzeugen. Es zeigte sich, dass dies problemlos in einer Schmelze möglich war (EOS KS10 bis 13). Beispielhaft ist die chemische Zusammensetzung der EOS KS11 in **Tabelle 2** aufgeführt. Ihre Basizität lag mit 1,67 sehr hoch. Der mikroskopisch ermittelte Glasgehalt betrug 99 Vol.-% und entspricht damit den hohen Werten bei industriell erzeugten Hüttensanden.



Bild 2: EOS-"Klinker" KS9-3



Bild 3: EOS-"Hüttensand" KS11

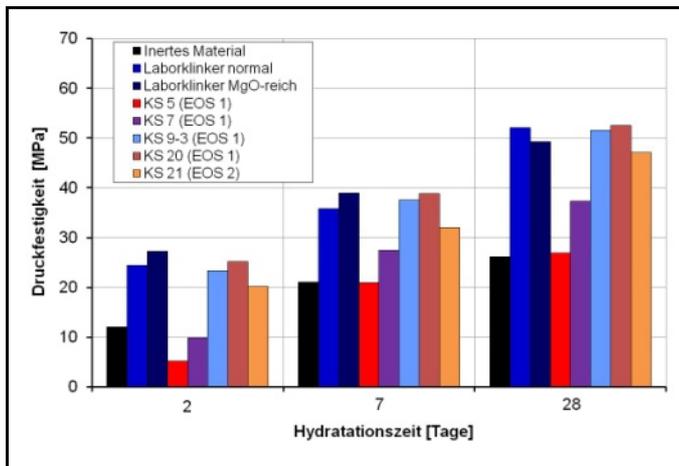


Bild 4: Festigkeitsentwicklung von Zementen mit je 50 % Inertmaterial, Referenz- oder EOS-"Klinker" und Klinker L

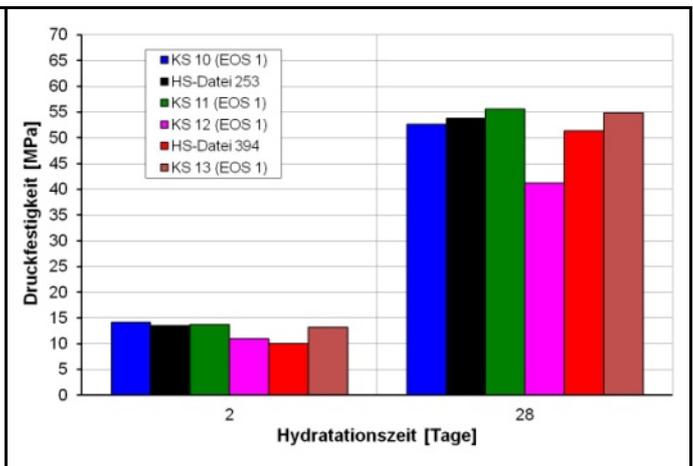


Bild 5: Festigkeitsentwicklung von Zementen mit je 50 % glasiger EOS KS10-13 oder Hüttensand und CEM I 42,5 R

Bild 2 zeigt den Klinker KS 9-3, der in zwei separaten Verfahrensschritten erzeugt worden war. Erkennbar sind die Freikalkausscheidungen. Sein Habitus unterscheidet sich natürlich herstellbedingt deutlich von dem üblicher Portlandzementklinkerpellets. Seine Mahlbarkeit, ermittelt im Zeiseltest, war mit der üblicher Klinker vergleichbar. Bild 3 zeigt die reduzierte und mit Sand modifizierte EOS KS11, die durch Laborgranulation zu hüttensandähnlichem Material abgekühlt worden war. Sie ist optisch nicht von Hüttensand zu unterscheiden.

