

Report.

Wissenschaftsprojekte des FEhS-Instituts 2025

ISSN 2701-6684 (print) | 2701-6706 (online) | 32. Jahrgang

- 3** Elektrorohreischlacken aus der Dri-Ein-schmelzer-Route als Zementhauptbestandteil (SAVE CO2)
> David Algermissen, M. Sc.; Dr.-Ing. Andreas Ehrenberg; Dominik Ebert, M. Sc.; Dr.-Ing. Volkert Feldrappe; Ankur Gaikwad, M. Sc.; Dr.-Ing. Daniel Maga; Gökhan Karagülmez, M. Sc.; Professor Dr.-Ing. Rüdiger Deike; Julian Kuschewski, M. Sc.; Dr.-Ing. Jannes König; Dr.-Ing. Daniel Schubert; Dr.-Ing. Julian Suer
- 27** Was lange währt: Langzeitversuche des Zementlabors (Teil 1)
> Dr.-Ing. Andreas Ehrenberg; Dr.-Ing. Volkert Feldrappe
- 43** Erzeugung und Nutzung von Eisenhütten-schlacken in Deutschland im Jahr 2024
> Dr.-Ing. Thomas Merkel
- 45** Entwicklung von Abkühlverfahren zur Herstellung von mineralischen Strahlmitteln aus sauren Schlacken
> Dipl.-Geogr. Martin Leson

ELEKTROROHEISENSCHLACKEN AUS DER DRI-EINSCHMELZER-ROUTE ALS ZEMENTHAUPTBESTANDTEIL (SAVE CO₂)

David Algermissen, M. Sc.; Dr.-Ing. Andreas Ehrenberg;
Dominik Ebert, M. Sc.; Dr.-Ing. Volkert Feldrappe
(FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e. V., Duisburg)

Ankur Gaikwad, M. Sc.; Dr.-Ing. Daniel Maga
(Fraunhofer-Institut UMSICHT, Oberhausen)

Gökhan Karagülmez, M. Sc.; Professor Dr.-Ing. Rüdiger Deike;
Julian Kuschewski, M. Sc.
(Universität Duisburg-Essen – Institut für Technologien der Metalle, Duisburg)

Dr.-Ing. Jannes König
(Heidelberg Materials AG, Heidelberg)

Dr.-Ing. Daniel Schubert; Dr.-Ing. Julian Suer
(thyssenkrupp Steel Europe AG, Duisburg)

EINLEITUNG

In Deutschland erfolgt die heutige Stahlherstellung zu 71 % über die Erzeugungsrouten Hochofen/LD-Konverter (integrierte Route) und zu 29 % über den Elektrolichtbogenofen (Elektrostahlroute). In Europa (EU-27) liegen diese Anteile bei 56 % bzw. 44 % [1]. In den heutigen Elektrolichtbogenöfen in Europa wird nahezu ausschließlich Schrott als Einsatzmaterial zur Rohstahlerzeugung genutzt, wodurch sie nicht auf die Primärstoffe Eisenerz und Kohle/Koks angewiesen sind. Dadurch können die Elektrolichtbogenöfen, in Abhängigkeit vom bereitgestellten Strommix, gegenüber der integrierten Route bereits heute mit signifikant niedrigeren CO₂-Emissionen wirtschaftlich produzieren (410 kg CO₂ je t Rohstahl statt 1.921 kg/t [2]).

Die Fortschritte in der Entwicklung haben den Hochofenprozess an die Grenze des thermodynamischen Optimums gebracht. Selbst theoretisch sind signifikante Fortschritte bis 2050 zur Erreichung einer klimaneutralen Produktion nicht realisierbar. Gleichzeitig ist eine Erhöhung der Stahlproduktion im Elektrolichtbogenofen aufgrund begrenzter Schrotterfügbarkeit und notwendiger Qualitätsanforderungen nicht durchführbar. Aus diesen Gründen konzentriert sich die Stahlindustrie auf die Einführung neuer Tech-

nologien, welche CO₂-Emissionen grundsätzlich vermeiden – auch bekannt als Carbon Direct Avoidance (CDA).

Die industrielle Herstellung von Zement mit reduziertem Klinkeranteil beruht in Europa seit Jahrzehnten auf der Nutzung granulierter Hochofenschlacke (Hüttsand) als latent hydraulischem Hauptbestandteil. Dieser Stoffkreislauf verbindet die Stahl- mit der Zementindustrie: Schlacke aus der klassischen BF/BOF-Route (BF: Blast Furnace, Hochofen; BOF: Basic Oxygen Furnace, Konverter) wird wassergranuliert, gemahlen und als Zementhauptbestandteil eingesetzt, wodurch die CO₂-Emissionen des Bindemittels signifikant gesenkt werden. Mit der forcierten Dekarbonisierung der Stahlerzeugung und der damit einhergehenden Substitution des Hochofens durch wasserstoffbasierte Direktreduktion (DRI) und nachgeschaltete elektrische Einschmelzprozesse (z. B. Einschmelzer oder Elektrolichtbogenofen (EAF)) entstehen jedoch neue Schlackentypen, die in ihrer Chemie, Mineralogie und Herstellungslogik von der etablierten Hochofenschlacke abweichen. Ohne geeignete Nutzungspfade würde der Rohstoffstrom für klinkereffiziente Zemente schrumpfen und die CO₂-Bilanz der Zementindustrie sich verschlechtern.

PROJEKT SAVE CO2

Das zweistufige Verfahren zur Integration einer Direktreduktionsanlage (DR-Anlage) in den Stahlerzeugungsprozess ist der Weg über den Einschmelzer und einen Konverter. Bei der Nutzung eines Einschmelzers, direkt unter der Direktreduktionsanlage (Bild 1), wird neben einem Elektro-roheisen auch eine Schlacke erzeugt, welche in Abhängigkeit der Schlackenbildner der Hochofenschlacke nicht unähnlich sein kann.



