

Report.

Wissenschaftsprojekte des FEhS-Instituts **2/2019**

ISSN 0948-4795 | 26. Jahrgang Nr. 2

- | | |
|-----------|--|
| 3 | Industrielle Verfestigung und Recycling von Schlämmen aus Nassentstaubungsanlagen der Eisen- und Stahlindustrie
> Dr.-Ing. P. Drissen, D. Algermissen, M. Sc.,
Dipl.-Ing. R. Abel |
| 13 | Aufkommen und Verbleib von Stäuben, Schlämmen und Walzzunder der Eisen- und Stahlindustrie
> Dr.-Ing. P. Drissen |
| 18 | Optimierung des Säurewiderstands von hüttensandreichem Beton
> C. Gerten, M. Sc., Dr.-Ing. A. Ehrenberg |
| 26 | Die Glasbildung von Hüttensand und ihr Einfluss auf die Hüttensandreaktivität
> Dr.-Ing. A. Ehrenberg, Dr. phil. N. Romero Sarcos,
D. Hart, M. Sc., Dr.-Ing. H. Bornhöft,
Prof. J. Deubener |
| 34 | 10. EUROSILAG-Konferenz fordert fairen Umgang mit Eisenhüttenschlacken
> Th. Reiche |

INDUSTRIELLE VERFESTIGUNG UND RECYCLING VON SCHLÄMMEN AUS NASSENTSTAUBUNGSANLAGEN DER EISEN- UND STAHL-INDUSTRIE

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

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

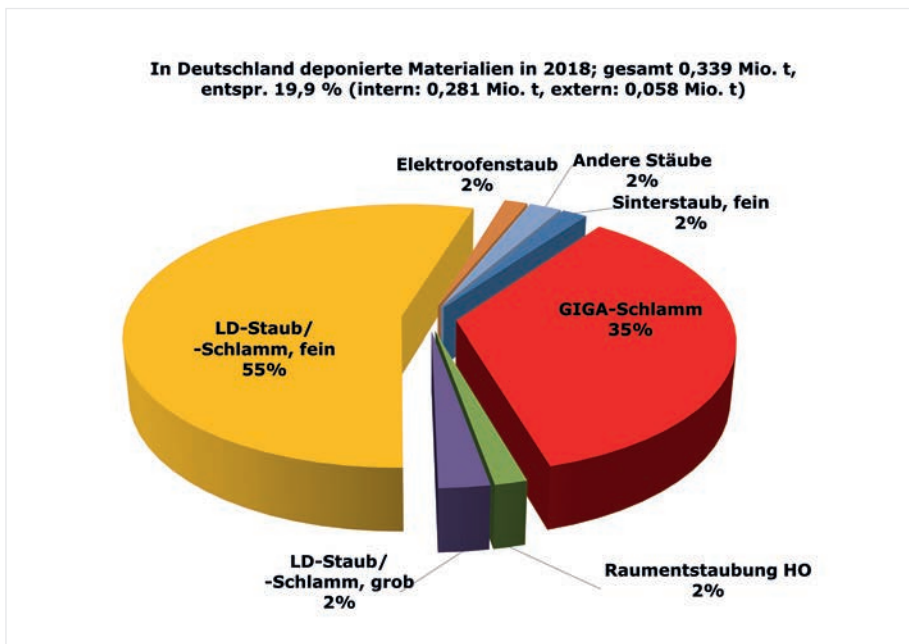


Bild 1: Deponierte Staub- und Schlamm-mengen der Eisen- und Stahl-industrie (Deutschland, 2018)

EINLEITUNG

Das Recycling von Rückständen aus der Abgasreinigung der verschiedenen Prozessstufen in den Hüttenwerken stellt einen wesentlichen Beitrag zur Ressourceneffizienz und Umweltentlastung dar. Während rund 80 % der Stäube und Schlämme der Hüttenwerke in Deutschland dem internen Recycling oder einer anderweitigen Nutzung zugeführt werden, werden nach wie vor über 300.000 t pro Jahr auf Deponien untergebracht (Bild 1).

Hier sind insbesondere die feinkörnigen LD-Stäube/-Schlämme aus der Entstaubung der LD-Konverter und die Gichtgas-Schlämme (GiGa-Schlämme) aus der Abgasreinigung der Hochöfen zu nennen, die zusammen 90 % der deponierten Stäube und Schlämme ausmachen. Ursache für die Deponierung sind der hohe Wassergehalt, der Handling und Recycling erschwert, aber auch bestimmte Inhaltsstoffe. Aus diesem Grund können lediglich Teilmengen nach geeigneter Aufbereitung in den

	GiGa-Schlamm Hüttenwerk A		GiGa-Schlamm Hüttenwerk B		LD-Staub Hüttenwerk A		LD-Schlamm Hüttenwerk B	
	Mittel- wert	SDV	Mittel- wert	SDV	Mittel- wert	SDV	Mittel- wert	SDV
Restfeuchte	42,6	12,1	39,4	17,2	9,2	3,3	10,4	6,6
Fe ges.	15,3	7,0	26,7	2,4	58,9	2,5	47,7	18,2
SiO ₂	11,7	7,4	7,1	1,9	1,3	0,2	3,6	0,6
Al ₂ O ₃	3,0	1,4	2,6	0,1	0,3	0,1	0,7	
C ges.	27,2	9,2	27,6	1,4	1,1	0,5	0,8	0,7
C anorg.	11,7	3,5	5,6	1,8	1,0	0,3	0,8	0,7
C elementar	16,4	3,2	14,8	12,1	0,2	0,3	< 0,1	
C organisch	8,9	10,5	12,5	12,0	0,3		n.b.	
CaO	5,2	1,8	7,4	2,6	6,23	0,25	14,8	10,4
MgO	1,4	0,9	1,14	0,27	0,80	0,23	7,66	13,63
K ₂ O	1,2	1,0	0,2	0,05	0,35	0,20	0,05	0,04
Na ₂ O	0,63	0,33	0,15	0,07	0,43	0,15	0,05	0,02
S ges.	1,4	0,8	1,2	0,1	0,3	0,1	0,5	0,9
Zn	4,1	2,4	2,9	0,7	1,2	0,2	0,5	0,6

Tabelle 1: Zusammensetzung von Schlämmen und Stäuben in M.-%

verschiedenen Prozessstufen der Hüttenwerke recycelt oder müssen in speziell dafür ausgelegten Aggregaten verarbeitet werden. Mit der Deponierung von LD- und Gichtgas-Schlämmen gehen sowohl knapper Deponieraum als auch überschlägig jährlich ca. 110.000 t Fe und 30.000 t Kohlenstoff für die Stahlindustrie verloren. Tabelle 1 zeigt beispielhaft einige Zusammensetzungen von Schlämmen und Stäuben.

Dies war Anlass, die Aufbereitung von LD- und Gichtgas-Schlämmen zu zementgebundenen Agglomeratsteinen zu untersuchen, um ein besseres Handling und Dosieren zu ermöglichen und somit die Voraussetzungen für ein besseres Recycling dieser Schlämme in den Hüttenwerken zu schaffen. Im Rahmen eines von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) geförderten Vorhabens

wurden gemeinsam mit der Fa. Volmer Betonwerk GmbH & Co. KG, Duisburg, umfangreiche Laboruntersuchungen durchgeführt, mit denen wesentliche Hemmnisse bei der Agglomeration der Schlämme erkannt und Lösungen entwickelt wurden [1, 2]. In dem ebenfalls von der DBU geförderten Nachfolgevorhaben wurde dann der Schwerpunkt auf die industrielle Umsetzung der Ergebnisse gesetzt [3]. Ziel war es, mittels Steinpressen Agglomeratsteine mit einer für das interne Recycling in den Hüttenwerken ausreichend hohen Druck- und Sturzfestigkeit zu erzeugen.

VERFAHRENSTECHNISCHE BESONDERHEITEN

Einfluss von Zink

Laboruntersuchungen hatten gezeigt, dass eine Verfestigung von LD-Schlämmen mit 10 % Portlandzement möglich ist und eine

Frühfestigkeit > 5 MPa erzielt wird. Dabei erwies sich ein Zusatz von Stützkorn in Form von Walzzunder als vorteilhaft [1]. Die analoge Herstellung von Agglomeratsteinen aus Gichtgas-Schlamm war jedoch nicht möglich. Verantwortlich hierfür sind u. a. höhere Zinkgehalte, die sich hemmend auf die Entwicklung der erwünschten Frühfestigkeit auswirken, sofern nicht spezielle Zemente, wie Sulfo-Aluminat-Zement, genutzt werden [1, 4]. Bei der Verwendung von Calcium-Sulfo-Aluminat-Zement bzw. durch Kombinationen aus Portlandzement und Calcium-Sulfo-Aluminat-Zement ließen sich die angestrebten Festigkeiten erzielen. Unter Berücksichtigung der Wirtschaftlichkeit wurde für eine industrielle Anwendung jedoch ein Verzicht auf den Einsatz dieser Spezialzemente angestrebt.

Höhere Zinkgehalte können sich nicht nur hemmend auf die Entwicklung der erwünschten Frühfestigkeit auswirken [4], sie können auch einen limitierenden Faktor für das Recycling der Stäube und Schlämme in den metallurgischen Prozess darstellen.

In einigen Hochofenwerken wird die Hydrozyklon-Technologie zur Trennung des Gichtschlammes in eine Zn-arme und Zn-reiche Fraktion eingesetzt. Der Hydrozyklon ermöglicht eine gezielte Trennung in eine Grobfraktion mit einem geringeren Zn-Gehalt und eine Feinfraktion mit einem höheren Zn-Gehalt [5, 6]. Bei diesem Verfahren stehen dem Vorteil einer Verringerung des Zinkgehalts der Platzbedarf, hohe Investitions- und Betriebskosten und der hohe Wassergehalt der Trennfraktionen gegenüber.

Eine weitere Option ist der Ciroval-Prozess, ein zweistufiges hydrometallurgisches Verfahren zur Entfernung von Zink und Blei aus feinkörnigen Materialien [7]. Im ersten Schritt wird eine selektive Auslaugung von Zink und Blei bei oxidierenden Bedingungen unter Zusatz von Salzsäure vorgenommen. Im zweiten Schritt wird die gefilterte Lösung aus dem ersten Schritt neutralisiert und Zink, Blei und teilweise Eisen in Form von Hydroxiden ausgefällt. Mit dem Verfahren sollen Endgehalte an Zink $< 0,3 \%$ und Blei $< 0,1 \%$ erreicht werden können. Aufgrund des Platzbedarfs, der benötigten Hilfsstoffe, der entstehenden Reststoffe und des sehr feuchten Produkts sowie der Investitions- und Betriebskosten wurde dieser Ansatz im Rahmen des Projekts nicht weiterverfolgt.

Eine Reduzierung des Zinkgehalts, insbesondere der Agglomeratsteine mit Gichtgas-Schlamm, konnte somit nur durch die Zumischung weiterer Einsatzstoffe und den als Bindemittel verwendeten Zement erzielt werden. Hierdurch wird zwar der Anteil des Schlammes je Tonne Agglomeratstein verringert. Gleichzeitig wird aber erreicht, dass ein bislang überwiegend deponiertes Material recyclingfähig wird.

Wassergehalt

In Hinblick auf die betriebliche Herstellung von zementgebundenen Agglomeratsteinen aus LD- und Gichtgas-Schlamm auf Steinpressen ist insbesondere deren schlammartige Konsistenz von entscheidender Bedeutung. Die schlammartige Konsistenz ist in der extremen Feinheit von $< 100 \mu\text{m}$ und den hohen, stark schwankenden Wassergehalten von 30 bis 60 % begründet [1]. Erschwerend kommt hinzu, dass die Wasserverteilung innerhalb des Kornbands der Schlämme deutliche Unterschiede aufweist [1, 2]. Auch nach Schwerkraftentwässerung und Ablagerung unter Dach konnten die Restfeuchten nur selten und nur bei mehrmonatiger Lagerung auf unter 30 % gesenkt werden, wobei häufig wesentliche Anteile des physikalisch gebundenen Wassers in Verklumpungen enthalten waren. Dieses Wasser wird durch verfahrensbedingte Vibrationsvorgänge freigesetzt und führt dazu, dass Mischungen mit augenscheinlich geeigneter Feuchte rasch wieder eine schlammige Konsistenz annehmen. Bei der maschinellen Verarbeitung der Mischung zu Agglomeratsteinen treten dann Probleme wie eine unzureichende Befüllung

der Formen, das Verkleben der Mischungen im Mischer oder im Vorratsbehälter sowie an Formen und Stempeln der Steinpresse auf. Insbesondere Letzteres bewirkt Rissbildungen im Inneren und an den Oberflächen der Agglomeratsteine und hat eine schlechtere Festigkeit der Agglomeratsteine zur Folge. Darüber hinaus erfordern die stärkeren Adhäsionskräfte zwischen Form und Presskörper höhere Ausdrückkräfte, wodurch die Hydraulik und der Stahlbau der Steinpresse übermäßig belastet werden. Dies führt zu einem höheren Verschleiß, zu zusätzlichen Reinigungs- und Instandhaltungsarbeiten und damit zu Stillständen und zu erhöhten Reparaturkosten. Andererseits führt ein zu niedriger Wassergehalt zu einer unvollständigen Abbindung des zugesetzten Zements und die angestrebte Festigkeit der Agglomeratsteine wird nicht erreicht.

Bei der Herstellung von Agglomeratsteinen durch Mischen und Verpressen von unterschiedlichen Komponenten wie Schlamm, Stäuben, Additiven und Bindemitteln muss die Feuchtigkeit der Einzelkomponenten daher so eingestellt werden, dass der Wasserhaushalt eine Zugabe von Wasser im Mischer erfordert. Erst dann ist gewährleistet, dass die Gesamtfeuchte der fertigen Mischung sowohl hinsichtlich einer für die Fertigung geeigneten Konsistenz als auch für die Zementbindung optimiert werden kann.

Um Schlämme aus den Nassentstaubungsanlagen maschinell so zu verfestigen, dass ein Recycling im metallurgischen Prozess möglich wird, mussten daher unter praktischen und wirtschaftlichen

Aspekten eine Reihe von Aufgaben gelöst werden, die nachfolgend beschrieben sind.

ENTWICKLUNG EINES TROCKNUNGSVERFAHRENS FÜR DIE SCHLÄMME

Schlämme aus den Nassentstauungsanlagen der Hüttenwerke werden teilweise in Filterkammerpressen entwässert, die aber erfahrungsgemäß lediglich Restfeuchten um 30 % erzielen. Der angestrebte Zielwert für eine Feuchtigkeit < 8 % wird damit nicht erreicht. Die sichere Einstellung eines derart niedrigen Zielwertes ist nur mittels Trocknung im Drehrohrofen möglich, was jedoch mit hohen Energiekosten und zusätzlichem Arbeits- und Logistikaufwand verbunden ist.

Da die Trocknung von Schlämmen in einem Drehrohrofen aus wirtschaftlichen und ökologischen Gründen für die großtechnische Erzeugung von Agglomeratsteinen nicht in Betracht kam, wurde zur notwendigen Vortrocknung insbesondere der Gichtschlämme eine Vermischung mit trockenen, eisenhaltigen Filterstäuben der Oxygenstahlherstellung erprobt. Hierzu wurden ausgelagerter Gichtgas-Schlamm und LD-Staub mit einem Radlader intensiv vermischt und unter Dach gelagert. Neben der sich rechnerisch ergebenden geringeren Mischfeuchte wird eine weitere Trocknung der Mischung durch die Oxidationswärme des metallurgischen Staubes erzielt. Temperaturmessungen im Haufwerk zeigten einen deutlichen Temperaturanstieg, der eine weitere Verringerung des Wassergehalts in den Mischungen begünstigt. Die abgetrockneten Mischungen wiesen augenschein-

lich eine gute Homogenität und Konsistenz hinsichtlich ihrer weiteren Verarbeitung auf. Diese Verfahrenstechnik wurde daher als Grundlage für die weiteren Arbeiten beibehalten.

ANLAGENTECHNIK UND PROZESSOPTIMIERUNG DER AGGLOMERATSTEIN-HERSTELLUNG

Bei der technischen Erzeugung von Agglomeratsteinen aus Schlämmen, Zement und weiteren Einsatzstoffen wird das zu verpressende Material in Planeten-Gegenstrom-Mischern homogenisiert und aus einem Vorratsbehälter in Formen gefüllt, auf der Steinpresse hydraulisch verdichtet und mit Stempeln auf ein Belegbrett ausgedrückt.

Wie bereits erwähnt sind bei der Erzeugung von Agglomeratsteinen aus Mischungen mit höheren Anteilen an Gichtgas- und LD-Schlämmen der Wasserhaushalt, das Mischverhalten hinsichtlich der erzielbaren Homogenität und die Maschinengängigkeit der Mischungen kritisch. Bei der Fertigung können daher eine Reihe von Komplikationen auftreten, die sich negativ auf die Produktivität und die Qualität der Agglomeratsteine auswirken.

So kann beispielsweise die ungleiche Wasserverteilung innerhalb des Kornbands beim Mischvorgang im Vorratsbehälter der Steinpresse zu Problemen führen. Die Übertragung der Vibrationen während des Verdichtungs Vorgangs der Presse auf den Vorratsbehälter führt zu einem Energieeintrag auf den Schlamm und damit zur teilweisen Freisetzung des Wassers. Dies hat zur Folge, dass sich der

Schlamm im Vorratsbehälter verdichtet und sich das frei gewordene Wasser auf der Oberfläche absetzt. Als Folge rutscht das Material nicht mehr gleichmäßig und die Formen werden ungleich befüllt und damit unterschiedlich verdichtet.

Eine Änderung der Geometrie des Vorratsbehälters, verbunden mit einer Verringerung der Konizität zur Reduzierung des auf dem Material lastenden Drucks, als auch eine Entkopplung des Vorratsbehälters von der Steinpresse zur Vermeidung der Schwingungsübertragung wurden aufgrund der baulichen Schwierigkeiten und des hohen Investitionsaufwandes verworfen. Allerdings konnten im Rahmen dieses Projekts geeignete Rezepturen für Mischungen mit Gichtgas- und LD-Schlamm erarbeitet und erfolgreich erprobt werden, die die Unzulänglichkeiten der Mischungsverdichtung in Vorratsbehältern im Vorfeld deutlich verminderten.

Weiterhin führen verbliebene Inhomogenitäten in der Mischung, wie makroskopische Schlammklumpen, bei dem Vorfahren des Füllwagens der Formen zu einer zusätzlichen Pelletierung des Mischgutes. Daraus resultiert eine nicht vollständige Befüllung, besonders der vorderen Einzelformen, mit den Problemen unterschiedlicher Dichten und Festigkeiten der verpressten Agglomeratsteine.

Neben dem Problem des unterschiedlichen Füllgrades, der auch zu unterschiedlichen Steinhöhen führt, sind die unterschiedlichen Höhen der Belegbretter aus Holz, auf denen die Agglomeratsteine



Bild 2: Agglomeratsteine aus LD-Schlamm nach dem Entformen

ausgedrückt werden, problematisch. Die Belegbretter unterliegen einem natürlichen Verschleiß. Durch witterungsbedingte Dehn- und Schrumpfprozesse im Holz kommt es zusätzlich zu Höhendifferenzen von bis zu 1 cm von Brett zu Brett, die die einzelnen Höhenunterschiede bei den Agglomeratsteinen noch einmal verstärken.