Zementtechnische Untersuchungen

Da die Schmelz- und Konditionierungsversuche sehr aufwändig waren stand zunächst nur wenig Probenmaterial für zementtechnische Untersuchungen zur Verfügung. Für diese wurden die Proben in einer Scheibenschwingmühle auf Zementfeinheit (rd. 3800 cm²/g) zerkleinert. Die EOS-"Klinker" wurden anschließend in Mischungen mit 50 M.-% eines industriell hergestellten und auf rd. 4200 cm²/g gemahlene Klinkers L (vgl. Tab. 1) sowie mit

Anhydrit (Gesamtsulfatgehalt 3,5 M.-%) gemäß DIN EN 196-1 untersucht. Die glasigen EOS wurden, wie in der "Hüttensand-Datei" des FEhS-Instituts üblich, in Kombination mit 50 M.-% CEM I 42,5 R (ebenefalls Klinker L) untersucht.

Da die Versuche, bei denen Reduktion und Konditionierung der EOS in einem gemeinsamen Tiegel stattfanden, hinsichtlich der angestrebten mineralogischen Zusammensetzung nicht zielführend waren (z. B. waren die C₃S- oder β-C₂S-Gehalte zu gering oder der Periklas-Gehalt zu hoch), wird an dieser Stelle auf eine Diskussion der zementtechnischen Ergebnisse weitgehend verzichtet. In Bild 4 sind die Festigkeitsentwicklungen der Zemente dargestellt, bei denen 50 M.-% Klinker L mit inertem Material, Referenz- bzw. EOS-Klinkern kombiniert wurden. Bei EOS-"Klinker" KS5 war zum Beispiel kein C₃S-, sondern nur C₂S-Gehalt nachweisbar. Daher überrascht nicht, dass innerhalb der ersten 28 Tage im Vergleich zum Inertmaterial kein Festigkeitsbeitrag erkennbar ist. EOS KS7 liefert ab einem Alter von

7 Tagen einen geringen Festigkeitsbeitrag. Die Werte für EOS KS9-3 und KS20 hingegen zeigen bereits nach 2 Tagen einen signifikanten Beitrag. Er entspricht demjenigen, der für den unter gleichen Laborbedingungen gesinterten Referenz-Portlandzementklinker mit erhöhtem MgO-Gehalt erhalten wurde. EOS KS21 wurde aus der 2. im Projekt verwendeten EOS hergestellt. Man erkennt einen etwas geringeren Festigkeitsbeitrag, der auf die mit 54 M.-% sehr hohe Glasphase dieses "Klinkers" zurückzuführen ist.

Bild 5 zeigt, dass der Festigkeitsbeitrag der glasigen EOS demjenigen entspricht, den auch konventionelle Hüttensande mit vergleichbarer chemischer Zusammensetzung und Glasgehalt aufweisen (HSD 253 bzw. HSD 394). Dabei ist zu beachten, dass in der Scheibenschwingmühle nur etwas geringere Feinheiten eingestellt werden konnten (3690-3930 cm²/g), als es für Hüttensande in der 10 kg-Kugelmühle des FEhS-Instituts üblich ist (rd. 4200 cm²/g), Tabelle 3. Bei vergleichbarer Feinheit wäre also noch eine entsprechend höhere Festigkeit zu erwarten.

Untersuchungen zur Metallqualität

Nach Reduktion der EOS 1 lagen z. B. bei der EOS KS5 immerhin 28,8 M.-% des Materials in metallischer Form vor. Im Hinblick auf eine ökonomische Bewertung des Prozesses kommt daher der Metallqualität große Bedeutung zu. Die chemischen Analysen zeigen, dass z. B. die Gehalte an C, P, Mn oder Cr deutlich über den Anforderungen liegen, die an die Rohstahlqualität gestellt werden. Daher ist der ökonomische Wert des rückgewonnenen Metalls nur als begrenzt anzusehen.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse der Laborversuche sowohl zum Reduktionsprozess als auch zu den Klinkerphasen- bzw. Hüttensandbildungsprozessen verliefen aus technischer Sicht positiv. Die zementtechnische Leistungsfähigkeit der erzeugten Stoffe entspricht weitestgehend derjenigen von industriell erzeugten Klinkern bzw. Hüttensanden vergleichbarer Konstitution. Kritisch sind die relativ hohen MgO-Gehalte zu sehen, da Periklas die Raumbeständigkeit gefährden kann. Allerdings ist davon auszugehen, dass EOS-"Klinker" ohnehin nur in Kombination mit Portlandzementklinker Verwendung finden würde, der MgO-Gehalt also "verdünnt" würde.