DR-Anlage mit Einschmelzer

Wasserstoff als Reduktionsmittel in DR-Anlage
Grüner Strom als Energieträger im Einschmelzer

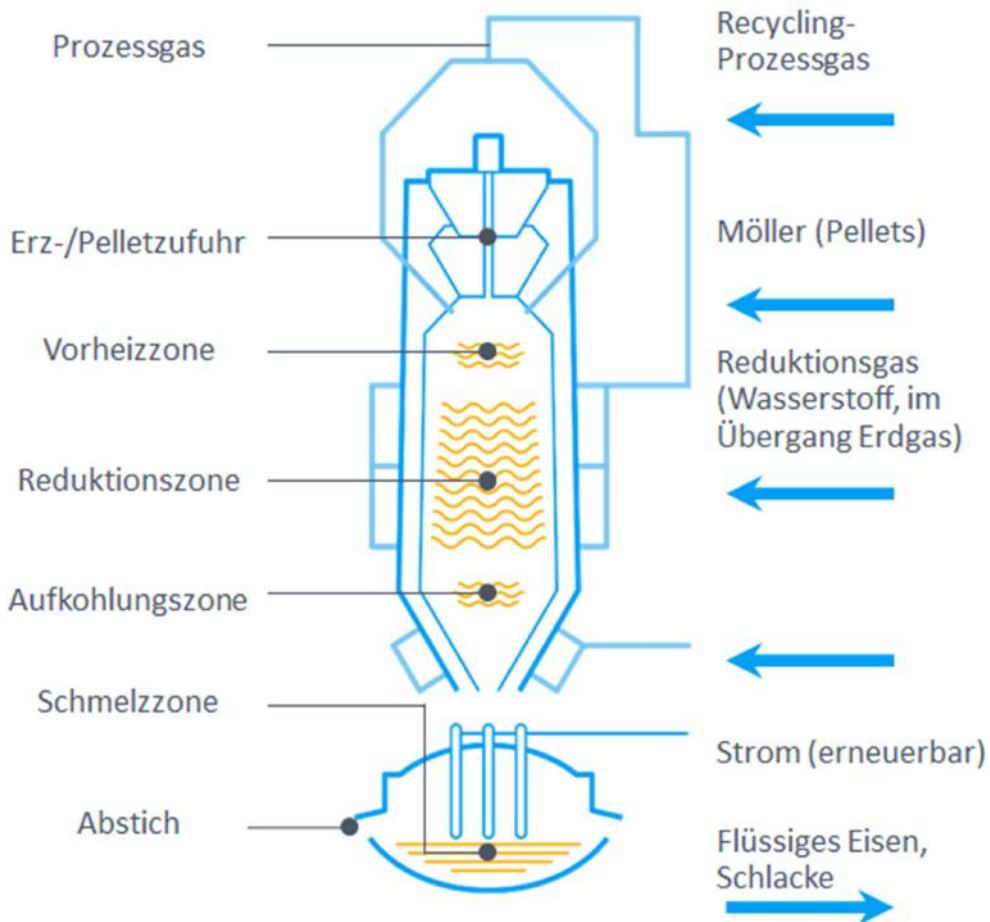


Bild 1: Schematische Darstellung einer DR-Anlage mit Einschmelzer [4]

Untersuchungen zu dieser Schlacke waren Gegenstand des BMBF-Forschungsvorhabens „SAVE CO₂“, das die Schaffung einer alternativen Verwendung einer auf DRI-Basis erzeugten Elektroerzeisenschlacke für die Zementindustrie zur Verringerung der CO₂-Emissionen zum Ziel hat [3]. Während Hochofenschlacken seit Jahrzehnten als hochwertiger Sekundärrohstoff in der Zementindustrie genutzt und umfassend genormt sind, existieren für Schlacken aus DRI-basierten Prozessen weder empirische Daten noch industrielle Anwendungen. Entsprechend fehlte ein grundlegendes Verständnis über die chemisch-mineralogische Beschaffenheit, Glasbildung, Umweltverträglichkeit und hydraulische Aktivität dieser neuen Schlackentypen.

Projektziel war es, die neue Prozessroute aus Direktreduktionsanlage und elektrischem Einschmelzer zu begleiten, die dabei zukünftig entstehenden Schlacken zu modellieren, zu erzeugen, systematisch zu charakterisieren und deren Eignung als CO₂-reduzierte Alternative zu Hochofenschlacke nachzuweisen. Das Konsortium bestand aus dem Stahlerzeuger thyssenkrupp Steel Europe AG, dem Zementhersteller Heidelberg Materials AG sowie als wissenschaftliche Partner das Institut für Technologien der Metalle der Universität Duisburg-Essen, dem Fraunhofer-Institut UMSICHT und dem FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e. V. als Verbundkoordinator.

Im Mittelpunkt stand die Untersuchung der Abhängigkeit der Schlackeneigenschaften von variablen Einsatzstoffen und Prozessparametern sowie die Bewertung der technischen und wirtschaftlichen Voraussetzungen für eine vollständige stoffliche Nutzung in der Zementindustrie. Damit sollte sichergestellt werden, dass die Vorteile der Dekarbonisierung in der Stahlproduktion nicht durch höhere Emissionen oder Deponierung in der Baustoffindustrie konterkariert werden.

Die Arbeiten umfassten Labor-, Pilot- und Großversuche, die Bestimmung der chemischen, mineralogischen und latent hydraulischen Eigenschaften der Schlacken sowie Zement- und Betonprüfungen. Ergänzend wurden Umweltanalysen, Lebenszyklus- und Wirtschaftlichkeitsbewertungen durchgeführt.

Der Forschungsbedarf bestand sowohl in der prozessmetallurgischen Analyse und Einstellung geeig-

netter Schlackenzusammensetzungen als auch in der zementtechnischen Bewertung der daraus resultierenden Materialien. Erst durch eine solche interdisziplinäre Betrachtung konnte sichergestellt werden, dass die Dekarbonisierung der Stahlproduktion nicht zu einem Wegfall bewährter Stoffkreisläufe zwischen Stahl- und Zementindustrie führt. Das Projekt SAVE CO₂ setzte genau an dieser Schnittstelle zwischen metallurgischer Prozessentwicklung (Viskosität, elektrische Leitfähigkeit) und Baustoffforschung an, um die wissenschaftliche Lücke zwischen zukünftiger DRI-Einschmelzer-Technologie und nachhaltiger Nebenproduktnutzung zu schließen.