Es war daher ein weiteres Ziel, den Befüllvorgang mit der anschließenden Verpressung unter Beachtung der unterschiedlichen Belegbretthöhe zu optimieren. Hierfür wurde eine neue Steuerung in Betrieb genommen, mit der verschiedene Prozessparameter, wie Anzahl der Vibratoren, Startpunkt und Dauer der Vorvibrationen, die Ansteuerung der Rüttelplatten und die Höhe der Belegbretter erfasst bzw. während der Produktion frei wählbar angesteuert werden können. Damit kann direkt auf Veränderungen der Rohstoffmischung und variierende Wassergehalte der

Rohstoffe, hervorgerufen durch unterschiedliche Witterungseinflüsse, reagiert werden.

Die Funktionen der neuen Steuerung haben dazu beigetragen, den Produktionsprozess zu optimieren und damit die Qualität der erzeugten Agglomeratsteine aus Gichtgas- und LD-Schlamm hinsichtlich einer Vergleichmäßigung der physikalischen Eigenschaften zu verbessern. Besonders durch die variable Taktung der Vorvibrationen wird der Befüllgrad aller Einzelformen vergleichmäßigt. Die gezielte Steuerung des Rüttelvorgangs optimiert die Verdichtung während des Pressvorgangs. Durch die Einbindung der Höhenmessung des Belegbrettes werden Unterschiede in der Steinhöhe weitgehend vermieden.

Bei der Erzeugung von Agglomeratsteinen mit höheren Anteilen an Gichtgas- und LD-Schlamm kann es aufgrund der Feinkörnigkeit und der Inhomogenitäten, ins-

besondere im Wassergehalt und der Wasserverteilung, zu außergewöhnlich hohen Adhäsionskräften zwischen Befüllmaterial und Seitenwand der Formen kommen. Beim Ausdrücken der Formen erzeugt dies eine kurze Druckspitze im Hydrauliksystem und durch das plötzliche Lösen der Formkörper aus den Formen eine Schlagbelastung in der Rahmen- bzw. Trägerstruktur der Pressen. Um diese Belastungsspitzen zu vermeiden, wurde der Öffnungswinkel der Formen nach unten hin vergrößert. In Versuchsserien wurde dieser Öffnungswinkel optimiert, da bei zu großem Öffnungswinkel keine homogene Verdichtung, insbesondere im Randbereich der Agglomeratssteine, erzielt wird.

Durch die Optimierungsmaßnahmen ist es gelungen, die insgesamt schwer zu verarbeitenden Gichtgas- und LD-Schlämme mit den bestehenden Anlagen weitestgehend ohne Komplikationen zu formstabilen Agglomeratsteinen zu verarbeiten (Bild 2).

Neuere Mischertypen, die sich gegenüber den hier verwendeten Pflanzen-Gegenstrom-Mischern durch einen höheren Energieeintrag und damit eine bessere Homogenisierung auch kritischer Mischungen auszeichnen, sollten einige der vorstehend genannten Schwierigkeiten kompensieren können. Im Rahmen des Projekts wurde daher ein solcher Intensivmischer angemietet und vergleichende Untersuchungen zur bestehenden Technik wurden durchgeführt. Der Intensivmischer wies in Kampagnen mit verschiedenen hier entwickelten Rezepturen gegenüber der verfügbaren, optimierten Anlagentechnik Vor-

teile hinsichtlich einer rascheren Homogenisierung auf. Die gestellten Zielkriterien, insbesondere die angestrebte Festigkeit der Agglomeratsteine, konnten aber nicht sicher eingestellt werden und rechtfertigten nicht die mit einer Umstellung verbundenen hohen Investitionskosten.

ENTWICKLUNG VON REZEPTUREN FÜR AGGLOMERATSTEINE

Bei der Entwicklung von Rezepturen für Agglomeratsteine aus Gichtgas- und LD-Schlamm standen die Zielkriterien Formstabilität nach dem Pressvorgang sowie ausreichende Druck- und Sturzfestigkeit im Vordergrund, um feste und damit handhabbare Agglomeratsteine für das Recycling im Hüttenwerk zu erzeugen.

Bereits die im Vorgängerprojekt [1, 2] erzielten Ergebnisse zeigten, dass für Agglomeratsteine aus LD-Schlamm bzw. Gichtschlamm unterschiedliche Rezepturen entwickelt werden müssen, da sie sich grundlegend hinsichtlich Zinkgehalt, Korngrößenverteilung, Kornform, Kohlenstoffgehalt, Feuchte und Neigung zur Verklumpung voneinander unterscheiden.

REZEPTURENTWICKLUNG FÜR AGGLOMERATSTEINE AUS LD-SCHLÄMMEN

Entsprechend den bereits früher gemachten Laborerfahrungen mit LD-Schlamm [1] erwies sich die großtechnische Fertigung von Agglomeratsteinen als vergleichsweise unproblematisch (Bild 2).

Großtechnisch wurden zunächst Mischungen aus 70 % LD-Schlamm, 20 % Walzzunder und 10 % Portlandzement verarbeitet. Aufgrund der erzielten sehr guten Druckfestigkeiten von > 8 MPa nach drei Tagen Lagerung wurden die Anteile an Walzzunder und Portlandzement zu Gunsten des Anteils an LD-Schlamm weiter reduziert. Eine Mischung aus 82 % LD-Schlamm, 11 % Walzzunder und 7 % Portlandzement wies nach drei Tagen Druckfestigkeiten > 6 MPa auf, die für Transport- und Bunkerfähigkeit als ausreichend angesehen werden können. Auch die Sturzfestigkeit aus drei Metern Höhe wies Absplitterungen unter 10 % < 10 mm und unter 1 % < 1 mm auf. Eine weitere Absenkung des Zementgehalts auf 5 % führte jedoch zu einem deutlichen Einbruch der Festigkeit, da diese Menge offensichtlich nicht für eine vollständige Umhüllung der einzelnen Körner des feinkörnigen LD-Schlammes ausreicht.

Da die Agglomeratsteine mit LD-Schlamm im Konverter als Kühlschrottersatz auf die Schlacke aufgegeben werden sollten und somit allenfalls einer minimalen Druckbelastung ausgesetzt werden, wurde auf eine Prüfung der Heißdruckfestigkeit und des Reduktionsverhaltens, wie beim Einsatz von Agglomeratsteinen im Schachtofen oder Hochofen, verzichtet.

REZEPTURENTWICKLUNG FÜR AGGLOMERATSTEINE AUS GICHTGAS-SCHLÄMMEN

Die Entwicklung einer optimalen Rezeptur für die betriebliche Herstellung von Agglomeratsteinen aus Gichtgas-Schlamm war deutlich problematischer als die für Agglomeratsteine aus LD-Schlamm. Die Gründe dafür liegen im Vergleich zu LD-Schlamm einerseits im höheren Zinkgehalt (siehe Tabelle 1), der sich negativ auf die Festigkeitsentwicklung der Agglomeratsteine auswirkt, und andererseits im höheren Feuchtigkeitsgehalt der Gichtgas-Schlamm. Während die Feuchte der Gichtgas-Schlamm nach Auslagerung ca. 40 bis 50 % betrug, lag die der LD-Schlamm bei lediglich 10–15 %. Eine gezielte Absenkung des Zinkgehalts war im Rahmen des Projekts nicht realisierbar. Zur Verbesserung des Wasserhaushalts wurde auf die weiter oben beschriebene Mischung aus Gichtgas-Schlamm und LD-Staub im Verhältnis 1 : 1 im Trockenen als Grundmischung zurückgegriffen.

Basierend auf dieser Grundmischung wurden insgesamt 34 verschiedene Rezepturen mit unterschiedlichen Portlandzementen und -gehalten sowie verschiedenen Arten und Mengen an Zusätzen in Versuchsserien (Tabelle 2) mit jeweils 25 t Agglomeratsteine betrieblich erprobt. Ausschlaggebend für die Weiterentwicklung der Rezepturen war das Erreichen bzw. Verfehlen der oben genannten Zielkriterien.

In allen Versuchsserien konnten auf der Steinpresse stets ohne Komplikationen formstabile Agglomeratsteine hergestellt werden.

Agglomeratsteine aus der Grundmischung mit verschiedenen Portlandzementqualitäten (Serie 1) erzielten zumeist nur geringe Druckfestigkeiten, die im Bereich der Anspruchsschwelle der Presse lagen. Bei längerer Lagerung war jedoch ein leichter Anstieg der Druckfestigkeiten zu verzeichnen. Die Sturzfestigkeit war gering.

Serie:	Rezepturen:	Zusatz:	Bemerkungen:
1	7	ohne	formstabil, geringe Druck-/Sturzfestigkeit
2	7	Walzzunder, Agglomeratsteinbruch, LD-Staub	formstabil, geringe Druck-/Sturzfestigkeit
3	8	RE-Entschwefelungsschlacke, Zusatzmittel, Flugasche	formstabil, geringe Druck-/Sturzfestigkeit
4	2	RE-Entschwefelungsschlacke, Mikro-Silica	formstabil, höhere, aber noch zu geringe Druckfestigkeit
5	6	Flugasche oder Mikro-Silica	formstabil, 4 MPa Druckfestigkeit, relativ gute Sturzfestigkeit
6	2	Flugasche plus Mikro-Silica	formstabil, 4 MPa Druckfestigkeit, relativ gute Sturzfestigkeit
7	2	Schmelzkammergranulat	formstabil, 4 MPa Druckfestigkeit, gute Sturzfestigkeit

Tabelle 2: Versuchsserien zur Herstellung von Agglomeratsteinen aus einer Grundmischung mit Gichtgas-Schlamm

In den nachfolgenden Serien wurden unterschiedliche Zusätze erprobt, um rasch die angestrebte Druckfestigkeit und damit einen schnelleren Umschlag der Agglomeratsteine zu erzielen. Die Auswahl der Zusätze erfolgte anhand ihrer mengenmäßigen und lokalen Verfügbarkeit. Erprobt wurden Walzzunder, Agglomeratsteinbruch und Roheisen(RE)-Entschwefelungsschlacke, die im Wesentlichen als Stützkorn wirken, handelsübliche Zusatzmittel zur Verbesserung der Verdichtbarkeit und auch die Sieblinie verändernde Materialien, wie Flugasche, Mikro-Silica und Feinanteile aus der Aufbereitung von Schmelzkammergranulat zu Strahlmittel.

Agglomeratsteine der Serien 2 bis 4, die im Wesentlichen auf dem Einsatz von Stützkorn basierten, wiesen nach drei Tagen Lagerung noch deutlich geringere Druckfestigkeiten als die angestrebten 5 MPa auf. Mit Flugasche bzw. Mikro-Silica (Serie 5 und 6) konnte bereits eine deutliche Verbesserung der Druckfestigkeit eingestellt werden. Auch die Sturzfestigkeit wurde verbessert, lag jedoch bei einer Fallhöhe von drei Metern noch nahe, vereinzelt auch über den angestrebten Zielkriterien einer Absplitterung unter 10 % < 10 mm und unter 1 % < 1 mm.

Die in Serie 7 unter Verwendung von 65 bzw. 75 % der Grundmischung aus Gichtgas-Schlamm und LD-Staub, 20 bzw. 10 % Schmelzkammergranulat und 15 % Portlandzement hergestellten Agglomeratstei-

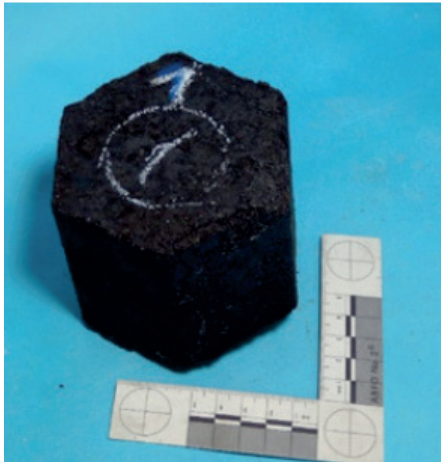
ne wiesen nach drei Tagen Lagerung ähnliche Druckfestigkeiten auf wie solche unter Verwendung von Flugasche oder Mikro-Silica. Bei sieben Tagen Lagerung ergaben sich jedoch stets Druckfestigkeiten ≥ 4 MPa. Eine deutliche Verbesserung gegenüber allen anderen Versuchsreihen wurde jedoch frühzeitig bei der Sturzfestigkeit erzielt. Hier wurden Absplitterungen < 10 mm von nur 0,15 bis 2,9 % und < 1 mm von 0,15 bis 1,3 % ermittelt und somit eine gute Umschlagbarkeit sichergestellt.

Die geringen Absplitterungen sind wesentlich für das interne Recycling, da höhere Feinanteile die Durchgasung im Hochofen oder Schachtofen behindern könnten. Um das Verhalten bei einem derartigen Einsatz zu prüfen, wurden für Agglomeratsteine dieser Versuchsserien auch die Heißdruckfestigkeit und das Reduktionsverhalten im modifizierten RuL-Test (Reduction under Load) geprüft.

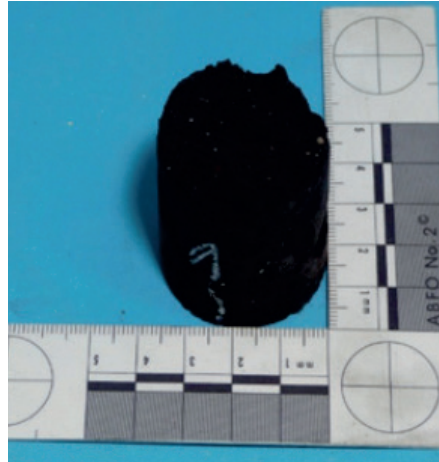
Für die Prüfung der Heißdruckfestigkeit mussten aus den Agglomeratsteinen (Bild 3, links) zylindrische Probekörper mit einem Durchmesser von 30 mm herausgebohrt werden.

Bei dieser Bearbeitung, die eigentlich für Feuerfeststeine mit deutlich höheren Festigkeiten ausgelegt ist, wurde das Gefüge der Agglomeratsteine teilweise deutlich geschädigt (Bild 3, Mitte) und folglich lediglich Heißdruckfestigkeiten um 1 MPa bei 800° C ermittelt.

Agglomeratstein



Probekörper



Probekörper nach Versuch

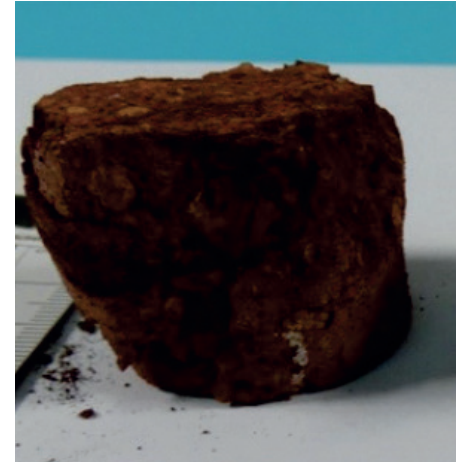


Bild 3: Bestimmung der Heißdruckfestigkeit an Agglomeratsteinen, Serie 7

Die Agglomeratsteine nach dem Heißdruckversuch (Bild 3, rechts) zeigen jedoch keinen mehl- oder grusartigen Zerfall, wie es bei dieser geringen Druckfestigkeit zu erwarten wäre. Vielmehr bleibt ein hinreichend formstabiler „Reststein“ bestehen, dessen Größe durchaus der anderer Einsatzstoffe im Hochofen oder Schachtofen entspricht.

Der RuL-Test simuliert das Erweichungsverhalten von eisenoxid- und kohlenstoffhaltigen Materialien im Hochofen bzw. Schachtofen unter hohen Temperaturen und Druck der Möllersäule. Dadurch soll sichergestellt werden, dass die Einsatzstoffe die Durchgasung der Möllersäule nicht durch vorzeitige Erweichung negativ beeinflussen. Für den RuL-Test wird die Probe in einem Ofen unter Last aufgeheizt und definierten Reduktionsbedingungen (Reduktionsgas aus CO, H₂, N₂) ausgesetzt, wobei die Gewichts- und Höhenabnahme der Probe ermittelt werden. Je formstabiler der Probekörper, desto geeigneter ist das Material für den Einsatz im Hochofen.

Der RuL-Test wurde im Labor eines Hüttenwerks mit einem Agglomeratstein der Serie 7 durchgeführt. Er zeigte bei Versuchsende eine relative Gewichtsabnahme von 40 % und eine Höhenabnahme von 30 % (Bild 4) und entsprach den erfahrungsbasierten Anforderungen.

Auch die Steinstruktur blieb vollständig erhalten, Risse und Inhomogenitäten traten nur vereinzelt auf. Plötzliche, diskontinuierliche Höhenänderungen wurden in der Aufheizphase nicht beobachtet. Damit wies

der Agglomeratstein ein ausreichend positives Erweichungsverhalten auf und wurde als geeignet für einen Einsatz, beispielsweise im Schachtofen, eingestuft.

WIEDEREINSETZEN DER AGGLOMERATSTEINE IM HÜTTENWERK

Mit erfolgreicher Entwicklung einer Rezeptur für die großtechnische Fertigung von Agglomeratsteinen aus LD-Schlamm wurden größere Mengen dieser Steine erzeugt und an ein Hüttenwerk als Kühlschrottersatz für den Konverter geliefert. Seitens des Hüttenwerks wurden keine Angaben zum Einfluss der chargierten Agglomeratsteine auf die metallurgischen Abläufe und zur Kühlleistung gemacht. Da das Hüttenwerk diese Agglomeratsteine wiederholt geordert und eingesetzt hat und keine Reklamationen erfolgten, ist davon auszugehen, dass der Wiedereinsatz weitgehend problemlos abläuft und keine metallurgischen Probleme auftreten.

Es ist daher festzustellen, dass die Erzeugung von Agglomeratsteinen aus LD-Schlamm großtechnisch beherrschbar und der Einsatz im Konverter als Kühlschrottersatz technisch und metallurgisch durchführbar ist.