Natürlich ist das für die Laborversuche gewählte Vorgehen zur Erzeugung von EOS-"Klinker" in dieser Form keine Option für einen betrieblichen Prozess. Aus jetziger Sicht muss man aber davon ausgehen, dass Reduktion und Konditionierung wegen des deutlichen Viskositätsanstiegs der reduzierten EOS nicht in einer Schmelze möglich sind oder, z. B. durch Temperaturerhöhung, zu sehr hohen Prozesskosten führen würden. Basis für die aktuellen Überlegungen einer technischen Umsetzung ist daher der Ansatz, die reduzierte und heiße EOS in ein weiteres Aggregat zu überführen, in dem sie mit den Konditionierungsstoffen versetzt und zu klinkerähnlichem Material gesintert wird.

Aus verfahrenstechnischer Sicht sind u. a. das Schäumen der Schlacke während des Reduktionsprozesses, ein vermutlich relativ großer Elektrodenverschleiß und die Anpassung der Reduktions-/Konditionierungszeiten an die Abstichzeiten zu berücksichtigen. Sowohl aus verfahrenstechnischer wie ökonomischer Sicht ist zu beachten, dass zur EOS-"Klinker"-Erzeugung erhebliche Mengen an Konditionierungsstoffen benötigt

werden (ca. 1/3 bezogen auf die reduzierte EOS). Eine EOS-"Hüttensand"-Erzeugung hingegen erfordert deutlich geringeren Konditionieraufwand. Aus ökonomischer Sicht kommt insbesondere dem Energiebedarf, aber auch der Metallqualität große Bedeutung zu.

C hat sich als Reduktionsmittel bewährt, wirft aber natürlich insbesondere im Zusammenhang mit dem Bedarf an elektrischer Energie (Reduktion) und thermischer Energie (Klinkerphasenbildung) Fragen hinsichtlich der CO₂-Bilanzierung des Prozesses und seiner möglichen ökologischen Vorteile gegenüber dem klassischen Klinkerbrennprozess auf.

Um eine genaue Abschätzung der Anlagen- und Betriebskosten sowie der spezifischen CO₂-Emissionen vornehmen zu können, sind Versuche im Technikumsmaßstab unabdinglich. Eine nachfolgende Implementierung im Rahmen einer Pilotanlage in einem Stahlwerk ist jedoch aus derzeitiger Sicht aus ökonomischen Gründen mittelfristig nicht zu erwarten.

Dank

Die vorgestellten Arbeiten wurden mit Mitteln der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördert. Dafür sei an dieser Stelle ausdrücklich gedankt.

Literatur

- [1] Angaben des Fachverbands Eisenhüttenschlacken, Duisburg
- [2] FEhS-Institut et al.: Konvertierung einer flüssigen Elektroofenschlacke in ein hydraulisches Bindemittel. DBU-Projekt Nr. 29689-21/2, Dezember 2013-Dezember 2015
- [3] Ehrenberg; A. et al.: Die Verwendung von Elektroofenschlacke für hochwertige Bindemittel. 19. Int. Baustofftagung ibausil, Weimar, 16.-18.09.2015, S. 363-370
- [4] v. Ende, H., Grebe, K. Jäger, W.: Die Herstellung von Zement aus Eisenhüttenschlacken. Stahl und Eisen 87 (1967) 5, S. 246-255
- [5] Piret, J., Dralants, A.: Verwertung von LD-Schlacke zur Erzeugung von Portlandzementklinker und Roheisen.