AUSGANGSMATERIALIEN UND RESULTIERENDE SCHLACKEN

Im Rahmen des Projekts wurde eine Auswahl direkt reduzierter Rohstoffe aus unterschiedlichen Herkunftsregionen beschafft und untersucht. Dies entspricht den Randbedingungen der geplanten großindustriellen Anlage, in der Erze unterschiedlicher Qualitäten und Provenienzen reduziert werden sollen. Zu Beginn wurden die eingesetzten Rohstoffe umfassend charakterisiert, um eine belastbare Basis für die nachfolgenden Schmelzversuche zu schaffen. Dabei wurden vier unterschiedliche DRI- beziehungsweise HBI-Qualitäten untersucht:

- Hot Briquetted Iron aus Russland (HBI, Bild 2 a))
- Direct Reduced Iron aus dem Iran (DRI-I, Bild 2 b))
- Direct Reduced Iron aus Ägypten (DRI-Ä, Bild 2 c))
- Wasserstoffreduziertes Direct Reduced Iron (DRI-H₂, Bild 2 d))

Die Proben stammten aus unterschiedlichen Lagerstätten und lagen in Form von Briketts oder Pellets vor.

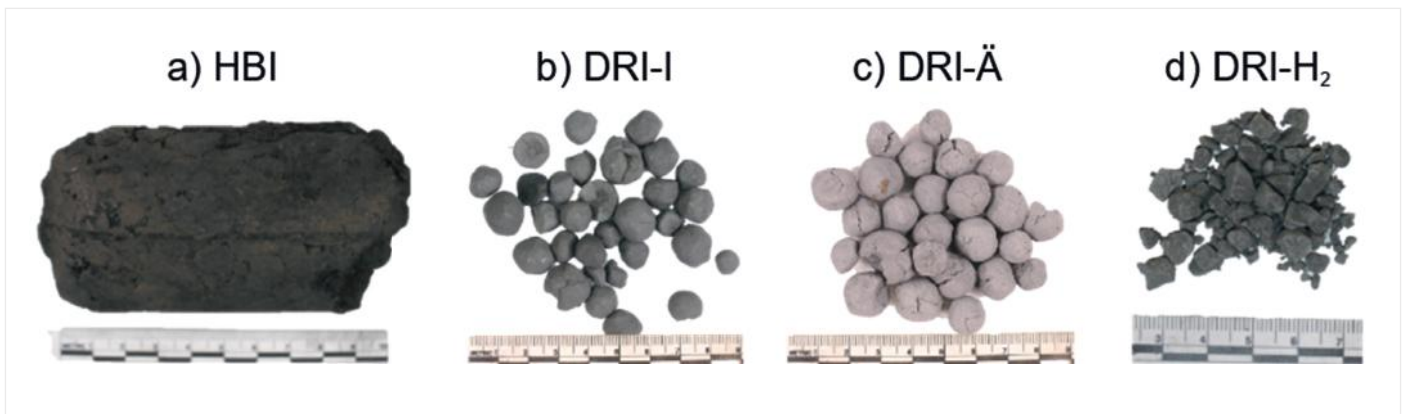


Bild 2: Ausgangszustand DRI- und HBI-Qualitäten

Tabelle 1: Kohlenstoff- und Schwefel-Gehalte der untersuchten DRI-/HBI-Qualitäten

[M.-%]	HBI	DRI-I	DRI-Ä	DRI-H ₂
C (Spannweite)	1,10 – 3,13	1,17 – 2,64	2,3 – 2,97	–
C (Mittelwert)	1,88	1,99	2,54	0,026
S (Mittelwert)	0,0020	0,0042	0,0053	0,0042

Der Ganganteil im DRI-/HBI-Material, bestehend aus Oxiden, die nicht in die Metallphase übergehen, beträgt typischerweise etwa 10 M.-% und stellt die Ausgangsbasis der späteren Schlacke dar. Von besonderer Bedeutung sind hierbei die Hauptoxide SiO_2 , Al_2O_3 , CaO und MgO sowie lagerstätten- und prozessabhängige Neben- und Spurenelemente wie TiO_2 , V_2O_5 und Alkalien. Darüber hinaus variiert der Kohlenstoffgehalt im DRI in Abhängigkeit vom jeweiligen Reduktionsprozess (Tabelle 1).

Aufbauend auf der Charakterisierung der Ausgangsmaterialien wurden am Institut für Technologien der Metalle (itm) der Universität Duisburg-Essen systematische Schmelzversuche im Labormaßstab durchgeführt. Ziel war es, ein grundlegendes Verständnis des Aufschmelz- und Aufschäumverhaltens der untersuchten Einsatzstoffe HBI, DRI-I, DRI-Ä und DRI-H₂ zu gewinnen. Darüber hinaus dienten die Versuche der Auswahl geeigneter Tiegelmateriale für nachfolgende Untersuchungen im Elektroofen. Hierfür kamen Induktionsöfen unterschiedlicher Kapazitäten (2–80 kg) sowie ein Vakuuminduktionsofen mit Einsatzmengen bis 5 kg zum Einsatz.

Schlackenchemie und Metallphase

Das neutrale Umschmelzen von DRI und HBI führt zur Bildung von Schlacken, deren chemische und mineralogische Eigenschaften signifikant von denen konventioneller Hochofenschlacken abweichen. Für eine Nutzung dieser Schlacken in der Zementindustrie ist daher eine gezielte Anpassung der Zusammensetzung, beispielsweise durch die Zugabe von Kalk, erforderlich. Zur Bestimmung geeigneter Zuschlagmengen wurden die verschiedenen DRI-Qualitäten sowie das HBI zunächst unter inerten Bedingungen im Induktionsofen und im Vakuuminduktionsofen neutral umgeschmolzen. Ergänzend dazu erfolgten entsprechende Versuche im eigens entwickelten Elektroofen des itm, in dem die Proben ebenfalls neutral aufgeschmolzen und anschließend analysiert wurden (Bild 3).

Die gewonnenen Schlacken- und Metallproben wurden analytisch untersucht und auf dieser Basis ein Berechnungsmodell entwickelt, das sowohl Massenbilanzen als auch typische Reduktions- und Oxidationsreaktionen zwischen Schlacke und Metallphase berücksichtigt.