Da die Agglomeratsteine mit Gichtgas-Schlammern der Serie 7 für Transport und Umschlag ausreichende Druck- und Sturzfestigkeiten aufwiesen und sowohl die Heißdruckfestigkeit als auch der RuL-Test positive Ergebnisse zeigten, wurden in Absprache mit einem Hüttenwerk 800 t Agglomeratsteine nach dieser Rezeptur erzeugt und im Schachtofen des Hüttenwerks

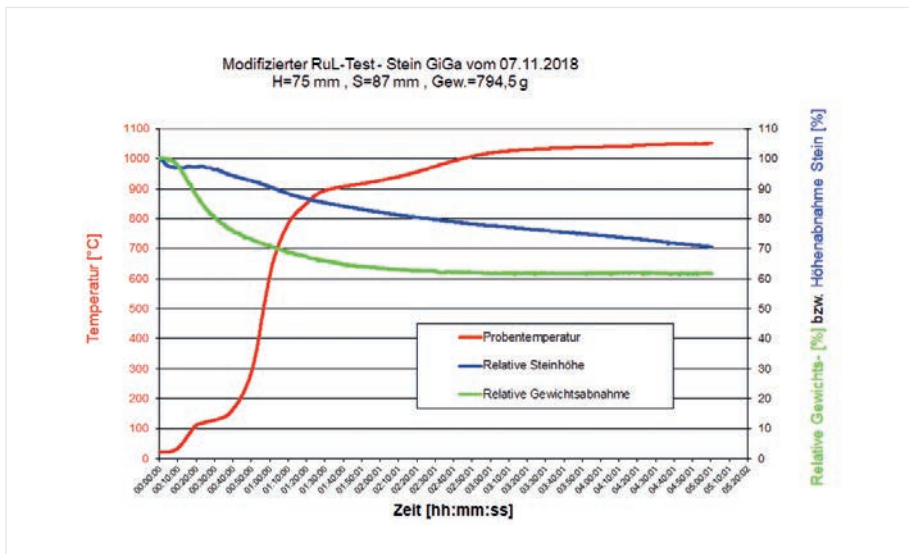


Bild 4: RuL-Test eines Agglomeratsteins mit Gichtgas-Schlamm, Serie 7

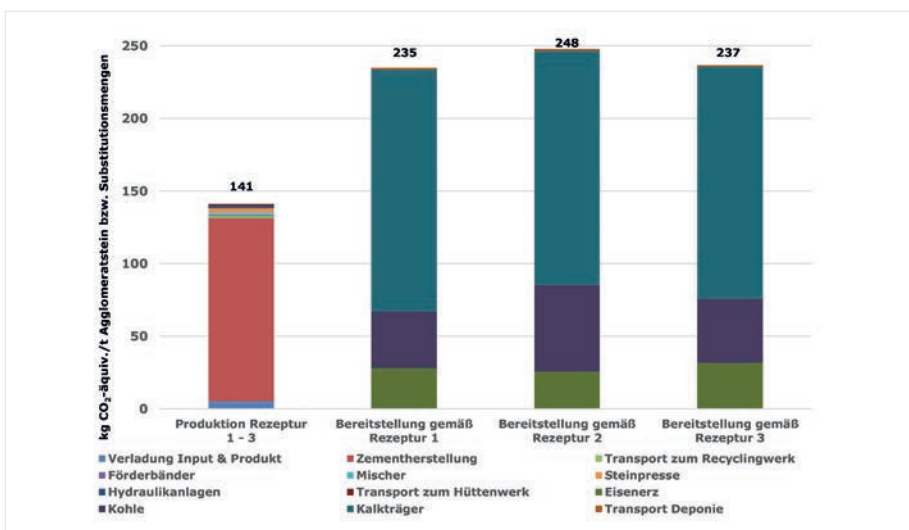


Bild 5: Ökologische Auswirkung der Bereitstellung von Agglomeratsteinen und Substitutionsmengen

eingesetzt. In einer 5-tägigen Kampagne wurden anfänglich eine Agglomeratsteinmenge von 10 % des Möllereinsatzes chargiert und auf 50 % des Möllereinsatzes von ca. 500 t/d gesteigert.

Seitens des Hüttenwerkes wurde die Kampagne zum Recycling der Agglomeratsteine mit Gichtgas-Schlamm als erfolgreich und zielführend bewertet. Das betriebliche Handling und die metallurgische Prozessführung verliefen un-

problematisch. Die Zielsetzung der Eisenrückgewinnung aus den Agglomeratsteinen ohne zusätzlichen Bedarf an Reduktionsmittel wurde erreicht. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, die Menge des zu deponierenden Gichtgas-Schlammes zu minimieren. Weitere Kampagnen wurden seitens des Hüttenwerkes ausdrücklich gewünscht. Hinsichtlich einer weiteren Optimierung wird eine Steigerung des Anteils an Gichtgas-Schlamm in den Steinen angestrebt.

ÖKOBILANZIELLE BETRACHTUNGEN

Die Herstellung von Agglomeratsteinen aus Schlämmen und Stäuben der Hüttenwerke ist aus ökologischer Sicht gegenüber einer Deponierung mit einigem Aufwand verbunden. Andererseits werden mit diesen Agglomeratsteinen auch gewisse Substitutionsmengen für Eisenerze, Kohle und Kalkträger bereitgestellt. Der ökologische Fußabdruck für die Herstellung und Bereitstellung der Agglomeratsteine im Vergleich zu der äquivalenter Substitutionsmengen aus natürlichen Rohstoffen und der Deponierung der Schlämme wurde durch das Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT, Oberhausen, mit Hilfe einer ökobilanziellen Betrachtung ermittelt. Die Betrachtung erfolgte anhand der im Projekt erarbeiteten Prozessdaten und Ökobilanzdatenbanken (ecoinvent, Ganzheitliche Bilanzierung [GaBi]). Die Bilanzierung wurde für drei verschiedene Rezepturen von Agglomeratsteinen, die in einen Hochofen oder Schachtofen eingesetzt werden könnten, durchgeführt. Die genutzten Rezepturen und Substitutionsmengen an Eisenerz, Kohle und Kalkträgern sind in Tabelle 3 aufgeführt. Bei der Bilanzierung wurde eine enge geografische Nähe von Hüttenwerk, Steinhersteller und Deponie von 12 km unterstellt.

In Bild 5 ist die ökologische Auswirkung der Bereitstellung einer Tonne Agglomeratsteinen in kg CO₂-Äquivalent der Auswirkung für die Bereitstellung entsprechender Substitutionsmengen natürlicher Rohstoffe, entsprechend den Rezepturen 1 bis 3, zuzüglich

Rezeptur	Zusammensetzung	Anteil %	Substitutionsmenge je t Agglomeratstein			
			Eisenerz, 65 % Fe [kg]	Kohle [kg]	Kalkträger [kg]	Transport Deponie [km]
1	Gichtschlamm	33	454	115	138	12
	LD-Staub/-Schlamm	42				
	Schmelzkammergranulat	10				
	Zement	15				
2	Gichtschlamm	53	413	175	134	12
	LD-Staub/-Schlamm	32				
	Zement	15				
3	Gichtschlamm	38	509	130	133	12
	LD-Staub/-Schlamm	42				
	Walzzunder	5				
	Zement	15				

Tabelle 3: Rezepturen und Substitutionsmengen für ökobilanzielle Betrachtung

eines Transports der Stäube und Schlämme zur Deponie gegenübergestellt.

Die ökologische Auswirkung der Herstellung von 1 Tonne Agglomeratsteinen ist mit 141 kg CO₂-äquiv. weitgehend unabhängig von der Rezeptur. Hauptträger der CO₂-Bilanz ist mit nahezu 90 % der eingesetzte Zement. Da sich die Rezepturen 1 bis 3 in ihren Anteilen an Substitutionsmengen für Eisenerz, Kohle und Kalkträger unterscheiden, werden hierfür Werte zwischen 235 und 248 kg CO₂-äquiv. berechnet. Aus Bild 5 wird ersichtlich, dass die Bereitstellung von Agglomeratsteinen im Vergleich zur Bereitstellung aus natürlichen Rohstoffen mit Treibhausgaseinsparungen von 93 bis 106 kg CO₂-äquiv. verbunden ist. Rechnerisch bleibt diese CO₂-Bilanz bis zu Transportdistanzen von 1.142 km zwischen Hüttenwerk und Steinhersteller positiv. Ähnliche Vorteile ergeben sich aus ökologischer Sicht für den Ressourcenverbrauch.

ZUSAMMENFASSUNG

Ein Großteil der Schlämme aus den Nassentstaubungsanlagen der

Hüttenwerke wird derzeit deponiert. Diese Schlämme enthalten Wertstoffe, hauptsächlich Eisen und Kohlenstoff, deren Wiedereinsatz zur Ressourcenschonung beiträgt. Mit einem Wiedereinsatz ließen sich allein in Deutschland 300.000 t/a bisher deponierte Schlämme wiederverwerten und rein rechnerisch ca. 110.000 t/a Eisen und 30.000 t/a Kohlenstoff sowie entsprechender Deponieraum einsparen.

Im Rahmen des Projekts wurde erstmalig ein industriell einsetzbares und umweltschonendes Verfahren zur Herstellung von Agglomeratsteinen auf Steinpressen entwickelt, dass ein betriebliches Recycling dieser Schlämme im metallurgischen Prozess ermöglicht. Nach Entwicklung geeigneter Rezepturen und technischer Verfahrensoptimierungen konnten größere Mengen der erzeugten Agglomeratsteine als Kühltischersatz im LD-Konverter bzw. als Fe-Träger in einem Schachtofen erfolgreich eingesetzt werden. Eine ökobilanzielle Betrachtung dieser Vorgehensweise erbrachte eindeutig Vorteile hinsichtlich Treibhausgasemissionen und

Ressourcenverbrauch gegenüber der Bereitstellung entsprechender Mengen natürlicher Eisenerze, Kohle und Kalkträger.



Die vorliegenden Untersuchungen wurden unter den Aktenzeichen 32417/01 und /02 gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt.

LITERATUR

- [1] Dislich, H.; Abel, R.; Drissen, P.; Algermissen, D.: Umweltentlastung durch Entwicklung eines Verfahrens zur Verfestigung und Rückführung von Schlämmen aus Nassentstaubungsanlagen der Eisen- und Stahlindustrie; Aktenzeichen 32417/01 der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, Abschlussbericht März 2016 (Bezug unter www.dbu.de)
- [2] Drissen, P.; Algermissen, D.: Verfestigung von Schlämmen aus Nassentstaubungsanlagen der Eisen- und Stahlindustrie; Report des FEhS – Instituts für Baustoff-Forschung 23 (2016) Heft 1, S. 1–8
- [3] Dislich, H.; Abel, R.; Drissen, P.; Algermissen, D.: Umweltentlastung durch Entwicklung eines industriellen Verfahrens zur Verfestigung und Rückführung von Schlämmen aus Nassentstaubungsanlagen der Eisen- und Stahlindustrie; Aktenzeichen 32417/02 der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, Abschlussbericht, März 2019 (Veröffentlichung demnächst)
- [4] Lieber, W.: Einfluss von Zinkoxid auf das Erstarren und Erhärten von Portlandzement; Zement-Kalk-Gips 20 (1967) Heft Nr. 3, S. 91–95
- [5] Rentz, O.; Spengler, T.; Häre, S.; Sieverdingbeck, A.: Prozessintegrierte Umweltschutzmaßnahmen der Eisen- u. Stahlindustrie (BMBF), Karlsruhe 1997
- [6] Gara, S.; Schrimpf, S.: Behandlung von Reststoffen und Abfällen in der Eisen- und Stahlindustrie, MONOGRAPHIEN Band 92 M-092, Wien, 1998 - BM für Umwelt, Jugend u. Familie – Austria
- [7] CIOVAL® Treatment of Blast Furnace Sludge, [http://brochures.paulwurth.com/recycling/brochures/\(Brochure\)-Ciroval-en.pdf](http://brochures.paulwurth.com/recycling/brochures/(Brochure)-Ciroval-en.pdf) (Stand: Juli 2019)

AUFKOMMEN UND VERBLEIB VON STÄUBEN, SCHLÄMMEN UND WALZZUNDER DER EISEN- UND STAHLINDUSTRIE

Dr.-Ing. P. Drissen
(FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.)

EINLEITUNG

Die Erzeugung des Werkstoffs Stahl ist für eine moderne Industriegesellschaft unverzichtbar. Mit der Stahlherstellung ist untrennbar auch die Erzeugung von Nebenprodukten verbunden, die seit langer Zeit zu einem großen Teil in verschiedenen Anwendungsfeldern genutzt werden.

Nach den Eisenhüttenschlacken stellen die feinkörnigen Reststoffe aus den Entstaubungsanlagen der verschiedenen Produktionsaggregate und die Zunder aus den Walzwerken die mengenmäßig zweitgrößte Gruppe der festen, oxidischen Nebenprodukte dar. Die Erzeugung der verschiedenen Eisenhüttenschlacken und ihre Nutzung als hochwertige, Qualitätsüberwachte Produkte wird seit langem statistisch erfasst und dokumentiert [1]. Hingegen gab es für die feinkörnigen Stäube, Schlämme und Walzzunder lange Zeit keine gleichartige, umfassende Datenerhebung, sieht man von nicht öffentlichen Aufzeichnungen werksinterner Daten oder zeitlich punktueller Datensätze ab [2].

Mit der Zielrichtung, verlässliche Daten zu erheben und Handlungs- sowie Forschungsbedarf zu analysieren wurde daher erstmals für das Jahr 2000 unter den Mit-

gliedern des FEhS-Instituts eine Umfrage zum Aufkommen und Verbleib von Stäuben, Schlämmen und Walzzunder durchgeführt. Diese Umfrage wird seitdem im 2-jährigen Rhythmus wiederholt. Während an den ersten Umfragen nur eine begrenzte Anzahl von Werken teilnahm, hat seit 2006 ein weitgehend stabiler Teilnehmerkreis aus etwa 28 Werken zur Erfassung der Daten beigetragen. Dies sind mit Ausnahme von zwei Elektrostahlwerken alle in Deutschland produzierende Werke der Eisen- und Stahlindustrie sowie 2 integrierte Hüttenwerke und 2 Elektrostahlwerke aus den Niederlanden, Österreich und der Schweiz.

Für das Jahr 2018 haben 4 Werke keine Daten zur Verfügung gestellt. Für diese Werke wurden die Daten aus 2016 genutzt. Das betrifft Reststoffmengen, die bei der Produktion von rund 6,9 Mio. t LD-Stahl und 1,5 Mio. t Elektrostahl generiert wurden. Dies entspricht ca. 16 % bzw. 13 % der erfassten Produktion. Prozentual gesehen sind das relativ kleine Mengen, so dass hier von einer qualifizierten Schätzung der Daten für 2018 ausgegangen werden kann.

In 2018 wurde somit das Aufkommen feinkörniger Reststoffe bei

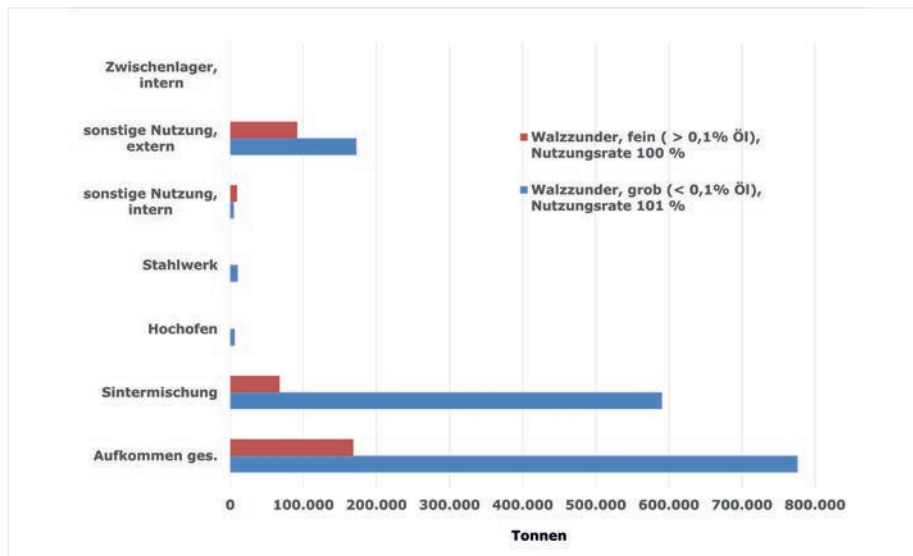


Bild 1: Aufkommen und Verbleib von Walzzunder in 2018

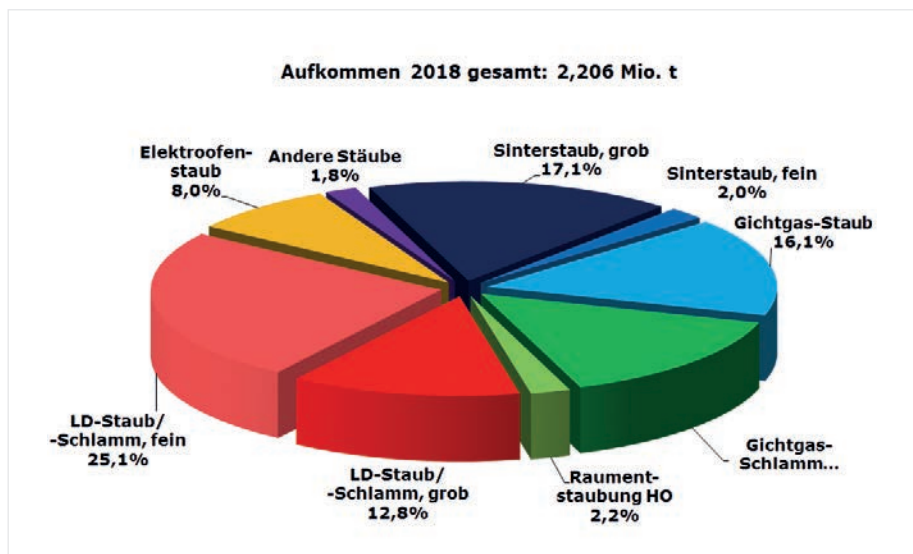


Bild 2: Aufkommen von Stäuben und Schlämmen nach Herkunft in 2018

der Produktion von 37,8 Mio. t Roheisen und 53,9 Mio. t Rohstahl aus 27 Werken erfasst. In Summe waren dies 0,945 Mio. t Walzzunder sowie 2,206 Mio. t Stäube und Schlämme.

AUFKOMMEN UND VERBLEIB VON WALZZUNDER

Bild 1 zeigt das Aufkommen und den Verbleib von Walzzunder in 2018, wobei zwischen groben, we-

nig ölhaltigem und feinem, mehr ölhaltigem Walzzunder unterschieden wird.

Von den 776.000 t grober Walzzunder wurden 76 % über die Sinteranlagen intern recycelt. Nur eine vergleichsweise kleine Menge von 173.000 t wurde extern als Fe-Träger in verschiedenen Anwendungen, insbesondere der Zementindustrie, genutzt. Die deut-

lich kleinere Menge von 169.000 t des feinen Walzzunders wurde zu 40 % in der Sinteranlage recycelt. 92.000 t wurden einer externen Nutzung zugeführt. Andere Nutzungswege für Walzzunder spielen nur eine untergeordnete Rolle. Wie in den zurückliegenden Umfragen werden die Walzzunder zu 100 % einer Nutzung zugeführt.

Mit der externen Nutzung von 265.000 t Walzzunder gehen der Eisen- und Stahlindustrie allerdings auch erhebliche Mengen an Fe-Trägern verloren. Bei einem überschlägigen Gehalt von 65 % Fe entspricht das rund 170.000 t Fe.

AUFKOMMEN DER STÄUBE UND SCHLÄMME

Das Aufkommen der 2,206 Mio. t Stäube und Schlämme in 2018 ist – gegliedert nach den Entstehungsbereichen – in Bild 2 dargestellt.

Der Bereich Sinteranlage ist mit 19,1 %, der Bereich Hochofenbetrieb mit 33,1 % und der Bereich LD-Stahlwerk mit 37,9 % für das Aufkommen der Stäube und Schlämme verantwortlich. Gegenüber den Daten des Jahres 2016 bedeutet dies im Bereich Sinteranlage einen Rückgang um 3,4 %, um 0,2 % im Bereich Hochofenbetrieb und im Bereich LD-Stahlwerk einen Anstieg um 1,3 %. Die Bereiche Elektrostahlwerk und sonstige Stäube sind mit 8,0 bzw. 1,8 % unverändert.