	(C+M)/S:	S _m [cm ² /g]:
EOS KS 10:	1,57	3770
HSD 253:	1,56	4410
EOS KS 11:	1,67	3690
EOS KS 12:	1,15	3870
HSD 394:	1,14	4210
EOS KS 13:	1,86	3930

Tabelle 3: Zugehörige Basizität und Feinheit

Stahl und Eisen 104 (1984) 16, S. 42-46

- [6] Ludwig, H.-M., Wulfert, H.: Aufbereitete Stahlwerksschlacke als reaktiver Zementhauptbestandteil. 18. Int. Baustofftagung ibausil, Weimar, 12.-15.09.2012
- [7] CRM et al.: A new metallurgical route for the on-line conversion of by-products into valuable mineral and metallic products with a reduction of CO₂ emissions. Fifth Framework Programme G5RD-CT-2000-00307, 2004
- [8] Fleischanderl, A. et al.: ZEWÄ - ein neues metallurgisches Verfahren zur Herstellung von Wertstoffen aus industriellen Reststoffen. Stahl und Eisen 124 (2004) 12, S. 123-131
- [9] Mußnug, G.: Im Hochofen erschmolzene portlandzementähnliche Schlacken. Mitteilungen der Forschungsanstalt des GHH-Konzerns 4 (1936) 1, S. 24-32
- [10] Muhmood, L. et al.: Cementitious and pozzolanic behavior of electric arc furnace steel slags. Cement and Concrete Research 39 (2009) 2, S. 102-109
- [11] Ludwig; H.-M., Zhang, W.: Research review of cement clinker chemistry. 14th Int. Congress on the Chemistry of Cements, Beijing, 13.-16.10.2015

Bestätigung der Kompetenz der Laboratorien durch die GAZ

Dipl.-Chem. A. Jakobs

Einleitung

Zum wiederholten Mal hat das FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e. V. mit seiner Prüfstelle bewiesen, dass es ein ordentliches Qualitätsmanagement nach den Anforderungen der DIN EN ISO/IEC 17025:2005 sowie der DIN EN ISO 9001:2008 führt. In einem Re-Audit am 18. und 19. Februar wurden die Laboratorien Betonlabor, Chemielabor, Verkehrsbaulabor und Zementlabor eingehend von einem Auditor der GAZ nach deren Kriterien im Rahmen der Technischen Compliance Level 1, Modul L1 und L2, begutachtet. Dabei beeindruckten den Auditor insbesondere die Kompetenz und das Engagement der Mitarbeiter. Er erklärte die Managementdokumentation für sehr

umfangreich und gut strukturiert. Der Umgang mit Aufzeichnungen und die Einbindung geeigneter moderner Software einer elektronischen Datenbank (LIMS) wurden positiv hervorgehoben. Damit wurde die Technische Compliance erneut bewilligt und den Laboratorien die Kompetenz ausgesprochen als Prüflabor 1. technische und anorganisch-chemische Prüfungen von Mineralstoffen für den Straßen-, Wege-, Erd- und Wasserbau, 2. technische und anorganisch-chemische Prüfungen von Beton und Gesteinskörnungen und 3. Technische und anorganisch-chemische Prüfungen von Bindemitteln und Mörteln durchzuführen.

Die Akkreditierung des FEhS-Instituts lief Mitte 2013 aus und ging in eine technische

Compliance über, denn seit 2010 gibt es nur noch eine nationale Stelle, die akkreditieren darf. Dieser Zustand stellt das FEhS-Institut nicht zufrieden. Um den hohen Standard des Managements und der Prüftätigkeiten der Laboratorien darzulegen, strebt das FEhS-Institut eine reguläre Akkreditierung bei dieser nationalen Stelle, der Deutschen Akkreditierungsstelle (DAkkS), an. Der Antrag für eine Akkreditierung ist eingereicht und die Vorbereitungen auf die bevorstehende Begutachtung laufen auf Hochtouren, denn das Audit wird noch in diesem Jahr stattfinden. Das FEhS-Institut hofft in Kürze seinen Kunden die Kompetenz als Prüflabor mit der erlangten Akkreditierung bestätigen zu können.