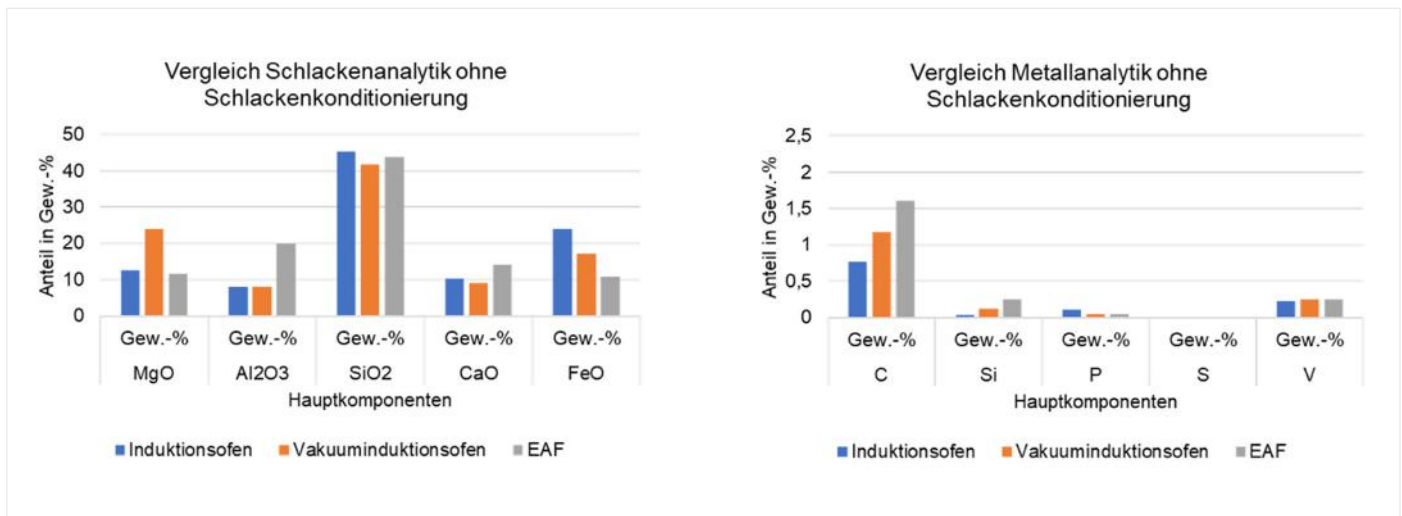


Bild 3: Vergleich Schlackenanalytik (links) und Metallanalytik (rechts) der neutral umgeschmolzenen Ausgangsstoffe

Im EAF des itm konnten mehrere Konditionierungsversuche mit Schmelzmassen von bis zu etwa 100 kg erfolgreich durchgeführt werden. Dabei zeigte sich, dass die Ergebnisse aus Schmelzversuchen im Labormaßstab (ca. 1 kg) auf größere Schmelzmengen übertragbar sind. In allen untersuchten Fällen konnte die angestrebte Anpassung der Schlackenzusammensetzung realisiert und eine Schlacke erzeugt werden, deren mineralogische Phasen mit denen von Hütten sand vergleichbar sind.

HERSTELLUNG VON LABORSCHLACKEN

Die Untersuchung der Ausgangsmaterialien zeigt, dass die im reduzierten Material verbleibende Gangart in der Regel ein Verhältnis von CaO zu SiO₂ (einfache Basizität B₂) aufweist, das deutlich unter 1 liegt und teilweise Werte von lediglich etwa 0,2 erreicht. In diesem Zustand ist das Material sowohl aus bindemitteltechnischer Sicht für den Einsatz in der Zementindustrie als auch aus verfahrenstechnischer Sicht für die Stahlindustrie, insbesondere aufgrund der hohen Schlackenviskosität, nicht geeignet. Aus diesem Grund ist eine Erhöhung der Basizität durch die Zugabe von Kalk (CaO) erforderlich, um B₂-Werte zu erreichen, die für heutige Hütten sande typisch sind.

Neben dem Verhältnis von CaO zu SiO₂ beeinflussen auch die Gehalte an Al₂O₃ und MgO die Eignung des Materials, sodass eine gezielte Anpassung dieser Komponenten potenziell positive Effekte auf die Produkteigenschaften haben kann. Jede Zuschlagzugabe im Schmelzprozess ist jedoch mit zusätzlichen Kosten

für die Einsatzstoffe, einem erhöhten Energiebedarf und damit verbundenen zusätzlichen CO₂-Emissionen sowie einer Verlängerung der Tap-to-Tap-Zeit, also der Zeitspanne zwischen zwei Ofenabstichen, verbunden.

Die Schlackenconditionierung als Nebenprodukt bewegt sich somit in einem Spannungsfeld zwischen der Optimierung der Materialeigenschaften, den Kosten für Zuschläge und Energie sowie den umweltrelevanten Auswirkungen durch zusätzliche CO₂-Emissionen. Demgegenüber steht das Einsparpotenzial an CO₂ durch die Substitution von Klinker in der Zementherstellung.

Schmelzprogramm

Zur Bereitstellung einer fundierten Entscheidungsgrundlage innerhalb dieses Spannungsfeldes wurden gemeinsam mit den Industriepartnern die Systemgrenzen definiert. Ziel war es, einen realistischen Bereich sowohl für die metallurgisch-verfahrenstechnischen Randbedingungen als auch für den späteren Einsatz der Schlacken in der Zementindustrie abzudecken. Auf dieser Basis wurde ein statistischer Versuchsplan erstellt, der einen breiten Parameterraum abbildet (Tabelle 2), welchen künftige Elektroeroheischlacken (ERS) aus dem Einschmelzer in Abhängigkeit von Betriebsbedingungen, Einsatzstoffen und angestrebter zementtechnischer Leistungsfähigkeit (Hütten sand-Äquivalenz) einnehmen könnten.

Tabelle 2: Systemgrenzen des statistischen Versuchsplans zur Basiszusammensetzung der neuen Elektroeroheisenschlacken (ERS)

Einflussgröße	Einheit	Variationsbreite/ Systemgrenze
Schlackentemperatur	°C	1.450 (1.550) 1.650
B ₂ -Basizität	-	0,70 1,40
Aluminiumoxidgehalt	M.-%	6,0 (10,5) 15,0
Magnesiumoxidgehalt	M.-%	2,0 10,0

Um die Variationsbreite der vier Hauptparameter mit einer ausreichenden, jedoch möglichst geringen Anzahl an Versuchen feststellen zu können, wurde ein vollfaktorieller Versuchsplan gewählt. Dieser umfasste zwei Gruppen mit jeweils acht Versuchen sowie einen verbindenden Zentralpunkt.