Die Bereiche Sinteranlage und Hochofenbetrieb stellen in Summe mit rund 52 % das größte Aufkommen an Stäuben und Schlämmen dar. Gegenüber 2016 ist das ein Rückgang um etwa 2 %, bezo-

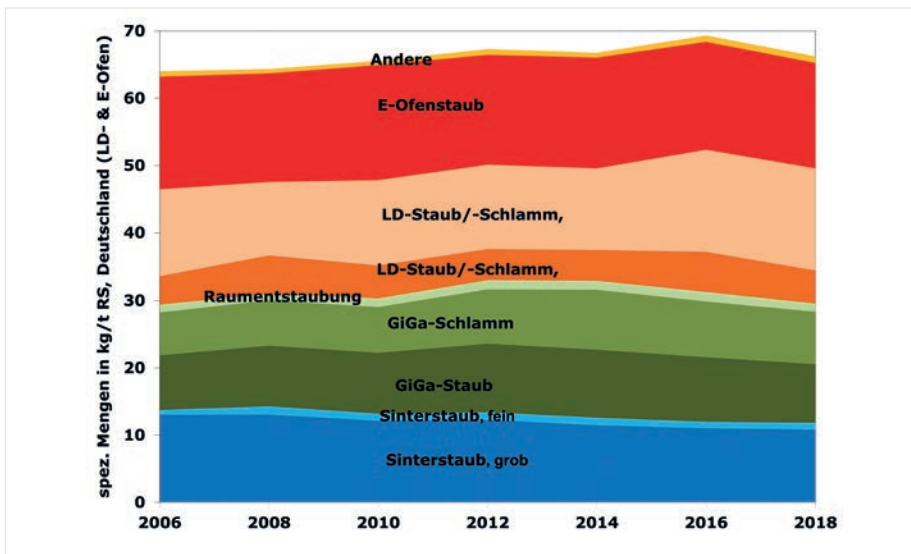


Bild 3: Spezifisches Aufkommen der verschiedenen Stäube und Schlämme, bezogen auf die erfassten Mengen an LD- bzw. Elektrostaht, Jahre 2006 bis 2018

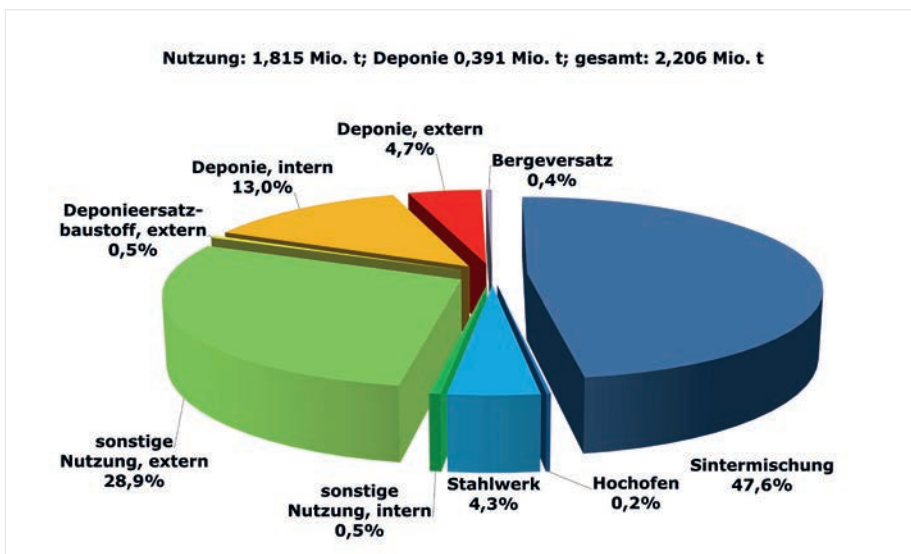


Bild 4: Verbleib der Stäube und Schlämme in 2018

gen auf 2014 sogar um 6 %. Dieser Rückgang ist aber zumindest teilweise darauf zurückzuführen, dass zunehmend größere Mengen des groben Sinterstaubs intern ohne Mengenerfassung recycelt werden.

Neben dem gesamten Aufkommen ist das spezifische Aufkommen für manche Fragestellungen von größerem Interesse. In Bild 3 ist das

spezifische Aufkommen der verschiedenen Stäube und Schlämme, bezogen auf die erfassten Mengen an LD- bzw. Elektrostaht, in kg/t RS (Rohstaht) in Deutschland für die Jahre 2006 bis 2018 dargestellt.

Für die Sinterstäube zeigt sich hier ein Abwärtstrend von 13,7 kg/t RS in 2016 auf 11,8 kg/t RS in 2018. Wie bereits ausgeführt, liegt das

zumindest teilweise an einer zunehmenden internen Kreislauf-führung ohne Mengenerfassung. Im Bereich Hochofenbetrieb liegt dieser Wert aktuell bei 17,7 kg/t RS; wobei in den zurückliegenden Jahren, wie in 2014 mit 20,3 kg/t RS, auch höhere Werte ermittelt wurden. Im Bereich LD-Stahlwerk zeigt sich im betrachteten Zeitraum ein deutlicher Anstieg von rund 17 kg/t RS auf aktuell 20 kg/t RS. Dieser Anstieg ist eindeutig auf den feinen LD-Staub/-Schlamm zurückzuführen, während sich die Menge an grobem LD-Staub/-Schlamm immer um die 5 kg/t RS bewegte. Bei allen anderen Staubarten gab es über den betrachteten Zeitraum allenfalls marginale Änderungen.

VERBLEIB DER STÄUBE UND SCHLÄMME

Bild 4 zeigt den Verbleib der 2,206 Mio. t Stäube und Schlämme in 2018.

In 2018 wurden 1,815 Mio. t einer Nutzung zugeführt, entsprechend etwa 82 % (2016: 83 %). Wie in den letzten Umfragen zeigt sich auch hier, dass die Sinteranlage mit 19 % nur für einen relativ kleinen Teil des Staubaufkommens verantwortlich ist, mit 48 % aber mehr als doppelt so viel verarbeitet, wie sie erzeugt. Zu diesem internen Recycling kommen 5 % weitere Nutzungswege eines internen Recyclings hinzu.

Der Anteil extern genutzter Materialien ist mit 28,9 % etwas höher als in den letzten Umfragen (2016: 26,3 %; 2014: 24,3 %). Als Deponieersatzbaustoff wurden 0,5 % verwendet (2014: 0,9 %). In den Bergeversatz gehen 0,4 %, wie in 2016 auch. Auf Deponien abge-

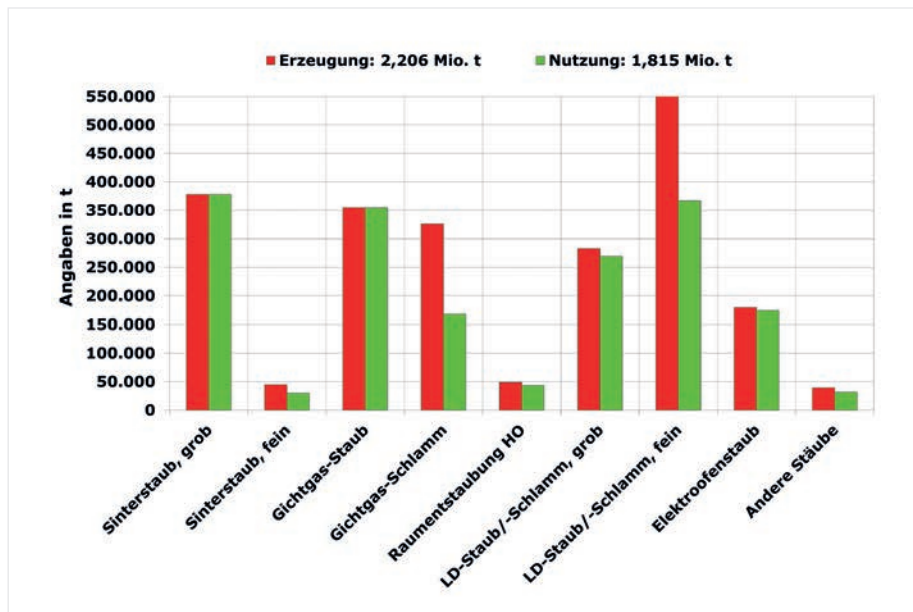


Bild 5: Nutzungsrate Stäube und Schlämme in 2018

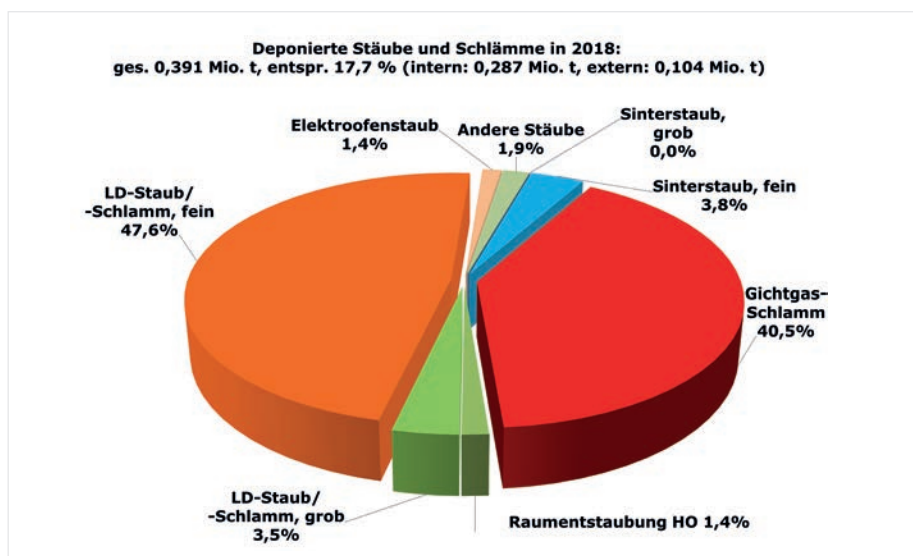


Bild 6: Deponierte Stäube und Schlämme in 2018

setzt wurden 17,7 %. Gegenüber 2016 ist das ein leichter Anstieg um 0,9 %, aber in den davorliegenden Jahren lag dieser Anteil in der gleichen Größenordnung. Auf Deponie werden 17,8 %, entsprechend 0,391 Mio. t., abgesetzt.

Insgesamt ergibt sich für die Stäube und Schlämme eine recht hohe Nutzungsrate von rund 82 %. Betrachtet man allerdings die ver-

schiedenen Staubqualitäten und deren Verbleib, so zeigen sich doch deutliche Unterschiede (Bild 5). Während für die meisten Stäube und Schlämme eine Nutzungsrate von oder nahe 100 % erzielt wird, liegt diese für den Gichtgas-Schlamm bei lediglich 51 % und für den feinen LD-Staub/-Schlamm bei nur 65 %. Dieses Bild entspricht den Erfahrungen aus allen zuvor durchgeführten Umfragen.

Die vergleichsweise niedrige Nutzungsrate für den Gichtgas-Schlamm und den feinen LD-Staub/-Schlamm ist vornehmlich darin begründet, dass der Zinkgehalt von einigen Prozent ein internes Recycling über das Sinterband nicht erlaubt, da die Zinkfracht für den Hochofen limitiert ist. Der Gichtgas-Schlamm wird daher in einigen Hüttenwerken überwiegend auf Deponien abgelagert. Für eine wirtschaftliche Rückgewinnung des Zinks, etwa im Drehrohr, ist der Zinkgehalt zu niedrig. Gegenwärtig kann nur ein Teil des Gichtgasschlammes und des feinkörnigen LD-Staub/-Schlammes gemeinsam mit anderen Nebenprodukten der Eisen- und Stahlerzeugung in entsprechend spezialisierten Verfahren wie dem Schachtofen und dem DK-Prozess verarbeitet werden. Erschwerend kommt hinzu, dass zumindest bei den Gichtgas-Schlammern das Handling durch hohe und stark schwankende Feuchtegehalte erschwert wird, auch wenn kürzlich hierzu einige F&E-Arbeiten abgeschlossen worden sind [3, 4].

Die geringe Nutzungsrate von Gichtgas-Schlamm und feinem LD-Staub/-Schlamm spiegelt sich auch in der Zusammensetzung der deponierten feinkörnigen Materialien wider (Bild 6). Von den insgesamt auf Deponie abgesetzten 0,391 Mio. t beträgt der Anteil dieser beiden Materialien in Summe 88,1 %.

Auch hier sei angemerkt, dass die Mengen der deponierten Stäube und Schlämme, als auch die nicht innerhalb der Hüttenwerke einer internen Nutzung, sprich: metallurgischem Recycling, zugeführt werden, sich auf 1 Mio. t, ent-

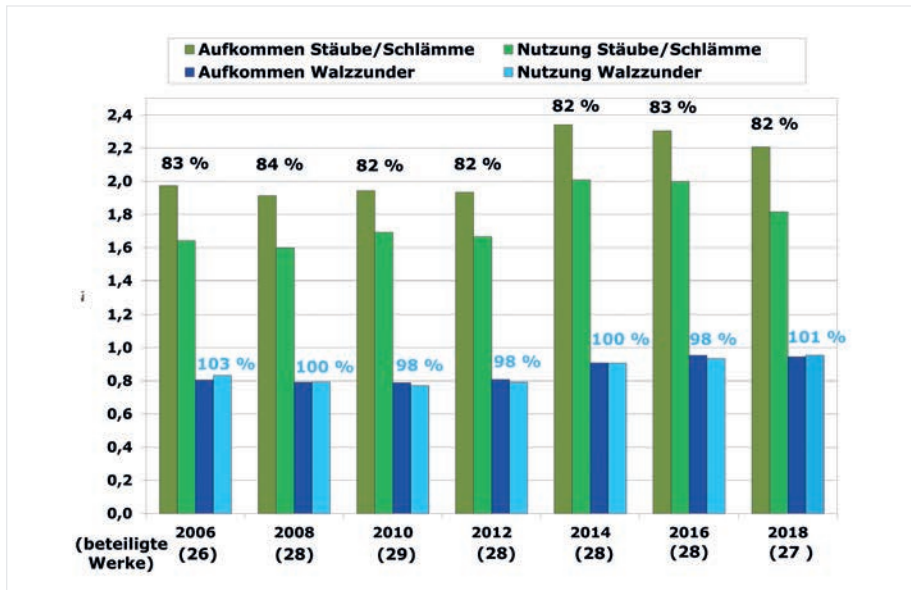


Bild 7: Nutzungsraten in den Jahren 2006 bis 2018 (Abweichungen von 100 % für Walzzunder resultieren aus Zu- und Abgang auf dem Zwischenlager)

sprechend etwa 47 %, addieren. Unterstellt man einen mittleren Fe_2O_3 -Gehalt von 40 %, entspricht das rund 0,4 Mio. t Fe_2O_3 bzw. 0,28 Mio. t Fe, die für die Stahlindustrie verloren gehen.

LANGFRISTIGE ENTWICKLUNGEN

Betrachtet man die Nutzungsraten im Überblick der Jahre 2006 bis 2018 (Bild 7), so zeigt sich unabhängig vom Teilnehmerkreis oder der Stahlproduktion über die Jahre hinweg eine sehr konstante Nutzungsrate auf hohem Niveau. Für die Stäube und Schlämme liegt diese weitgehend konstant bei 82 +/- 1 %. Für Walzzunder ergibt sich eine Nutzung von konstant 100 %, die lediglich durch geringfügige Änderungen der Zwischenlagerbestande beeinflusst wird.

Aus den verfügbaren Daten ist aber auch abzulesen, dass aufgrund der Deponierung und der externen Nutzung noch ein deutliches Optimierungspotenzial gegeben ist, da auf diesen Wegen den Hüttenwerken in Summe

überschlägig 0,45 Mio. t Fe, entsprechend etwa 0,65 Mio. t Eisenerz, verloren gehen. Im Sinne einer besseren Rohstoffeffizienz wären daher Maßnahmen zur Entölung des feinkörnigen Walzzunders sowie zum besseren Recycling des Gichtschlammes und des feinen LD-Staubs/-Schlammes zielführend.

LITERATUR

- [1] Merkel, Th.: Daten zur Erzeugung und Nutzung von Eisenhutteneschlacken 2018; Report des FEhS – Instituts für Baustoff-Forschung e.V., 26 (2019) Nr. 1, S. 25–26
- [2] Unveröffentlichte Mitteilung des VDEh (1980), zitiert in Grade, K.; Geiseler, J.: Verwertung von Stäuben und Schlämmen aus der Abgasreinigung in Hüttenwerken; Fachberichte Huttenpraxis Metallweiterverarbeitung, 20 (1982) Nr. 10, S. 748–756
- [3] Dislich, H.; Abel, R.; Drissen, P.; Algermissen, D.: Umweltentlastung durch Entwicklung eines Verfahrens zur Verfestigung und Rückführung von Schlämmen aus Nassentstaubungsanlagen der Eisen- und Stahlindustrie; Abschlussbericht März 2016, Aktenzeichen 32417/01 der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (Bezug unter www.dbu.de)
- [4] Dislich, H.; Abel, R.; Drissen, P.; Algermissen, D.: Umweltentlastung durch Entwicklung eines industriellen Verfahrens zur Verfestigung und Rückführung von Schlämmen aus Nassentstaubungsanlagen der Eisen- und Stahlindustrie; Abschlussbericht März 2019 (Veröffentlichung demnächst), Aktenzeichen 32417/02 der Deutschen Bundesstiftung Umwelt

OPTIMIERUNG DES SÄUREWIDERSTANDS VON HÜTTENSANDREICHEM BETON

C. Gerten, M. Sc., Dr.-Ing. A. Ehrenberg
(FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.)



*Bild 1: Rinne einer
Auffangwanne
(Quelle: FEhS-Institut)*

EINLEITUNG

Grundsätzlich weist Beton gegenüber vielen Medien eine hohe Widerstandsfähigkeit auf [1]. In der Regel bestehen chemisch hoch beanspruchte Bauwerke, wie z. B. abwassertechnische Anlagen, Kühlturmschalen oder Auffangwannen (Bild 1), aus Beton, da viele Eigenschaften dieses Baustoffes hierfür zunächst einmal vorteilhaft sind. Einen erheblichen Nachteil stellt allerdings die nur bedingte Widerstandsfähigkeit von Beton gegenüber Säureangriffen dar. Eine durch aggressive Beanspruchung ausgelöste Betonkorrosion ist einerseits von der Zusammensetzung und Konzentration des angreifenden Mediums und andererseits von verschiedenen bindemitteltechnischen und betontechnologischen Parametern und deren Wechselwirkung abhängig [1]. Geht man von einer säurebeständigen Gesteinskörnung aus, die in der Regel als vorteilhaft angesehen wird, so reagieren bei saurem Angriff hauptsächlich Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) und

Calciumcarbonat (CaCO_3) des Zementsteins zu leichtlöslichen Verbindungen und werden von außen nach innen fortschreitend herausgelöst, was letztendlich zur Zerstörung des Betongefüges führt (Bild 1).

Das Gefüge bzw. die morphologische und chemische Zusammensetzung des Betons werden innerhalb der Schädigungstiefe verändert. Infolgedessen kommt es zu Masseverlusten und Querschnittsschwächungen, die die Dauerhaftigkeit, Gebrauchstauglichkeit und Standsicherheit der Bauwerke signifikant beeinträchtigen. Die Instandsetzung derart beanspruchter und geschädigter Betonbauwerke ist für die jeweiligen Betreiber mit hohen Kosten und Ausfallzeiten verbunden. Eine erhöhte Widerstandsfähigkeit des Betons gegen Säureangriffe bietet also wesentliche technische und ökonomische Vorteile, da die durch unterschiedlichste Säureangriffe verursachten Schäden an Betonbauwerken erheblich sind.

Der Säurewiderstand eines Betons ist aus rein betontechnologischer Sicht durch die Packungsdichte der Gesteinskörnung, den w/z-Wert, den Zementgehalt und den fachgerechten Einbau bestimmt. Maßgebenden chemischen Einfluss auf die Widerstandsfähigkeit eines Betons haben neben der Art der Gesteinskörnung insbesondere die bindemittelabhängigen Eigenschaften des Zementsteins. Der Gehalt und die Verteilung des Calciumhydroxids, die Dichtigkeit des Zementsteingefüges (Porosität und Porenverteilung) sowie der Hydratationsgrad bestimmen den Säurewiderstand der Bindemittelmatrix und somit auch des Betons. Grundsätzlich ist bekannt, dass zur Erhöhung des Säurewiderstands die Verwendung von Hüttensand an Stelle des während der Hydratation $\text{Ca}(\text{OH})_2$ freisetzenden Portlandzements technische Vorteile bietet, da aus chemischer Sicht die potenzielle Schwachstelle des Zementsteingefüges, die leicht löslichen großen Portlanditkristalle, verringert wird. Wei-

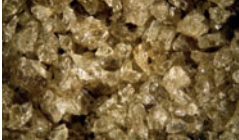
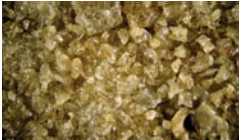
Hüttensand			(C+M)/S	Zielfeinheit	Spezifische Oberfläche	Bezeichnung	Lageparameter	Steigungsmaß
				[cm²/g]	[cm²/g]	[-]	d _{RRSB} [µm]	n _{RRSB} [-]
	A	1,18	4.200	4.090	A4.2	16,3	0,97	
			7.000	6.670	A7	7,5	1,40	
			10.000	8.970	A10	5,4	1,54	
			13.000	12.200	A13	3,4	1,59	
	B	1,32	4.200	4.300	B4.2	16,7	0,97	
			7.000	7.050	B7	7,4	1,49	
			10.000	9.670	B10	5,0	1,51	
			13.000	12.600	B13	4,0	1,55	
	C	1,45	4.200	4.100	C4.2	15,3	0,99	
			7.000	6.540	C7	7,7	1,45	
			10.000	9.220	C10	5,8	1,56	
			13.000	12.900	C13	3,4	1,60	

Tabelle 1: Kennwerte der Korngrößenverteilung der Hüttensandmehle

terer wesentlicher Vorteil ist bei konstantem w/z-Wert eine geringere Kapillarporosität des Hochofenzementsteins [2–8], die den Zutritt von schädigenden Medien erschwert. Die Hydratationsprodukte hüttensandhaltiger Zemente sind grundsätzlich vergleichbar mit denen, die bei der Hydratation von Portlandzement entstehen [9–12]. Sie sind jedoch feinteiliger und calciumärmer, was zu vorteilhaften technischen Eigenschaften führt, wie z. B. das bereits erwähnte bei konstantem w/z-Wert und konstanter Gesamtporosität im Vergleich zum Portlandzement günstigere Kapillar-/Gelporenverhältnis im Zementstein. Eine optimierte Korngrößenverteilung des Bindemittels, die einerseits eine größtmögliche Raumausfüllung anstrebt und andererseits auch eine ausreichende Beweglichkeit der Partikel gewährleisten muss, um diese Ausfüllung zu erreichen, beeinflusst maßgeblich sowohl den Wasseranspruch und die Verarbeitbarkeit von Mörtel- und Betonsystemen als auch die Festigkeitsentwicklung und über die Kapillarporosität des Zementsteins auch den chemischen Widerstand [13]. Eine Optimierung der Korngrößenverteilung unter Verwendung von Feinststoffen muss darüber hinaus beachten, dass zu hohe Gehalte eher gefügelockernd als gefügeverdichtend wirken. Auch der Hydratationsgrad der Bindemittelbestandteile wird durch eine engere Korngrößenverteilung bei konstanter spezifischer Oberfläche der Bindemittelbestandteile positiv verändert [14].

ZIELSETZUNG

Im Rahmen eines in Kooperation mit der Ruhruniversität Bochum durchgeführten Forschungsvorhabens [15–17] sollten die bekannten Vorteile der Portlandzementsubstitution durch Hüttensand genutzt und im Hinblick auf den Säurewiderstand optimiert werden. Betone auf Basis hüttensandreicher Bindemittel sollten über chemische, granulometrische und betontechnische Optimierung in die Lage versetzt werden, ei-

nen erhöhten Widerstand gegen sauren chemischen Angriff zu bieten. Innerhalb des normativ geregelten Bereichs sollte bei Expositionsklasse XA3 auf zusätzliche Schutzmaßnahmen verzichtet werden können und die Dauerhaftigkeit der Bauteile sollte allein durch den erhöhten Widerstand des Betons sichergestellt sein.

AUSGANGSSTOFFE

Die für die geplanten Versuche benötigten Ausgangsstoffe wurden in ausreichender Menge besorgt, so dass für das gesamte Vorhaben immer auf die gleichen Ausgangsmaterialien zurückgegriffen werden konnte. Neben drei industriell erzeugten Hüttensanden mit unterschiedlicher Reaktivität wurden ein Portlandzement CEM I 52,5 R und für die Herstellung von Referenzproben ein Portlandzement CEM I 42,5 R sowie ein Hochofenzement CEM III/B 42,5 N-LH/SR/NA ausgewählt.

Die Aufbereitung der Hüttensande erfolgte in einer Mahl-Sicht-Anla-

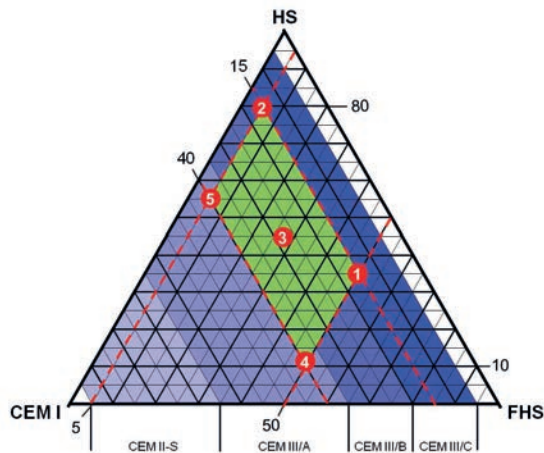


Bild 2: Dreistoffsystem Portlandzement, Hüttensand und Feinsthüttensand mit definiertem Versuchsraum

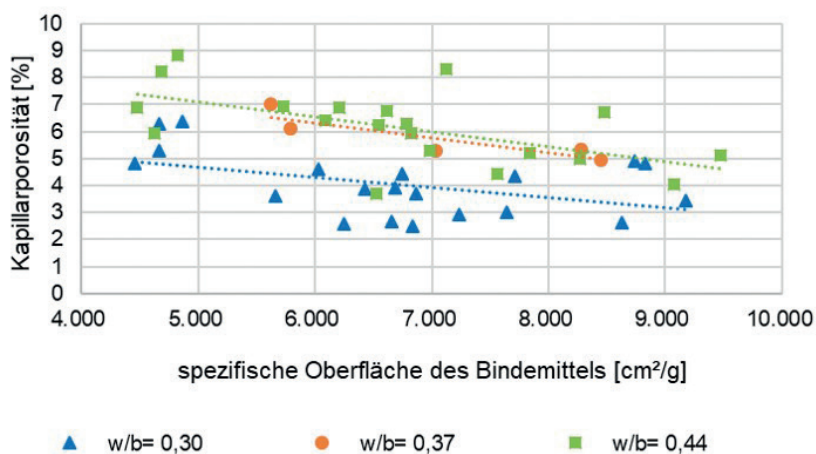


Bild 3: Kapillarporosität im Alter von 28 Tagen in Abhängigkeit von der Bindemittelfeinheit und dem w/b-Wert

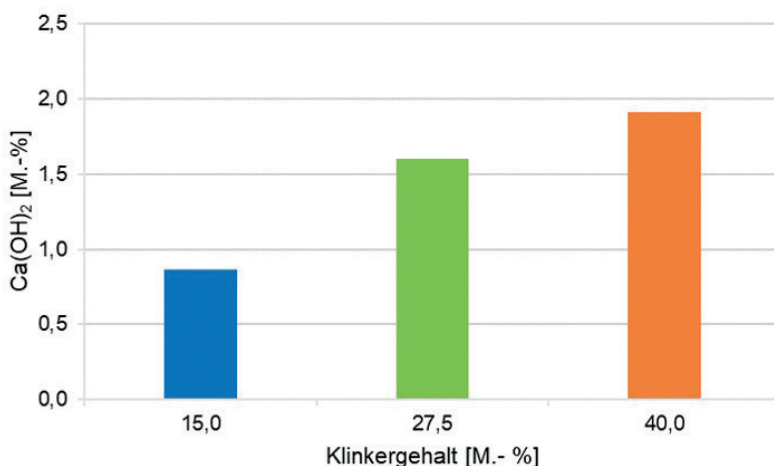


Bild 4: Calciumhydroxidgehalt im Alter von 28 Tagen in Abhängigkeit vom Klinkeranteil im Zementstein der Mörtelproben

ge. Die Feinsthüttensande (10.000 und 13.000 cm²/g nach Blaine) wurden durch optimierte Sichtungsprozesse gewonnen. Die granulometrischen Kennwerte der Hüttensandmehle sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

BINDEMITTEL- UND MÖRTELTECHNISCHE UNTERSUCHUNGEN

Da die Bindemittelmatrix im Hinblick auf den Säurewiderstand eines Betons von großer Bedeutung ist, wurden zunächst Untersuchungen an Probekörpern im Mörtelmaßstab durchgeführt. Um eine labortechnisch beherrschbare Anzahl von Bindemittelkombinationen zu erzeugen, wurden statistische Methoden zur Versuchsplanung herangezogen. Der durch limitierende Faktoren aufgespannte Versuchsraum aus Portlandzement, Hüttensand und Feinsthüttensand ist in Bild 2 dargestellt. Auf Grundlage der statistischen Versuchsplanung wurden insgesamt 45 Bindemittelzusammensetzungen für die mörteltechnischen Untersuchungen der zu bestimmenden charakteristischen Kennwerte (u. a. Porosität und Ca(OH)₂-Gehalt) generiert.

Die mittels Hg-Druckporosimetrie bestimmte Kapillarporosität (Bild 3) wird primär vom w/b-Wert, aber auch durch die Feinheit des Bindemittels bestimmt. Sowohl bei einem niedrigeren w/b-Wert als auch bei einer höheren spezifischen Oberfläche des Bindemittels nimmt der Anteil an Kapillarporen ab.

Der Calciumhydroxidgehalt fiel im Alter von 28 Tagen mit 0,9 M.-% bis 1,9 M.-% gering aus (Bild 4). Mit sinkendem Anteil an Hüttensand stieg der Gehalt von Ca(OH)₂. Bei

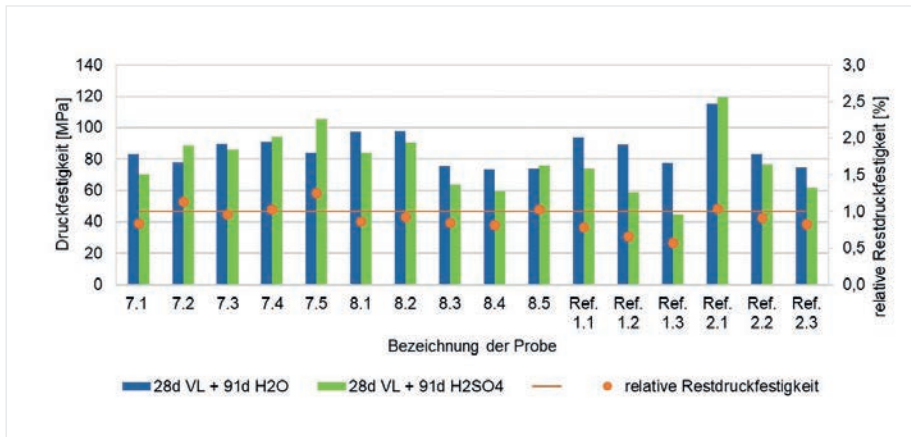
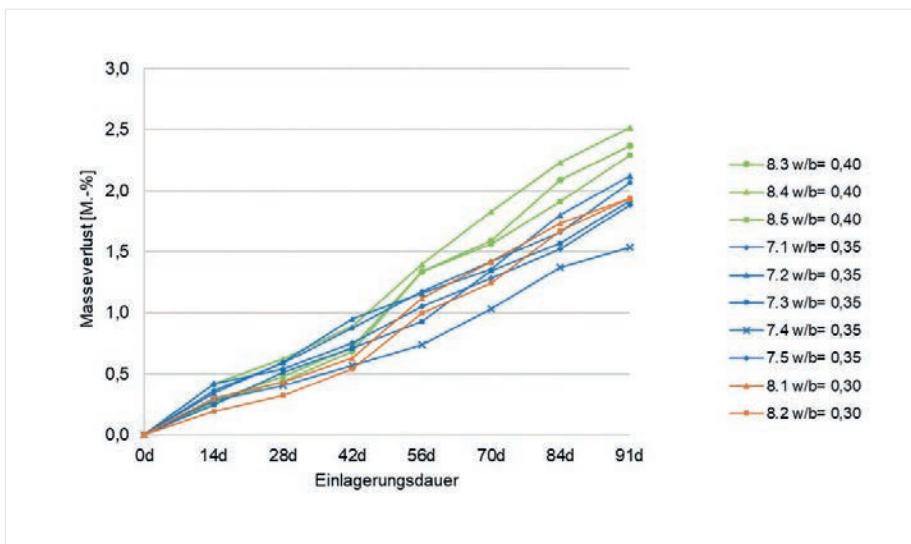
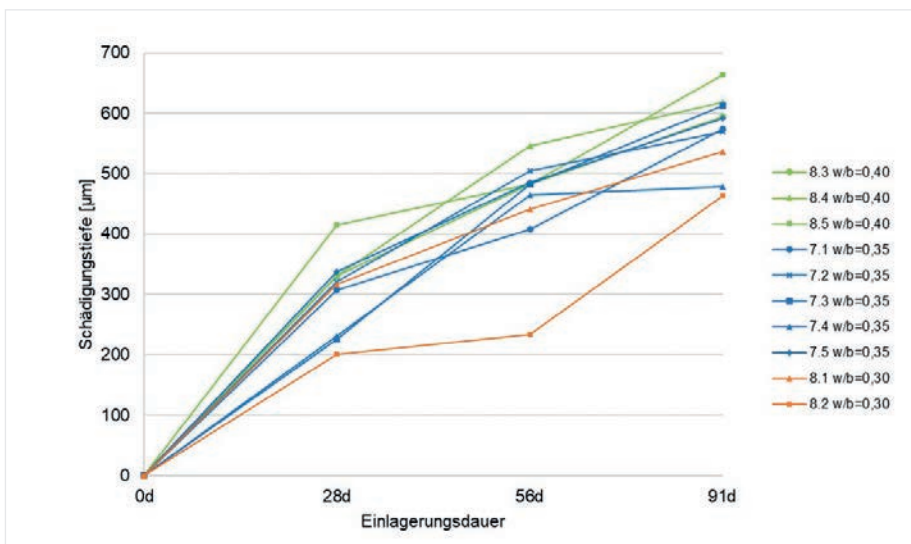


Bild 5: Druckfestigkeit der Mörtelprismen im Alter von 119 Tagen

Bild 6: Masseverluste der Mörtelprismen nach 91-tägiger Lagerung in H_2SO_4 (pH 3,5)Bild 7: Schädigungstiefen der Mörtelprismen nach 91-tägiger Lagerung in H_2SO_4 (pH 3,5)

einem w/b-Wert von 0,44 lag ein höherer $Ca(OH)_2$ -Gehalt vor als bei einem w/b-Wert von 0,30. Das ist damit zu begründen, dass bei einem niedrigen w/b-Wert von 0,30 die Portlandzementklinkerphasen nicht vollständig hydratisieren und somit weniger $Ca(OH)_2$ gebildet wird. Die Hüttensande übten keinen differenzierten Einfluss auf den $Ca(OH)_2$ -Gehalt aus. Es traten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Bindemittelzusammensetzungen mit Hüttensand A, B oder Hüttensand C auf.

SÄUREWIDERSTANDSPRÜFUNGEN AN MÖRTELPROBEN

Es wurden diejenigen Bindemittelzusammensetzungen ausgewählt, die aufgrund der mörteltechnischen Untersuchungsergebnisse einen potenziell erhöhten Säurewiderstand versprachen. Aus insgesamt 15 Bindemittelzusammensetzungen wurden jeweils 7 Prismensätze (315 Prismen) hergestellt, um deren Säurewiderstand zu untersuchen. Die Zusammensetzungen unterschieden sich hinsichtlich ihrer w/b-Werte, der Anteile an Klinker (CEM I 52,5 R), Hüttensand und Feinsthüttensand sowie in der Reaktivität der Hüttensande. Außerdem wurden Referenzmischungen aus Portlandzement (CEM I 42,5 R) und Hochofenzement (CEM III/B 42,5 N) mit unterschiedlichem w/b-Wert hergestellt.

Die Säurewiderstandsprüfung erfolgte in einem Säureprüfstand bestehend aus mehreren Lagerbecken, die an einem Reservoir mit automatischer Titration (pH-statistischer Versuch) angeschlossen sind. Der pH-Wert des Prüfmediums Schwefelsäure (H_2SO_4) betrug permanent $3,5 \pm 0,05$.

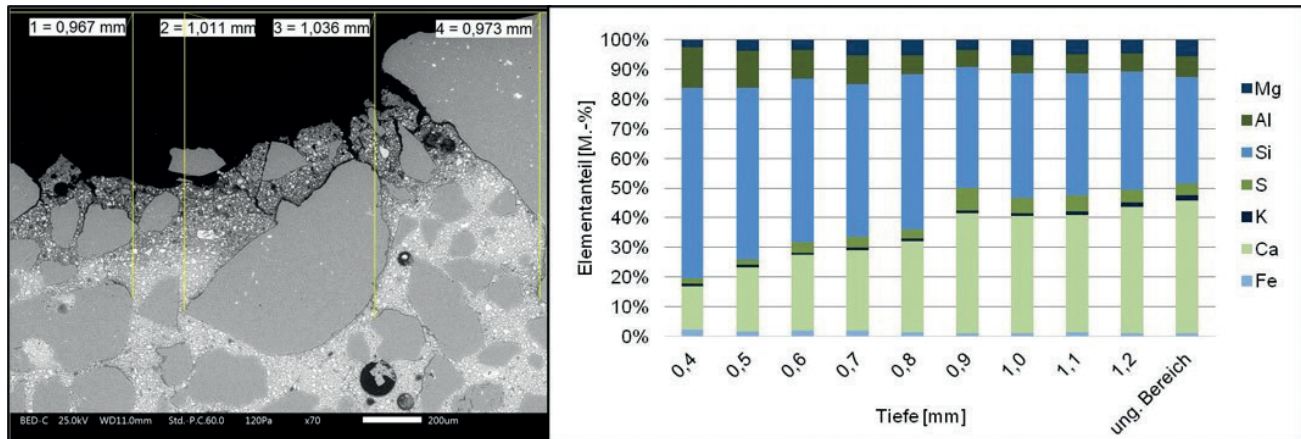


Bild 8: REM-Aufnahme und Elementverteilung (Mischung 8.4) im Alter von 91 Tagen

Die Bestimmung der Festigkeitskennwerte zeigte keine signifikanten Unterschiede zwischen den Proben der Säurelagerung und den Proben der Wasserlagerung. So ergaben sich bei den Druckfestigkeitsprüfungen, mit Ausnahme der CEM-I-Referenzproben, nur geringe Abweichungen (Bild 5). Auffallend sind die Druckfestigkeitsverluste der Referenzproben mit Portlandzement Ref. 1.1 bis Ref. 1.3 in Höhe von 20 bis 33 MPa, was einer relativen Restdruckfestigkeit von nur 58 % bis 79 % entspricht. Die wesentlichen Ergebnisse der Säurewiderstandsuntersuchungen (Masseverlust und Schädigungstiefe) sind in Bild 6 und Bild 7 dargestellt.