Ergänzend zum statistischen Versuchsplan wurden zahlreiche weitere Laborschlacken hergestellt, um die Ergebnisse zu verifizieren oder gezielt, auf Basis eines zweiten Versuchsplans, den Einfluss von TiO₂, V₂O₅ und Alkalioxiden zu untersuchen. Dieser zweite Versuchsplan diente insbesondere der Analyse des Einflusses ausgewählter Nebenbestandteile auf die zementtechnischen Eigenschaften der Elektroeroheisenschlacken.

Die Rohstoffbasis für Direktreduktionsanlagen unterliegt voraussichtlich stärkeren Schwankungen als im Hochofenbetrieb, da nicht alle Eisenerze in gleichem Maße für den Einsatz in DR-Anlagen geeignet sind. Zudem sind die Reduktionsbedingungen im Hochofen deutlich intensiver, sodass Elemente wie Vanadium dort weitgehend reduziert und in die Metallphase überführt werden. Im

DR-Prozess verbleiben diese Elemente hingegen in der Gangart und können folglich in der entstehenden Schlacke eine erhöhte Relevanz erlangen.

Aufbauend auf den Ergebnissen der ersten Versuchsserie, in der der Einfluss der Hauptkomponenten systematisch untersucht wurde, lag der Schwerpunkt der weiteren Arbeiten daher auf diesen Nebenbestandteilen, insbesondere auf Titan, Vanadium sowie den Alkalien Natrium und Kalium. Ziel der Versuchsreihe war es zu klären, inwieweit diese Spurenelemente die Glasbildung, die Homogenität der Schmelze oder die zementtechnische Eignung des granulierten Materials negativ beeinflussen können.

Im Rahmen der statistischen Versuchsplanung wurden hierzu gezielt Kombinationen unterschiedlicher Konzentrationen von TiO₂, V₂O₅, K₂O und Na₂O eingestellt, um sowohl Einzel- als auch Wechselwirkungen der Oxide erfassen zu können. Die Hauptbestandteile wurden dabei weitgehend konstant gehalten, mit einer B₂-Basizität von etwa 1,05, einem Al₂O₃-Gehalt von 10,5 M.-% sowie einem MgO-Gehalt von 6 M.-%. Die Zielgehalte für TiO₂ lagen im Bereich

von 0 bis 3,5 M.-% und orientierten sich an den maximal zu erwartenden Konzentrationen aus industriellen Prozessen. V₂O₅ wurde bis zu einem Gehalt von 1 M.-% zudosiert. Na₂O variierte zwischen 0,15 und 2 M.-%, während K₂O im Bereich von 0,15 bis 3,5 M.-% eingestellt wurde.

Durch dieses Vorgehen sollte eine wissenschaftlich fundierte Aussage darüber ermöglicht werden, in welchem Umfang natürliche Schwankungen der Nebenbestandteile in Elektroeroheisenschlacken die Ausbildung einer glasigen Struktur sowie die zementtechnische Verwertbarkeit beeinflussen können.

Versuchsaufbau Tammannofen und Wassergranulation

Als Versuchsaggregat wurde der Tammannofen im Schmelzlabor des FEHS-Instituts eingesetzt. Dieser ist speziell für Untersuchungen an flüssigen Schlacken ausgelegt und ermöglicht ein neutrales Aufschmelzen synthetischer Reinstoffe, die als Ausgangsmaterialien für die Versuche dienten (Bild 4).

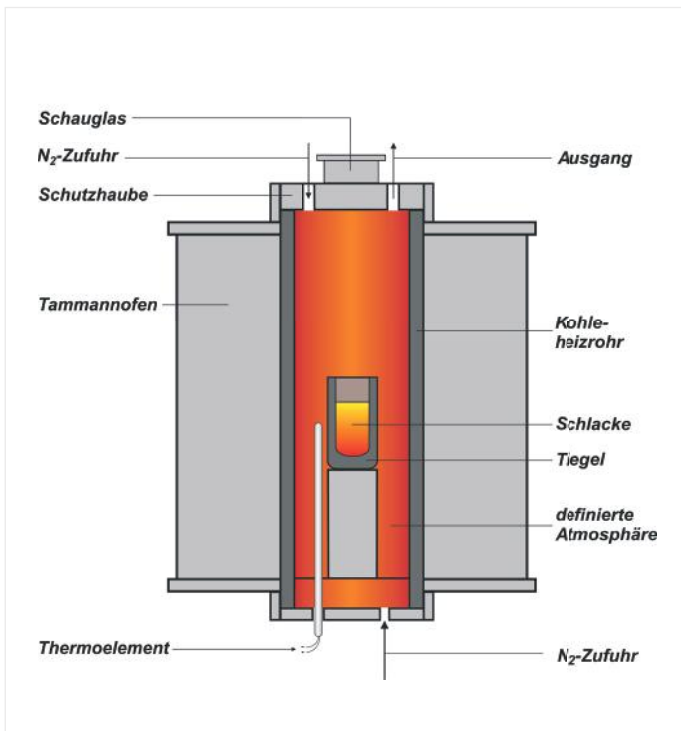


Bild 4: Tammannofen

Für die Durchführung der Schmelzversuche wurden jeweils 2.000 g einer synthetischen Schlacke hergestellt und der jeweilige Tiegel vollständig befüllt. Die Zielzusammensetzungen ergaben sich aus der statistischen Versuchsplanung. Nach Erreichen der Zieltemperatur und einer ausreichenden Homogenisierung von Material und Temperatur wurde die schmelzflüssige Probe in der Wassergranulationsanlage des FEhS-Instituts abgeschreckt (Bild 5).

Ergebnisse der Schmelzversuche

Tabelle 3 zeigt die chemischen Zusammensetzungen sowie die Glasgehalte der im Rahmen der ersten Versuchsplanung hergestellten Laborschlacken. Die chemische Analyse erfolgte im Chemielabor des FEhS-Instituts mittels Röntgenfluoreszenzanalyse an Schmelztabletten. Die Bestimmung des Glasgehalts wurde gemäß den Vorgaben des Hüttenlaborhandbuchs durchgeführt.