Von großer Bedeutung für den Masseverlust ist der w/b-Wert. Je niedriger der w/b-Wert ist, desto geringer ist der Masseverlust. Die Mischungen 8.2 und 8.5 unterschieden sich außer im w/b-Wert auch in der Feinheit des Bindemittels. Für 8.2 war es mit einer spezifischen Oberfläche von 4.740 cm²/g größer als für 8.5 mit einer spezifischen Oberfläche von 6.670 cm²/g, wies aber einen niedrigeren w/b-Wert (0,30 zu 0,40) auf. Während Mischung 8.2 einen Masseverlust von etwa 1,9 % zeigte, verlor Mischung 8.5 fast 2,3 M.-%.

Die Schädigungstiefen wurden nach 28, 56 und 91 Tagen Säurelagerung mittels des Indikators Phenol-

phthalein mikroskopisch bestimmt. Die Ergebnisse korrelieren mit den Ergebnissen der Masseverluste. Auch hier zeigt sich, dass der w/b-Wert den größten Einfluss ausübt, während die mittlere Feinheit des Bindemittels und die Reaktivität des Hüttensands von untergeordneter Bedeutung sind.

Von ausgewählten Mörteln wurden Dünnschliffe angefertigt, um die Schädigungsfront unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) begutachten zu können. Anhand der energiedispersiven Elementanalyse (EDX) konnten die optisch ermittelten Schädigungstiefen durch die Elementzusammensetzung des Bindemittelsteins bestätigt werden. Durch schwefelsauren Angriff werden zunächst die Calciumverbindungen herausgelöst. Ist keine signifikante Änderung zwischen dem oberflächennahen Bereich und dem Kernbereich mehr auszumachen, steht der ungeschädigte Bereich an und die Schädigungsfront ist erreicht (Bild 8).

SÄUREWIDERSTANDSUNTERSUCHUNGEN AN BETONPROBEN

Für die Betonversuche wurden anhand der Ergebnisse der statistischen Versuchsauswertung der bindemittel- und mörteltechnischen Untersuchungen potenzielle Betonzusammensetzungen abgeleitet. Aufgrund der Vielzahl an möglichen Kombinationen

Bezeichnung	CEM I	HS	FHS	(C+M)/S	Spezifische Oberfläche HS	Spezifische Oberfläche FHS	Bindemittelgehalt	w/b
	[%]	[%]	[%]	[-]	[cm ² /g]	[cm ² /g]	[kg/m ³]	[-]
BE1	30	63	7	1,45	6.540	9.220	350	0,30
BE2	20	68	12	1,18	4.090	8.970	350	0,30
BE3	20	68	12	1,45	4.100	9.220	350	0,30
BE4	25	68	8	1,45	4.100	9.220	350	0,32
BE5	25	68	8	1,45	4.100	12.900	350	0,32
BE6	26	67	7	1,18	6.670	8.970	350	0,35
BE6.1	26	67	7	1,18	6.670	8.970	300	0,35
BE6.2	26	67	7	1,18	6.670	8.970	400	0,35
BE6.3	26	67	7	1,18	6.670	8.970	350	0,30
BE6.4	26	67	7	1,18	6.670	8.970	350	0,40
BE6.5	26	67	7	1,18	6.670	8.970	280+70 kg SFA	0,35
BE7	27	62	11	1,18	4.090	12.200	350	0,35
BE8	27	62	11	1,45	4.100	12.900	350	0,35
BE9	27	62	11	1,32	4.300	12.600	350	0,35
Ref. BE1	CEM I 42,5 R						350	0,35
Ref. BE2	CEM III/B 42,5 N-LH/SR/NA						350	0,35

Tabelle 2: Übersicht der Betonzusammensetzungen

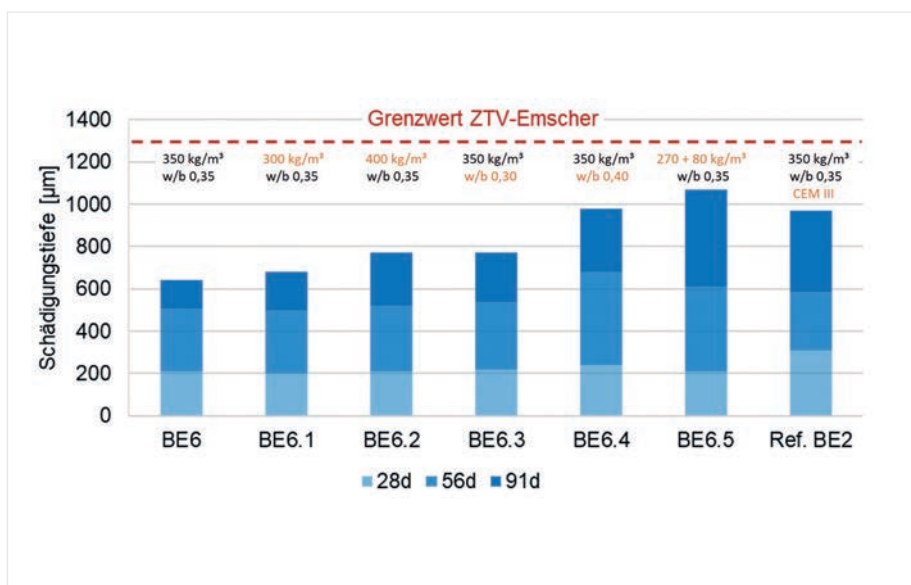
wurde zur Begrenzung des Laboraufwands wiederum eine statistische Versuchsplanung angewendet. Unter Variation betontechnologischer Parameter, wie Bindemittelgehalt und w/b-Wert, wurden aus den in Tabelle 2 aufgeführten Zusammensetzungen Betone hergestellt und jeweils 6 Probekörper zur Prüfung des Säurewiderstands präpariert.

Die verwendete quarzitisches Gesteinskörnung ist der Säure gegenüber inert, weshalb der Bindemittelstein die wesentliche Schwachstelle des Betons darstellt. Der Bindemittelleimanteil im Rahmen der Mörtelversuche bewegte sich bei etwa 40 Vol.-%, wohingegen der eines optimierten Betons durch Verwendung grober Gesteinskörnung mit sehr hoher Packungsdichte auf etwa 24 Vol.-% reduziert wurde.

Der Beton BE 6.3 mit einem niedrigen w/b-Wert von 0,3 weist den geringsten Masseverlust von rd. 95 g/m² auf. Dies ist auf die geringere Kapillarporosität und somit feinere Porenstruktur im Vergleich zum Beton BE 6.4 mit einem w/b-Wert von 0,4 zurückzuführen. Erwartungsgemäß wurde beim Beton BE 6.4 der höchste Masseverlust von 142 g/m² ermittelt. Der Einfluss des Bindemittelgehalts ist sehr gering, was auf die Optimierung des Bindemittels zurückzuführen sein dürfte. Die Serie BE 6.1 mit einem Bindemittel-

gehalt von 300 kg/m³ und die Serie BE 6.2 mit einem Bindemittelgehalt von 400 kg/m³ zeigten keine nennenswerten Unterschiede hinsichtlich ihrer Masseverluste. Eine anteilige Substitution des Bindemittels durch Flugasche führte zu keiner Verbesserung des Säurewiderstands des Betons. Der Masseverlust der Serie BE 6.5 lag im gleichen Größenbereich wie der des Ausgangsbetons BE 6 (132 g/m²). Obwohl der Referenzbeton Ref. BE 2 mit einem handelsüblichen CEM III einen w/b-Wert von 0,35 hatte, wies er mit 140 g/m² einen Masseverlust auf, der dem des Betons BE 6.4 (w/b = 0,4) entspricht. Die Ursache dürfte in der beim Handelszement nicht durchgeführten Bindemittelloptimierung liegen.

Neben der regelmäßigen Bestimmung des Masseverlustes (Bild 9) wurden nach 28 Tagen, 56 Tagen und am Ende der Säurelagerung nach 91 Tagen Bruchstücke von jeweils zwei Probekörpern entnommen und nach Aufbringung von Phenolphthalein lichtmikroskopisch auf ihre Schädigungstiefe untersucht. Während die Schädigungstiefen des Ausgangsbetons BE 6 und der Betone BE 6.1 bis BE 6.3 auf einem nahezu gleich niedrigen Niveau lagen, wurden beim Beton BE 6.4 mit einem höheren w/b-Wert von 0,40 und beim Beton BE 6.5 mit einer anteiligen Substitution des Bindemittels durch Flugasche die höchsten

Bild 9: Masseverluste der Betone BE 6 nach 91-tägiger Lagerung in H_2SO_4 (pH 3,5)Bild 10: Schädigungstiefen der Betone BE 6 nach 91-tägiger Lagerung in H_2SO_4 (pH 3,5)

Schädigungstiefen von 980 μm bzw. 1.070 μm gemessen. Bei Beton BE 6.4 ist dies auf die mit dem höheren w/b-Wert einhergehende Zunahme der Kapillarporosität zurückzuführen. Auf die Schädigungstiefe wirkte sich die anteilige Substitution des Bindemittels durch Flugasche des Betons BE 6.5

ebenfalls ungünstig aus. Ein höherer Bindemittelgehalt von 400 kg/m^3 (BE 6.2) resultierte in größeren Schädigungstiefen (770 μm), während bei einer Verringerung des Bindemittelgehalts auf 300 kg/m^3 (BE 6.1) kein nennenswerter Einfluss zu erkennen war. Die mit 640 μm geringste Schädigungstie-

fe wurde am Ausgangsbeton BE 6 mit einem Bindemittelgehalt von 350 kg/m^3 bestimmt. Zur Bewertung der Schädigungstiefen wurde in Bild 10 der Grenzwert für säurewiderstandsfähige Betone nach ZTV-Emscher [18] von 1.300 μm (12 Wochen H_2SO_4 , pH 3,5) herangezogen.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Bereits die ersten Untersuchungen zeigten, dass der w/b-Wert einen übergeordneten Einfluss auf die charakteristischen Kenngrößen (Porosität, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt) hat. Eine Zusammensetzung mit einem w/b-Wert von 0,30 ist zwar zum heutigen Stand der Technik durch hochwirksame Fließmittel (PCE) im Labormaßstab verarbeitbar herzustellen, wird jedoch zu Schwierigkeiten bei der Herstellung und Verarbeitung in der Praxis führen. Daher wurde der w/b-Wert für die eventuell für die Praxis in Frage kommenden Betonzusammensetzungen auf minimal 0,35 begrenzt. Zwar ist auch dann die Einstellung der Frischbetonverarbeitbarkeit noch schwierig, jedoch mit einer gewissen Erfahrung durchaus realisierbar.

Es wurde deutlich, dass sich ein hoher (Feinst-)Hüttensandgehalt sowohl auf das Kapillar-/Gelporenverhältnis als auch auf den Calciumhydroxidgehalt im Zementstein positiv auswirkt. Die Zugabe von Feinsthüttensandmehlen mit sehr hohen Feinheiten ($> 10.000 \text{ cm}^2/\text{g}$) führte jedoch nicht zwangsläufig zu einem höheren Säurewiderstand. Vielmehr ist von Bedeutung, dass generell eine breitere Korngrößenverteilung im Bereich bis 63 μm zu höherem Widerstand führte. Die

breitere Korngrößenverteilung des Bindemittels bewirkte eine höhere Packungsdichte und damit einen höheren Säurewiderstand.

Insgesamt ist an den Ergebnissen der Betonversuche erkennbar, dass die optimierte Zusammensetzung zu sehr geringen Schädigungstiefen und zu sehr geringen Masseverlusten führte. Es konnte ein erhöhter Widerstand der hüttensandreichen Betone gegen sauren chemischen Angriff im Vergleich zu Betonen mit handelsüblichen (Hochofen-)Zementen erreicht werden.

DANKSAGUNG

Das IGF-Vorhaben 18949 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 (BMWi) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Hierfür sei ausdrücklich gedankt.

LITERATUR

- [1] Grün, R.: Einwirkung von Salzlösungen auf Zement und Beton, Mitteilung aus dem Forschungsinstitut der Hüttenzementindustrie Nr. 188, Berlin, 1938
- [2] Grün, R.: Der Beton, Berlin, 2. Auflage 1937
- [3] Hecker, E.: Verhalten von Beton bei Sulfat-, Chlorid- und Säureangriffen, Zement-Kalk-Gips 15 (1962) Nr. 12, S. 513–521
- [4] Weber, R. et al.: Hochofenzement, 2. Auflage, Düsseldorf, 1998
- [5] Rendchen, K.: Hüttensandhaltiger Zement – Verkehrsbau, Wasserbau, Kanalisation, Düsseldorf, 2002
- [6] Smolczyk, H.-G.: Die Hydratationsprodukte hüttensandreicher Zemente, Zement-Kalk-Gips 18 (1965) Nr. 5, S. 238–246
- [7] Romberg, H.: Einfluß der Zementart auf die Porengrößenverteilung im Zementstein, Tonindustriezeitung 95 (1971) Nr. 4, S. 105–115
- [8] Romberg, H.: Zementsteinporen und Betoneigenschaften, Beton-Informationen 18 (1978) Nr. 5, S. 50–55
- [9] Ehrenberg, A.: Hüttensand – Ein leistungsfähiger Baustoff mit Tradition und Zukunft, Beton-Informationen 46 (2006) Nr. 4, S. 35–63, Nr. 5, S. 67–95
- [10] Ehrenberg, A. et al.: Hüttensand-Reaktionspotential und Herstellung optimierter Zemente, Cement International 6 (2008) Nr. 2, S. 90–96, Nr. 3, S. 82–92
- [11] Schmidt, M.; Bornemann, R.; Bilgeri, P.: Entwicklung optimierter hüttensandhaltiger Zemente für den Einsatz in der Betonwarenindustrie, BWI – BetonWerk International, Heft 3, Juni 2005
- [12] Bijen, J.: Blast furnace slag cement, 's-Hertogenbosch, 1996
- [13] Palm, S.; Wolter, A.: Determining and optimizing the void filling of dry particle systems, Cement International 7 (2009) Nr. 1, S. 96–102
- [14] Ehrenberg, A.: Zur Optimierung der Korngrößenverteilung hüttensandhaltiger Zemente, Dissertation TU Clausthal, Schriftenreihe des FEhS (2001) Heft 10
- [15] Gerten, C.; Ehrenberg, A.; Breitenbücher, R.: Optimierung des Säurewiderstands von hüttensandreichem Beton, 20. ibausil 2018, Band 1, S. 1015–1023
- [16] Gerten, C.: Optimization of acid resistance in granulated blast furnace slag-rich concrete, 15. ICCI 2019, Proceedings, ID:567
- [17] Abschlussbericht Optimierung des Säurewiderstands von hüttensandreichem Beton, Schlussbericht zum AiF-Forschungsvorhaben 18949
- [18] ZTV der Herstellung und Lieferung von Abwasserrohren aus Beton und Stahlbeton, Anlage 10.2, Anhang 2, Emschergenossenschaft (Stand: 05.01.2011)

DIE GLASBILDUNG VON HÜTTENSAND UND IHR EINFLUSS AUF DIE HÜTTENSANDREAKTIVITÄT

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

Dr. phil. N. Romero Sarcos, D. Hart, M. Sc., Dr.-Ing. H. Bornhöft,

Prof. J. Deubener (Technische Universität Clausthal, Institut für Nicht-metallische Werkstoffe)

EINLEITUNG

Weltweit werden jährlich etwa 280 Mio. t Hüttensand erzeugt und seit mehr als 130 Jahren als Zement- und Betonbestandteil genutzt. Es existieren viele Ansätze, um die Reaktivität des glasigen Hüttensands in zementären Systemen zu bewerten. Dabei wurden Glasgehalt, chemische Zusammensetzung und Feinheit berücksichtigt. Jedoch schlugen alle Versuche fehl, eine geeignete Methode zur Charakterisierung eines unbekannten Hüttensands so zu entwickeln, dass z. B. sein Festigkeitsbeitrag vorhergesagt werden kann. Die Ursache dafür ist, dass die aus dem Hochofen- und Granulationsprozess resultierende thermische Vorgeschichte des Hüttensands, die seit langem grundsätzlich als ebenfalls sehr wichtig eingeschätzt wird [1], unbekannt ist. Die Frage, die zu beantworten ist, lautet nun, ob tatsächlich eine Korrelation zwischen thermischer Vorgeschichte, Enthalpieinhalt und technischen Eigenschaften besteht.

In den Jahren 2017–2019 führten das FEhS-Institut und die Technische Universität Clausthal ein AiF-Forschungsvorhaben zu dieser Frage durch [2]. Der Basisgedanke des Projekts war es, analytische Techniken zu nutzen, die z. B. für Kalk-Natron-Silikatgläser seit einigen Jahren etabliert sind. Zur Hüttensandcharakterisierung wurden Dynamische Differenzkalorimetrie und Viskositätsmessungen kombiniert, um die fiktive Temperatur T_f zu messen (Glasübergangstemperatur, die sich während der Abkühlung beim industriellen Granulationsprozess ergibt) und um im Nachhinein die unbekannte Abkühlrate der flüssigen Hochofenschlacke zu berechnen. Dabei war

ein Aspekt des Projekts, den Enthalpieinhalt des Hüttensands durch Temperung unterhalb der Glastransformationstemperatur T_g zu verändern. Zusätzlich wurden die zementtechnischen Eigenschaften charakterisiert, um die Eigenschaften des Hüttensandglases und die Hüttensandreaktivität korrelieren zu können.

Dieser Beitrag beschreibt lediglich einige der wichtigsten Untersuchungsergebnisse sowohl mit Bezug zur Glastransformationstemperatur T_g und zur fiktiven Temperatur T_f als auch zum generellen Einfluss der thermischen Vorgeschichte auf die Reaktivität. Zusätzliche Veröffentlichungen, z. B. zu den Eigenschaften von Hüttensanden aus trockenen Abkühlprozessen, sind in Vorbereitung.