Die ermittelten chemischen Zusammensetzungen zeigten eine hohe Übereinstimmung mit den vorgegebenen Sollwerten, was auf eine hohe Reproduzierbarkeit und Stabilität der Versuchsdurchführung hinweist. Der Großteil der untersuchten Schlacken erstarrte vollständig glasig mit Glasgehalten > 95 Vol.-%. Lediglich einzelne Schmelzen, insbesondere die Ver-



Bild 5: Wassergranulationsanlage

suche SC2-7 sowie SC2-18 bis SC2-20, wiesen deutlich reduzierte Glasanteile von unter 30 Vol.-% auf. Diese Zusammensetzungen lagen nahe dem Merwin-Gebiet des Systems $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ und zeigten aufgrund ihrer höheren Basizität ($B_2 \approx 1,5$) eine ausgeprägte Neigung zur kristallinen Erstarrung, wodurch die Glasbildung weitgehend unterdrückt wurde.

Ein erhöhter Aluminiumoxidgehalt wirkte sich in den meisten Fällen begünstigend auf die Glasbildung aus, da Al_2O_3 die Netzwerkstruktur der Schmelze stabilisiert und die Kristallisationsneigung reduziert. So konnten auch bei vergleichsweise hohen B_2 -Basizitäten von bis zu etwa 1,4 vollständig glasige Proben erzielt werden, sofern der Al_2O_3 -Gehalt im Bereich von 14 bis 15 M.-% lag. Bei niedrigeren B_2 -Basizitäten von etwa 1,1 oder darunter war hingegen auch ohne erhöhte Aluminiumoxidanteile eine vollständige Verglasung möglich. Der Einfluss von MgO blieb innerhalb der untersuchten Systemgrenzen gering und zeigte keine eindeutige systematische Korrelation mit dem Glasgehalt.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass die Glasbildung in DRI-basierten Elektrohoheisenschlacken gezielt über die Einstellung der Basizität und des

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung und Glasgehalt der Laborschlacken

Versuch	Temperatur		CaO		SiO ₂		C/S		Al ₂ O ₃		MgO		Glas
	soll	ist	soll	ist	soll	ist	soll	ist	soll	ist	soll	ist	
	[°C]	[°C]	[M.-%]	[M.-%]	[M.-%]	[M.-%]	[-]	[-]	[M.-%]	[M.-%]	[M.-%]	[M.-%]	[V.-%]
SC2-1	1.650	1.650	37,88	39,40	54,12	49,70	0,70	0,79	6,00	7,16	2,00	2,31	100,0
SC2-2	1.450	1.450	30,88	31,50	44,12	43,70	0,70	0,72	15,00	14,40	10,00	9,81	100,0
SC2-3	1.450	1.550	53,67	54,60	38,33	35,90	1,40	1,52	6,00	6,67	2,00	2,37	58,7
SC2-4	1.650	1.650	48,42	49,50	34,58	32,20	1,40	1,54	15,00	15,50	2,00	2,35	99,9
SC2-5	1.550	1.550	42,77	43,80	40,73	38,00	1,05	1,15	10,50	11,20	6,00	6,37	100,0
SC2-6	1.650	1.650	34,18	35,40	48,82	45,40	0,70	0,78	15,00	16,10	2,00	2,34	100,0
SC2-7	1.450	1.550	49,00	50,10	35,00	32,60	1,40	1,54	6,00	6,56	10,00	10,40	8,2
SC2-8	1.450	1.450	34,59	41,70	49,41	46,40	0,70	0,90	6,00	0,80	10,00	10,50	99,8
SC2-9	1.450	1.450	43,75	44,70	31,25	29,10	1,40	1,54	15,00	15,40	10,00	10,50	94,8
SC2-10	1.650	1.650	49,00	49,30	35,00	33,20	1,40	1,48	6,00	6,57	10,00	10,40	70,8
SC2-11	1.450	1.550	48,42	48,90	34,58	32,50	1,40	1,50	15,00	15,60	2,00	2,23	100,0
SC2-12	1.650	1.650	53,67	54,20	38,33	36,00	1,40	1,51	6,00	6,72	2,00	2,46	95,6
SC2-13	1.450	1.450	37,88	39,30	54,12	49,60	0,70	0,79	6,00	7,09	2,00	2,89	99,8
SC2-14	1.450	1.550	34,18	35,90	48,82	45,60	0,70	0,79	15,00	14,90	2,00	2,43	100,0
SC2-15	1.650	1.650	30,88	31,80	44,12	40,50	0,70	0,79	15,00	16,80	10,00	9,89	100,0
SC2-16	1.650	1.650	43,75	44,10	31,25	29,70	1,40	1,48	15,00	15,30	10,00	10,30	99,0
SC2-17	1.650	1.650	34,59	35,10	49,41	45,80	0,70	0,77	6,00	6,94	10,00	10,40	100,0
SC2-18 (Wdgl. 2-7)	1.450	1.550	49,00	49,00	35,00	32,60	1,40	1,50	6,00	6,58	10,00	10,60	20,3
SC2-19	1.450	1.550	48,76	48,70	34,83	33,13	1,40	1,47	5,97	6,68	9,95	10,80	19,5
SC2-20	1.450	1.550	48,28	48,80	34,48	32,70	1,40	1,49	5,91	6,70	9,85	10,80	26,8
SC2-19-2	1.450	1.550	48,21	48,80	34,80	32,90	1,39	1,48	6,00	6,10	10,00	10,40	
SC2-20-2	1.450	1.550	46,50	49,10	34,50	32,70	1,35	1,50	6,00	6,35	10,00	10,60	

Aluminiumoxidgehalts beeinflusst werden kann. Eine nahezu vollständige Verglasung und damit das Erreichen der für zementtechnische Anwendungen erforderlichen amorphen Struktur wird insbesondere bei moderaten Basizitäten in Kombination mit erhöhten Al₂O₃-Gehalten begünstigt, während stark merwinitische Zusammensetzungen vermieden werden sollten.

Nebenbestandteile TiO₂, V₂O₅, Alkalioxide

Die Auswertung der Schmelzversuche zu den untersuchten Nebenbestandteilen zeigt, dass TiO₂, V₂O₅ sowie die Alkalioxide Na₂O und K₂O nur einen begrenzten Einfluss auf die Schmelz- und Erstarrungseigenschaften der hergestellten Laborschlacken hatten. Die Zugabe von Natrium- und Kaliumoxid zeigte keinen relevanten Effekt auf die Glasbildung oder auf weitere chemische beziehungsweise physikalische Eigenschaften. Aufgrund der Verwendung von Karbo-

naten als Ausgangsstoffe und der damit verbundenen CO₂-Freisetzung während des Aufschmelzens konnten die angestrebten Zielgehalte jedoch nicht in allen Fällen exakt eingestellt werden, was zu geringfügigen Abweichungen zwischen Soll- und Ist-Zusammensetzungen führte.

Auch Vanadiumoxid zeigte weder hinsichtlich der Glasbildung noch in Bezug auf die Viskosität der Schmelzen auffällige Effekte und hatte darüber hinaus keinen signifikanten Einfluss auf die zementtechnischen Eigenschaften der erstarrten und granulierten Schlacken.

Im Gegensatz dazu erwies sich Titanoxid als potenziell kritisch, wenngleich nicht im eigentlichen Schmelzprozess. TiO₂ zeigte keine negativen Auswirkungen auf den Glasgehalt oder die Viskosität der Schmel-

zen, beeinflusste jedoch die hydraulische Reaktivität der daraus hergestellten Bindemittel deutlich. Ab TiO_2 -Gehalten von etwa 1 M.-% wurde eine merkliche Abnahme der Mörteldruckfestigkeiten festgestellt, insbesondere im Frühfestigkeitsbereich. Insgesamt bestätigen die Ergebnisse, dass erhöhte TiO_2 -Gehalte – im Gegensatz zu Na_2O , K_2O und V_2O_5 – einen ungünstigen Einfluss auf die zementtechnische Leistungsfähigkeit haben können, während die übrigen untersuchten Spurenelemente als weitgehend unkritisch einzustufen sind.

Zementtechnische Untersuchungen der Laborschlacken

Die zuvor beschriebenen Laborschlacken wurden gemäß einem standardisierten zementtechnischen Prüfschema des FEHS-Instituts charakterisiert. Hierzu wurden die Schlacken zunächst in einer geschlossenen Kugelmühle auf eine definierte Feinheit vermahlen. Ziel war die Einstellung einer Korngrößenverteilung, wie sie bei konventionellen Hüttensanden bei einem Blaine-Wert von etwa $4.200 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach DIN EN 196-6 vorliegt. Die gemahlene Schlacke wurden anschließend zu jeweils 50 M.-% mit dem Portlandzement CEM I 42,5 R versetzt, der die Anforderungen an einen Prüfzement gemäß DIN EN 15167-1 erfüllt. Diese Bindemittelkombinationen wurden hinsichtlich ihres Verarbeitungsverhaltens sowie ihrer Festigkeitsentwicklung und Hydrationswärme ent-

sprechend der Normenreihe DIN EN 196 untersucht. Im Hinblick auf das Verarbeitungsverhalten zeigten die Kombinationen mit den Laborschlacken keine Auffälligkeiten.

Aufgrund der stark variierenden chemischen Zusammensetzungen der Laborschlacken ergaben sich erwartungsgemäß deutliche Unterschiede in den Mörteldruckfestigkeiten. Bild 6 zeigt beispielhaft die Ergebnisse für die Proben SC2-1 bis SC2-17. Die ermittelten Festigkeitswerte lagen teilweise deutlich oberhalb oder unterhalb der mittleren Werte, die für die Hüttensande HS 1–4 von tkSE (thyssenkrupp Steel Europe) bestimmt wurden. Unabhängig davon wurde jedoch in allen Fällen bereits nach zwei Tagen Hydratation, in denen die Klinkerreaktion dominiert, eine Festigkeit erreicht, die über derjenigen lag, die mit inertem Quarzsandmehl erzielt wird.

Der Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Schlacken auf die Festigkeitsentwicklung folgt denselben grundlegenden Zusammenhängen, wie sie für Hüttensand seit langem bekannt sind. Exemplarisch verdeutlicht das Konturdiagramm in Bild 7 für zwei unterschiedliche MgO -Gehalte den Einfluss des Al_2O_3 -Gehalts sowie der Basizität auf die 2-Tage-Mörteldruckfestigkeit.

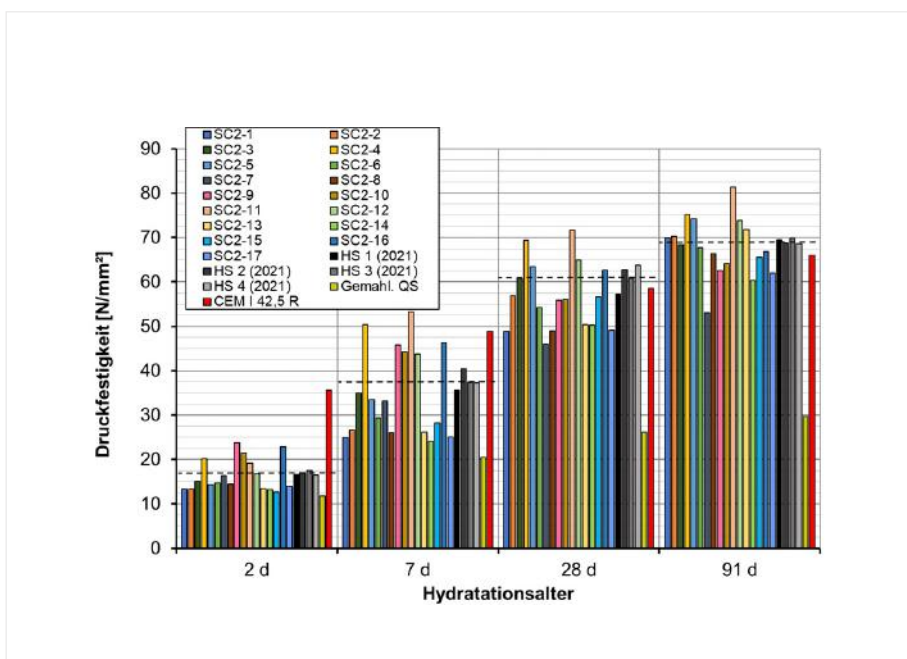


Bild 6: Druckfestigkeitsentwicklung von Mörteln nach DIN EN 196-1 für Kombinationen aus je 50 M.-% Laborschlacke, Hüttensand und Quarzsandmehl mit Portlandzement CEM I 42,5 R