GLASEIGENSCHAFTEN

Die direkte Messung der Abkühlraten ist unmöglich. Aber ein glasiges Material (in unserem Fall der Hüttensand) speichert in seiner Struktur die Information über den vorigen Kühlprozess (sogenannte thermische Vorgeschichte). Ein üblicher Weg, um diese zu ermitteln, basiert auf der Bestimmung der fiktiven Temperatur T_f . Bild 1 zeigt, dass während der Abkühlung der Schlackenschmelze aus dem Gleichgewichtszustand der Schmelze die fiktive Temperatur T_f der physikalischen Temperatur T entspricht ($T_f = T$). Das System ist im Gleichgewicht. Mit fallender Temperatur nimmt die molekulare Beweglichkeit jedoch ab und die Viskosität der Schmelze steigt an. Ab einer bestimmten Temperatur ist die Zeit, die für

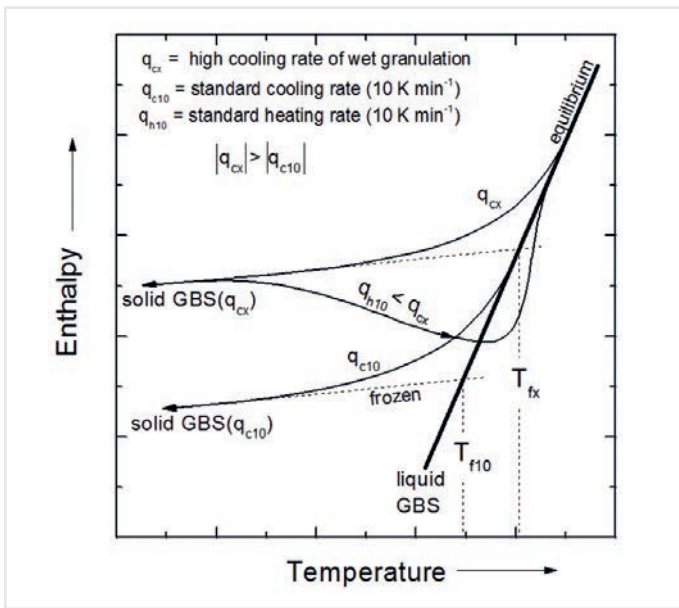


Bild 1: Schematische Abhängigkeit der Glaseenthalpie von Abkühl- und Aufheizbedingungen [3]

Parameter	HS 3	HS 13b	HS 14	
SiO ₂	37,6	38,0	34,6	M.-%
Al ₂ O ₃	9,8	12,4	13,7	
CaO	40,9	33,7	38,9	
MgO	6,4	11,3	8,4	
TiO ₂	0,61	0,61	1,16	
Na ₂ O-Äquivalent	0,62	1,74	0,68	
S ²⁻	0,58	0,61	0,79	
SO ₃	0,20	< 0,07	0,14	
CO ₂	0,14	0,05	0,11	
H ₂ O	0,14	0,16	0,23	
(CaO+MgO)/SiO ₂	1,26	1,18	1,44	-
Glas	100	99	98	Vol.-%

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung und Glasgehalt der Original-Hüttensande

eine strukturelle Entspannung (Relaxation) benötigt wird, länger als die Zeit, die die Schmelze bei dieser Temperatur verweilt. Dann friert die Struktur ein, das Material befindet sich nicht mehr im Gleichgewicht und bildet ein festes Glas ($T < T_f$). Die fiktive Temperatur hängt von der Abkühlrate ab, die die Schmelze durchläuft: ein schnelleres Abkühlen führt zu einer höheren fiktiven Temperatur und einer höheren Enthalpie. Somit weicht ein System umso mehr vom Gleichgewicht ab, je höher T_f ist. Die Glastransformationstemperatur T_g ist ein Sonderfall der fiktiven Temperatur T_f . Sie wird bestimmt für eine definierte thermische Vorgeschichte bei einer Abkühlrate von

10 K/min ($T_g = T_{f10}$ in Bild 1). Natürlich hängt T_g auch deutlich von der chemischen Zusammensetzung ab.

Die Relaxation des Hüttensandglases ist ein spontaner Prozess, der in der Natur konstant stattfinden würde. Jedoch benötigt die Relaxation bei Raumtemperatur geologische Zeiträume. Daher ist eine Temperung bei der Temperatur T_a unterhalb der Glastransformationstemperatur T_g notwendig, um in einem sinnvollen Zeitraum die fiktive Temperatur T_f in Richtung der physikalischen Temperatur T abzusenken und den Enthalpieinhalt des Glases zu vermindern.

MATERIALIEN UND METHODEN

Untersuchte Hüttensande

Im Forschungsvorhaben wurden 16 industriell granuliert (mit Wasser abgeschreckte) Hüttensande untersucht. Für die Temperversuche wurden 3 Hüttensande ausgewählt: HS 3, HS 13b und HS 14. Tabelle 1 zeigt ihre chemische Zusammensetzung und ihren Glasgehalt. Die chemische Zusammensetzung wurde mittels RFA (Haupt- und Nebenbestandteile), Nassanalytik (S^{2-} , SO_3) und IR-Spektroskopie (CO_2 , H_2O) bestimmt. Der Glasgehalt wurde mittels Durchlichtmikroskopie gemessen.

Temperungsregime und Glasanalytik

Die 3 ausgewählten Hüttensande wurden sowohl im Originalzustand mit höherem T_f als auch im getemperten Zustand mit niedrigerem T_f untersucht. Die Hüttensandgläser wurden bei $0,93 \times T_g$ für 1,5 h, 24 h und 96 h an Luft getempert. Dies erlaubte die

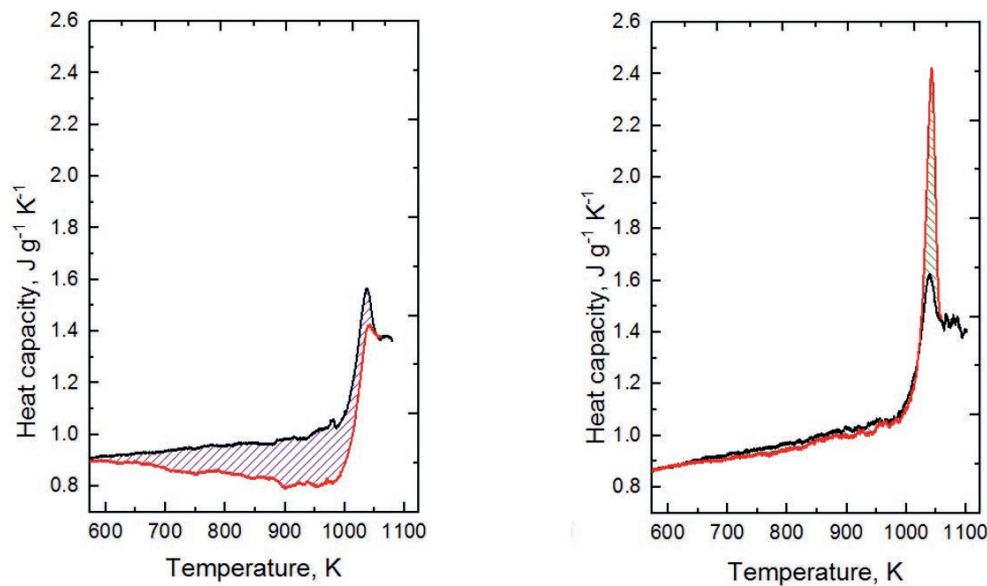


Bild 2: Wärmekapazitätskurven von HS 14 nach Nassgranulation (links) und nach 24-stündiger Temperung bei $0,93 \times T_g$ (rechts). Die rote Kurve repräsentiert die Wärmekapazität des ersten Upscans (cp_1), wohingegen die schwarze Kurve die Wärmekapazität des zweiten Upscans (cp_2) nach vorheriger Standardkühlung mit 10 K/min repräsentiert

Relaxation des Glases, veränderte auf diese Weise die thermische Vorgeschichte aus dem Granulationsprozess und senkte T_f sowie Enthalpieinhalt ab.

Für die kalorimetrischen Analysen wurde aus den Hüttensanden die Fraktion 355–500 μm ausgesiebt, um den Korngrößeneffekt auf die fiktive Temperatur zu minimieren. Die Fraktionen wurden anschließend kalorimetrisch untersucht und es wurden T_g und T_f so bestimmt, wie bereits detailliert in [5] beschrieben wurde. Der einzige Unterschied bestand darin, dass die fiktive Temperatur unter Verwendung eines vereinheitlichten Ansatzes berechnet wurde, der sowohl für $T_f > T_g$ als auch für $T_f < T_g$ gilt [4].

Die kalorimetrischen Messungen fanden in einem abgedeckten PtRh(80/20)-Tiegel unter Stickstoff statt. Die Proben wurden auf 771 °C (HS 13b) bzw. 794 °C

(HS 3 und HS 14) erhitzt, gefolgt von einer Abkühlung auf 40 °C und einem Wiederaufheizen auf 815 °C. Das Aufheizen, Abkühlen und Wiederaufheizen erfolgte mit 10 K/min. Der erste Upscan wurde mit der Originalprobe durchgeführt (unbekannte thermische Vorgeschichte), wohingegen der zweite Upscan für die Probe mit einer einheitlichen thermischen Vorgeschichte erfolgte, die zuvor durch die Standardkühlung bei 10 K/min erzeugt wurde. Für die Konvertierung der Signale der Dynamischen Differenzkalorimetrie in Wärmekapazitäten wurden sowohl die Basislinie als auch ein Saphirstandard mitgemessen. Um mögliche Inhomogenitäten zu kompensieren, wurden Doppelbestimmungen durchgeführt. Die Glastransformationstemperatur T_g wurde grafisch unter Verwendung zweier Tangenten ermittelt, die an die Basis bzw. an die abfallende Flanke der zweiten Messung cp_2 gelegt wurden.

Um die Originalabkühlrate q zu berechnen, wurde Gleichung (1) verwendet.

$$\log \eta(T_f) = K - \log q \quad (1)$$

Ein kritischer Punkt dabei ist die vorige Ermittlung der bei T_f vorliegenden Viskosität η . Sie kann im Gegensatz zu der Viskosität im schmelzflüssigen Zustand und derjenigen im Bereich um T_g nicht gemessen werden; für ihre Berechnung muss man auf verschiedene Modellansätze zurückgreifen [5].

Untersuchung der Zementeigenschaften

Um die Zementeigenschaften der originalen und getemperten Hüttensande zu bewerten, wurden sie zunächst in einer 10-kg-Kugelmühle auf ca. 4.200 cm^2/g (Blaine) gemahlen. Um den Einfluss des Hüttensands auf die Zementeigenschaften zu betonen, wurden gemäß der „Hüttensand-Datei“

HS	Status		T _g	T _f	log Viskosität bei T _f	Berechnete Abkühlrate
°C					Pa s	K s ⁻¹
3	Original		742	826	7,22	12160
	entspannt T _a = 668 °C	90 min		756	10,56	3
		24 h		728	12,38	4x10 ⁻²
		96 h		716	13,26	4x10 ⁻³
13b	Original		720	828	6,38	86439
	entspannt T _a = 650 °C	90 min		720	12,06	2x10 ⁻¹
		24 h		703	13,41	8x10 ⁻³
		96 h		686	14,94	2x10 ⁻⁴
14	Original		734	838	7,46	91300
	entspannt T _a = 666 °C	90 min		744	11,67	6x10 ⁻¹
		24 h		709	13,88	5x10 ⁻⁴
		96 h		699	14,60	4x10 ⁻⁵

Tabelle 2: Glasübergangstemperaturen und Abkühlraten der originalen und getemperten Hüttensande

des FEhS-Instituts [6] Hochofenzemente CEM III/B mit 75 M.-% gemahlenem Hüttensand und 25 M.-% gemahlenem Portlandzementklinker untersucht. Der gesamte SO_3 -Gehalt betrug 4,5 M.-% und wurde über die Zugabe von Anhydrit und Gips eingestellt. Die Festigkeitsentwicklung wurde gemäß EN 196-1 (Mörtelprismen 40 x 40 x 160 mm, w/z = 0,50) ermittelt. Die Hydratationswärmeentwicklung wurde über einen Zeitraum von 7 Tagen mittels isothermer Wärmeflusskalorimetrie gemäß DIN EN 196-11 bestimmt (Zementleim, w/z = 0,50).

ERGEBNISSE

Glasübergangstemperaturen und Abkühlraten

Als ein Beispiel zeigt Bild 2 für HS 14 die Wärmekapazitätskurven in Abhängigkeit von der Temperatur, wie sie sich aus den Messungen der Dynamischen Differenzkalorimetrie an zwei Upscans ergaben. Für die wassergranulierte Ori-

ginalprobe (Bild 2, links) zeigt der 1. Upscan (rot) den breiten exothermen Effekt, der der Freisetzung der während des nassen Granulationsprozesses im Hüttensand eingeschlossenen Enthalpie zugeschrieben wird. Der 2. Upscan (schwarz) für den standardgeköhlten Hüttensand zeigt keine exothermen Effekte (da die Kühlrate der Aufheizrate gleicht). Im Fall des getemperten HS 14 (Bild 2, rechts) stimmen der 1. und der 2. Upscan im Sub- T_g -Bereich überein ($T_g = 1.007$ K oder 734 °C), bei $T > T_g$ ist jedoch ein Überschwingen der cp_1 -Kurve erkennbar, die eine etwas geringere fiktive Temperatur T_f im Vergleich zur standardgeköhlten Probe anzeigt.

Die ermittelten Temperaturen T_g und T_f und die Abkühlraten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Wie aus der Tabelle hervorgeht, wurden die höchsten T_f -Werte für die industriell gekühlten Hüttensande bestimmt. Das Tempern senkte

die fiktive Temperatur in Richtung der Tempertemperatur T_g ab. Die Abkühlraten für die industriellen Hüttensande liegen sehr hoch. Im Hinblick auf die absoluten Werte muss darauf hingewiesen werden, dass die Berechnung der bei T_f vorliegenden Viskosität (Gleichung 1) unvermeidbar mit einer Unsicherheit behaftet ist [5]. Die sehr niedrigen Abkühlraten für die getemperten Proben sind nur theoretische Werte. Wenn eine reale Hochofenschlacke so langsam gekühlt würde und wenn dennoch ein glasiger Zustand nach wie vor sichergestellt wäre, dann hätte diese Schlacke die gleiche fiktive Temperatur wie der getemperte Hüttensand. In der Praxis erstarrt jedoch eine nicht abgeschreckte Hochofenschlacke als ein kristallines Material.

Chemische und physikalische Eigenschaften

In Tabelle 3 sind die Werte für verschiedene chemische und physika-

HS	Status	CO ₂	H ₂ O	Glas	Rein- dichte	Vickers
		M.-%		Vol.-%	g/cm ³	HV _{0.1}
3	Original	0,14	0,14	100	2,913	-
	entspannt T _a = 668 °C	0,11	0,05	100	2,957	-
		-	-	-	-	-
		0,11	0,12	100	2,969	-
13b	Original	0,05	0,16	99	2,895	606
	entspannt T _a = 650 °C	0,13	0,06	100	2,932	-
		0,09	0,18	95	2,943	648
		0,11	0,08	99	2,946	-
14	Original	0,11	0,23	98	2,910	599
	entspannt T _a = 666 °C	0,14	0,09	99	2,952	-
		0,12	0,22	99	2,958	633
		0,13	0,11	99	2,949	-

Tabelle 3: Eigenschaften der originalen und getemperten Hüttensande

lische Eigenschaften der originalen und getemperten Hüttensande HS 3, 13b und 14 zusammengestellt. Die Daten zeigen, dass keine Veränderung der chemischen Zusammensetzung vorliegt, weder hinsichtlich des chemisch gebundenen CO₂ und H₂O, wie es für länger in feuchter Atmosphäre gelagerte Hüttensande typisch ist, noch bezüglich des Sulfats, wie es bei einer Umwandlung des Sulfids entstehen könnte. Auch der Glasgehalt ist nahezu unverändert, wenn man die Unsicherheit der Messmethode berücksichtigt (Durchlichtmikroskopie, Bild 4).

Der Anstieg der Reindichte (gemessen mittels He-Pyknometrie) während der Temperung ist ein Indikator dafür, dass das entspannte Glas dichter ist. Auch die Vickershärte stieg an. Beides entspricht sowohl den thermodynamischen Erwartungen (geringere Enthalpie = geringeres Volumen = dichtere Struktur = höhere Reindichte) als auch den Erfahrungen bei anderen Glassystemen.

Röntgenbeugungsaufnahmen und lichtmikroskopische Analysen bestätigen, dass die Temperung < T_g keine Kristallisation bewirkte, wie Bild 3 exemplarisch für HS 13b zeigt. Lediglich nach 96 h konnten Spuren von Gehlenit nachgewiesen werden. Bild 4 verdeutlicht den glasigen Charakter sowohl der originalen als auch der getemperten Schlacken. Die vereinzelt zu beobachtenden farbigen Zonen in einzelnen Körnern kennzeichnen sehr geringe kristalline Anteile.

Zementeigenschaften

Die Mörteldruckfestigkeit im Alter zwischen 2 und 91 Tagen ist im Bild 5 dargestellt. Die schwarzen Linien geben die typisch niedrige Standardabweichung für jede Festigkeitsprüfung an. Zwischen 2 und 28 Tagen ist es offensichtlich, dass alle Zemente mit getemperten Hüttensanden zu einer geringeren Druckfestigkeit führen. Nach 91 Tagen scheint der Einfluss der Temperung geringer zu sein. Dies gilt aber auch für den Einfluss der chemischen Zusammensetzung.

Für HS 13b ist nach 2 Tagen der Effekt aufgrund der insgesamt niedrigeren Reaktivität, die aus der niedrigen Basizität resultiert (vgl. Tabelle 1) sehr gering. Für HS 14 jedoch, der sowohl eine höhere Basizität als auch einen höheren Al₂O₃-Gehalt aufwies, war auch bereits nach 2 Tagen der negative Einfluss der Temperung erheblich. Bild 6 zeigt, dass der Einfluss der fiktiven Temperatur auf die Druckfestigkeit innerhalb des untersuchten T_r-Bereichs nicht linear ist. Die Abhängigkeit verläuft positiv: Eine höhere fiktive Temperatur korrespondiert mit einer höheren Druckfestigkeit. Jedoch muss auch der signifikante Einfluss der chemischen Zusammensetzung berücksichtigt werden.

Die Ergebnisse der Hydratationswärmemessungen sind in Bild 7 exemplarisch für HS 14 gezeigt. In allen Fällen war der 2. Peak des spezifischen Wärmeflusses, der typisch für die Hüttensandreaktion ist, im Vergleich zu den Original-Hüttensanden für die Zemente mit

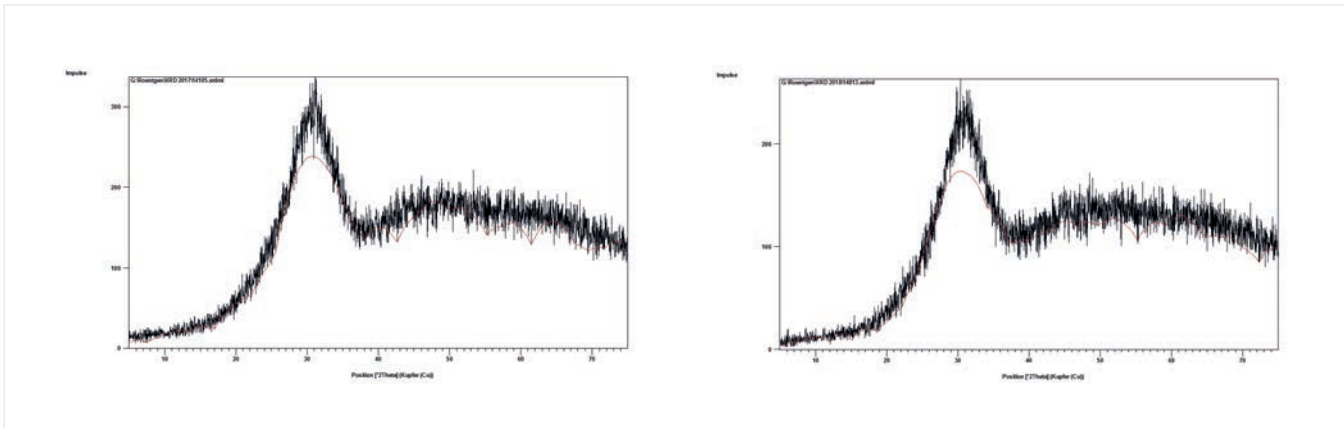


Bild 3: RBA von HS 13b vor (links) und nach (rechts) 24-stündiger Temperung

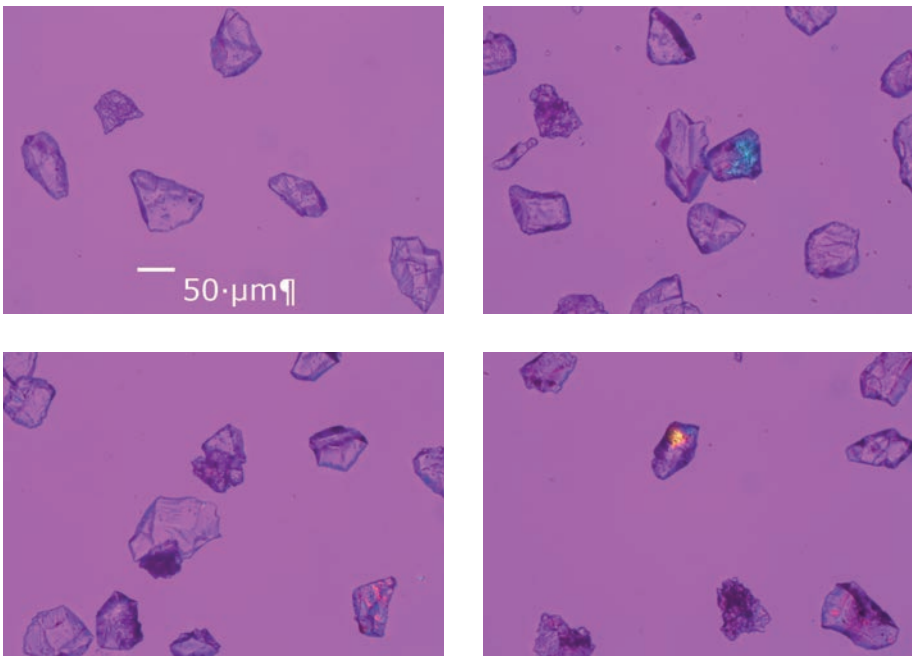


Bild 4: Fraktion 40–63 µm der gemörserten Hüttensande HS 13b (oben) und HS 14 (unten) vor (links) und nach (rechts) 24-stündiger Temperung (Durchlichtmikroskopie)

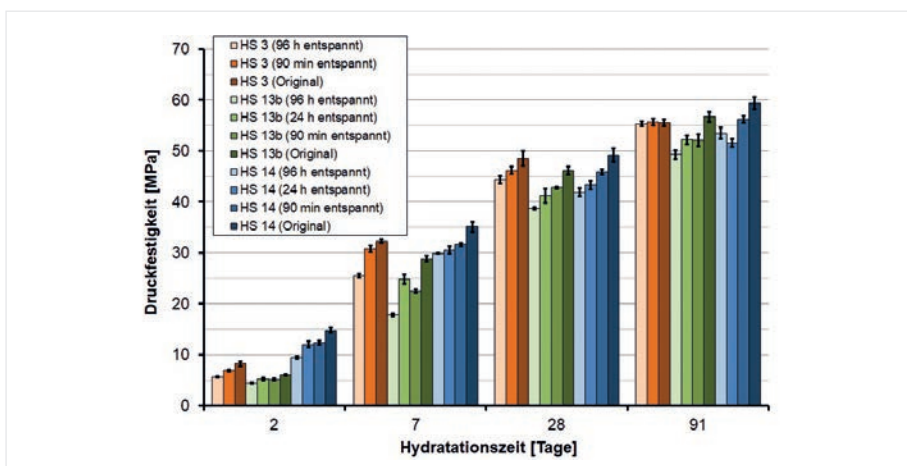


Bild 5: Mörtelfestigkeiten für Hochofenzemente (75 M.-% Hüttensand) mit originalen und getemperten Hüttensanden

den getemperten Hüttensanden signifikant niedriger, wohingegen der 1. Peak nach etwa 12 Stunden, der aus der Klinkerreaktion resultiert, nahezu unverändert blieb. Der Effekt ist stärker ausgeprägt, wenn die Temperzeit länger und damit der Enthalpieinhalt geringer war. Es zeigte sich, dass eine Temperzeit von 90 Minuten bereits ausreichend war für einen signifikanten Reaktivitätsverlust. Jedoch variierte die gesamte Hydrationswärme nach 7 Tagen nur in begrenztem Maß.

ZUSAMMENFASSUNG

Zum ersten Mal war es möglich zu verifizieren, dass die thermische Vorgeschichte eines Hüttensands einen signifikanten Einfluss auf die technischen Eigenschaften von hüttensandhaltigen Zementen hat. Wie aus grundlegenden thermodynamischen Überlegungen heraus erwartet werden kann, weist ein getempert Hüttensand mit niedrigerer Enthalpie (= niedrigerer fiktiver Temperatur) im Vergleich zu industriellen Hüttensanden eine geringere Reaktivität im Sinne von Hydrationswärme- oder Festigkeitsentwicklung eines hüttensandhaltigen Zements auf. Dieser Zusammenhang ist von großer Bedeutung. Er erklärt sehr

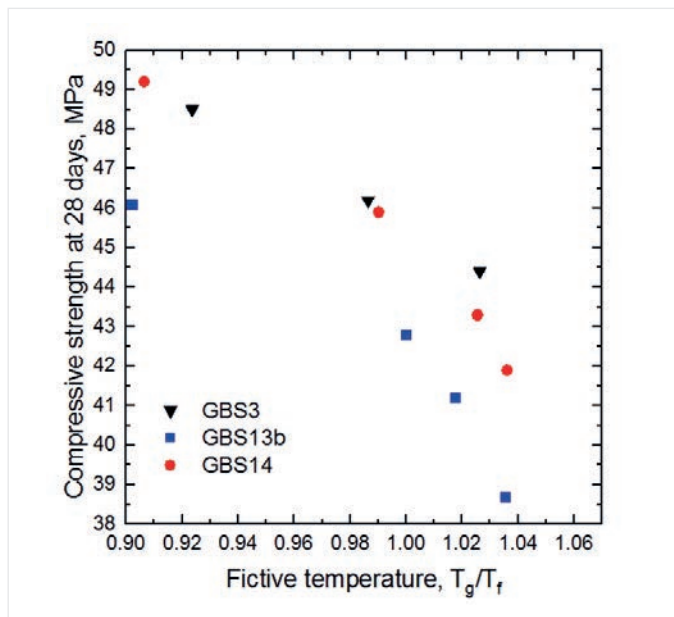


Bild 6: Abhängigkeit der 28-Tage-Mörtelfestigkeit von Hochofenzementen von der fiktiven Temperatur der Hüttensande

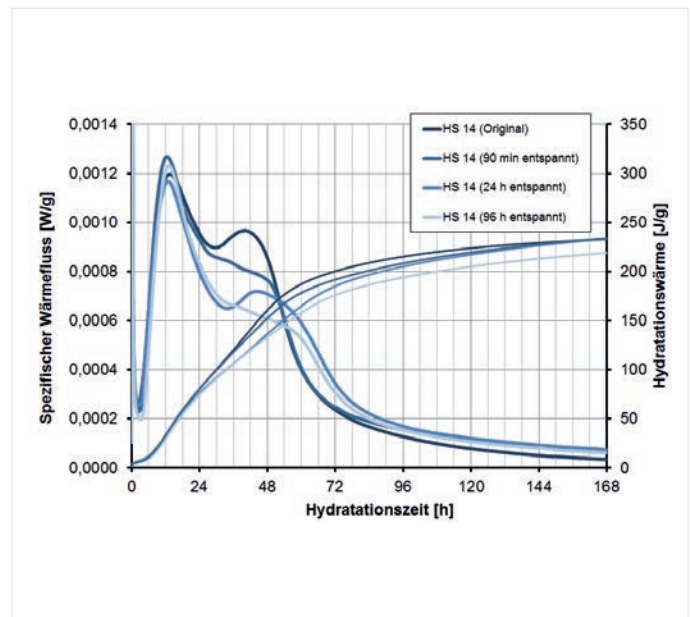


Bild 7: Hydratationswärmern für Hochofenzemente (75 M.-% Hüttensand) mit originalen und getemperten Hüttensanden

gut, warum die allein auf der chemischen Zusammensetzung und dem Glasgehalt beruhenden Versuche, die latent hydraulische Eigenschaft von Hüttensand zu erklären und die Festigkeitsentwicklung von hüttensandhaltigen Zementen zu prognostizieren, fehlschlagen. Nun muss untersucht werden, ob eine standardisierte Temperprozedur genutzt werden kann, um jede thermische Vorgeschichte eines Hüttensands auszugleichen und auf diese Weise eine bessere Korrelation zwischen chemischer Zusammensetzung und Reaktivität zu erhalten, während alle anderen Rahmenbedingungen (Glasgehalt, Feinheit, Mischungen etc.) konstant gehalten werden. Der Zusammenhang erlaubt auch die Schlussfolgerung, dass eine höhere Abkühlrate während des nassen oder trockenen Granulationsprozesses oder eine höhere Temperatur der flüssigen Hochofenschlacke zu einer höheren Hüttensandreaktivität führen sollten.

Die vorstehend beschriebenen Ergebnisse beschreiben außerdem sehr gut, warum die Reaktivität eines trocken erzeugten „Hüttensands“ im Vergleich zur herkömmlich nass granulierten Schlacke niedriger ist. Das Abkühlen mit großen Luftströmen ist im Vergleich zu klassischen Wassergranulationsanlagen langsamer, auch wenn es zu einer glasigen Schlacke führt. Diese spezifischen Untersuchungsergebnisse werden in Kürze veröffentlicht.

DANKSAGUNG

Das IGF-Vorhaben Nr. 19416 der 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 (BMWi) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Die Autoren danken für die Unterstützung.

LITERATUR

- [1] Schröder, F.: Blastfurnace slags and slag cements. Proceedings of the 5th International Congress on the Chemistry of Cement, Tokyo, Japan, 1968
- [2] Ehrenberg, A.; Romero Sarcos, N.; Bornhöft, H.; Deubener, J.: AiF-Forschungsvorhaben 19416, Faktoren der Glasbildung von Hüttensand und deren Einfluss auf Glasstruktur und Reaktivität unter Berücksichtigung verschiedener Granulationsverfahren. 01.04.2017–31.10.2019
- [3] Moynihan, C.T.; Easteal, A.J.; De Bolt, M.A.; Tucker, J.: Dependence of the fictive temperature of glass on cooling rate. J Am Ceram Soc 59 (1976) pp. 12–16
- [4] Guo, X.; Potuzak, M.; Mauro, J.C.; Allan, D.C.; Kiczinski, T.J.; Yue, Y.: Unified approach for determining the enthalpic fictive temperature of glasses with arbitrary thermal history. J Non-Cryst Solids 357 (2011) pp. 3230–3236
- [5] Pronina, N.; Krüger, S.; Bornhöft, H.; Deubener, J.; Ehrenberg, A.: Cooling history of a wet-granulated blast furnace slag. J Non-Cryst Solids 499 (2018) pp. 344–349
- [6] Ehrenberg, A.: Granulated blast furnace slag – From laboratory into practice. Proceedings of the 14th International Congress on the Chemistry of Cement, Beijing, China, 2015

NACHRUF ZUM TODE VON HERRN DIPL.-ING. KLAUS LEHMANN

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

Am 11. August 2019 verstarb im Alter von 64 Jahren Herr Dipl.-Ing. Klaus Lehmann. Herr Lehmann war seit fast 30 Jahren in unserem Institut in leitender Funktion tätig. Er hat als Dipl.-Bauingenieur das institutseigene KompetenzForum Bau gegründet und aufgebaut. Mit dem ihm eigenen unermüdlichen Einsatzwillen und dem für diese Aufgabe grundlegend bedeuten- den Fachwissen hat er das Kom- petenzForum Bau zu einem nach- haltig erfolgreichen und integralen Bestandteil des FEhS-Instituts ge- macht.

Nach seinem Studium in Essen be- gann er seine berufliche Karriere 1979 bei der MC-Bauchemie. Zum 1. Januar 1991 wechselte Herr Lehmann dann als Abteilungs- leiter und stellvertretender Lei- ter der Baustoffprüfstelle zur Forschungsgemeinschaft Eisen- hüttenschlacken (heute FEhS – Institut für Baustoff-Forschung). Herr Lehmann verschaffte sich aufgrund seines Fachwissens in kürzester Zeit hohes Ansehen und Respekt. Er hat das KompetenzFo- rum Bau nicht nur regional, son- dern auch im weiteren Umkreis zu einem führenden Ansprechpartner rund um das Thema Betonbau ge- macht.

Besonders hervorzuheben ist das ehrenamtliche Engagement von Klaus Lehmann, der sich über lan- ge Jahre in zahlreichen Gremien des Betonbaus engagierte. So war er zum Beispiel Güteschutzbeauf- tragter der Landesgütegemein- schaft Instandsetzung von Beton- bauwerken in Nordrhein-Westfalen sowie Gründungs- und Vorstands- mitglied der Gütegemeinschaft Planung und Instandhaltung von Betonbauwerken (GUEP) e.V.

Er hat schon frühzeitig die Be- deutung der Nachwuchsarbeit für das Thema Betonbau und Be- tonbauinstandsetzung erkannt. So war Klaus Lehmann nach ei- ner Lehrtätigkeit an der Fach- hochschule Bochum seit 1998 an der Universität Essen im Bereich Bauingenieurwesen als Lehrbe- auftragter für das Sondergebiet Instandsetzen von Massivbauwer- ken tätig.

Bei Klaus Lehmann war der Beruf auch gleichzeitig Berufung. Er ist seinen beruflichen Aufgaben aus voller Überzeugung und mit gro- ßer Leidenschaft nachgegangen. Dies war sicherlich auch maßgeb- licher Grund für seinen Erfolg und die Verdienste, die er sich für un- ser Institut erworben hat.

Darüber hinaus war er ein wichti- ger Ansprechpartner für alle Mit- arbeiterinnen und Mitarbeiter des FEhS-Instituts, der immer mit Rat und Tat zur Seite stand. Für alle Probleme wurden pragmatische Lösungen gefunden.

Klaus Lehmann war ein Vordenker, der es verstand, mit seiner offe- nen und lebenswerten Art auf die Menschen zuzugehen und sie für sich und seine berufliche Leiden- schaft zu gewinnen. Herr Lehmann hinterlässt bei uns eine schmerzli- che und große Lücke.

Die Mitarbeiterinnen und Mitar- beiter des FEhS-Instituts werden Herrn Dipl.-Ing. Klaus Lehmann ein ehrendes Andenken bewahren.

10. EUROSLAG-KONFERENZ FORDERT FAIREN UMGANG MIT EISENHÜTTENSCHLACKEN

Sekundärrohstoffe schonen natürliche Ressourcen

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

Vom 8. bis 11. Oktober 2019 fand in Thessaloniki die 10. Konferenz des europäischen Schlackenverbandes EUROSLAG statt. Die Konferenz wurde gemeinsam von der Aristoteles-Universität, dem griechischen Schlackenverband AEI-FOROS S.A. und EUROSLAG organisiert. Mit rund 140 Teilnehmern aus insgesamt 29 Ländern, unter ihnen Hersteller und Vermarkter von Eisenhüttenschlacken, Vertreter von Politik, Verwaltung und Verbänden sowie Wissenschaftler, war die Konferenz international besetzt. Die Kernbotschaft der Veranstaltung wurde bereits aus dem Titel „Slag based products – best practices for Circular Economy“ deutlich: Die schlackenbasierten Baustoffe und Düngemittel aus der Stahlindustrie sind bereits seit langer Zeit bestes Beispiel für gelebte Ressourcenschonung. Gleichzeitig wurde im Rahmen der Konferenz auch deutlich, dass in diesem Zusammenhang noch „Luft nach oben“ ist: Kreislaufwirtschaft und Ressourcenschonung könnten mit dem zusätzlichen Einsatz von Baustoffen und Düngemitteln aus Eisen- und auch Metallhüttenschlacken noch weiter gefördert werden – Ziele, die sowohl die Vereinten Nationen als auch die Europäische Union einfordern. Die Umsetzung scheitert jedoch häufig an den politischen Rahmenbedingungen, die die Verwendung von schlackenbasierten

Produkten einschränken. Beispielfähig ist in diesem Zusammenhang die Nichtzulassung von Sekundärbaustoffen bei öffentlichen Ausschreibungen zu nennen. In Deutschland hat das FEhS-Institut dieses Thema als eine der Kernforderungen in den Entscheidungsprozess eingebracht. Der diesbezügliche Vorschlag zur Optimierung der rechtlichen Rahmenbedingungen ist in den Referentenentwurf zur Novellierung des Kreislaufwirtschaftsgesetzes eingeflossen. Auf europäischer Ebene wird es im Rahmen der Diskussion um den „Circular Economy Action Plan“ darum gehen, den Rechtsrahmen analog anzupassen.

Da die politischen Rahmenbedingungen für den Einsatz von Baustoffen und Düngemitteln aus der Stahlindustrie immer wichtiger werden, wurde bei der EUROSLAG das erstmals bei der vorletzten Konferenz 2017 in Metz eingeführte Format der Podiumsdiskussion mit politischen Entscheidungsträgern fortgeführt. Die zentralen Anliegen der Veranstalter waren dabei die Wiederherstellung der Balance zwischen den Ansprüchen an Boden- und Gewässerschutz auf der einen und der Förderung von Kreislaufwirtschaft und Ressourcenschonung durch den Einsatz von Eisenhüttenschlacken auf der anderen Seite.

In der zweiten Session der Konferenz „Utilization and best practices“ standen bei zehn Vorträgen und Diskussionen die Verarbeitung und die spezifischen Eigenschaften von Eisenhüttenschlacken sowie Erfahrungen beim Einsatz von Baustoffen und Düngemitteln in der Praxis im Mittelpunkt. Abschließend präsentierten in der dritten Session zehn Experten aktuelle Projekte zum Thema „Research and innovation“, unter anderem zu Inhaltsstoffen und chemischen Reaktionen von Eisenhüttenschlacken sowie zur Optimierung von schlackenbasierten Produkten.

Die 11. EUROSLAG-Konferenz

wird auf Einladung des
FEhS-Instituts vom
5. bis 8. Oktober 2021
in Köln stattfinden.

www.euroslag.com
www.fehs.de
www.rohstoff-schlacke.de



Impressum // Herausgeber: FEhS-Institut e. V., Duisburg // **Verantwortlich:** Thomas Reiche, Geschäftsführer // **Gestaltung:** del din design

FEhS – Institut für Baustoff-
Forschung e.V.
Bliersheimer Straße 62
47229 Duisburg

Telefon: 02065 9945-0
Telefax: 02065 9945-10
E-Mail: fehs@fehs.de
www.fehs.de