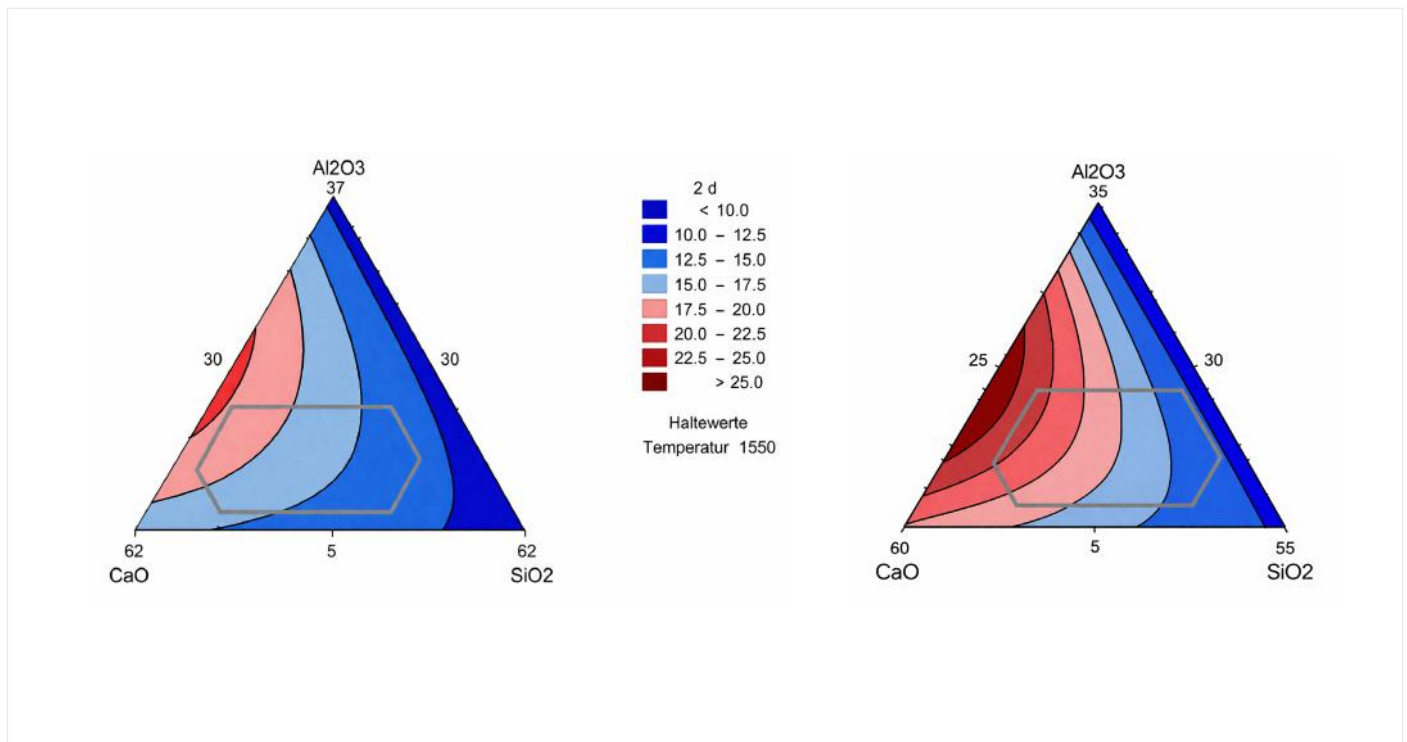


Bild 7: Einfluss von Basizität und Al_2O_3 -Gehalt bei 2 MgO-Gehalten (links: 3 M.-%, rechts: 10 M.-%) auf die 2-Tage-Druckfestigkeit von Mörteln nach DIN EN 196-1 bei einer Schmelztemperatur von 1.550 °C für Kombinationen aus je 50 M.-% Laborschlacke und CEM I 42,5 R

Dass sich die Reaktivität der ERS in Abhängigkeit von ihrer chemischen Zusammensetzung analog zu der von Hüttensanden verändert, wird auch durch Untersuchungen zum gezielten Einfluss einzelner Komponenten bestätigt. Bild 8 zeigt beispielhaft den bekannten negativen Einfluss signifikant erhöhter TiO_2 -Gehalte bei ansonsten weitgehend konstanter chemischer Zusammensetzung. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass sich im Rahmen des statistischen Versuchsplans eine überlagernde, ebenfalls negativ wirkende Reduktion der B_3 -Basizität ($(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$) eingestellt hat (SC2-ST-6: 0,41 M.-% bzw. 1,23; SC2-ST-16: 1,89 M.-% bzw. 1,17; SC2-ST-9.3: 3,34 M.-% bzw. 0,99; HS 1: 0,69 M.-% bzw. 1,54).

Da für zukünftige ERS rohstoffbedingt gegenüber konventionellem Hüttensand deutlich erhöhte V_2O_5 -Gehalte zu erwarten sind, wurde auch deren potenzieller Einfluss auf die Reaktivität untersucht. Wie Bild 9 anhand zweier Beispiele zeigt, deutet sich ein negativer Einfluss an. Allerdings ist auch hier der überlagernde Effekt einer geringeren Basizität zu berücksichtigen

(SC2-ST-6: 0,01 M.-% bzw. 1,23; SC2-ST-55: 3,46 M.-% bzw. 0,98; HS 1: 0,01 M.-% bzw. 1,54).

Trotz der sehr intensiven Wassergranulation am FEhS-Institut konnte nicht für alle Schlacken ein hoher Glasgehalt erreicht werden. Ursache hierfür war eine bei der gewählten Schmelztemperatur auftretende hohe Schlackenviskosität in Kombination mit hoher Basizität und ausgeprägtem Kristallisationsvermögen. Wie in Bild 10 dargestellt, konnte dennoch ein hoher Festigkeitsbeitrag derartiger Schlacken ermittelt werden. Als Ursache wird die Bildung von Merwinite ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$) angenommen, die zu einer Anreicherung von Al_2O_3 im Glas und damit zu einer erhöhten Reaktivität führt. Diese Ergebnisse verdeutlichen erneut, dass ein hoher Glasgehalt allein keine hinreichende Voraussetzung für die Erzeugung eines reaktiven und zementtechnisch nutzbaren Materials darstellt.

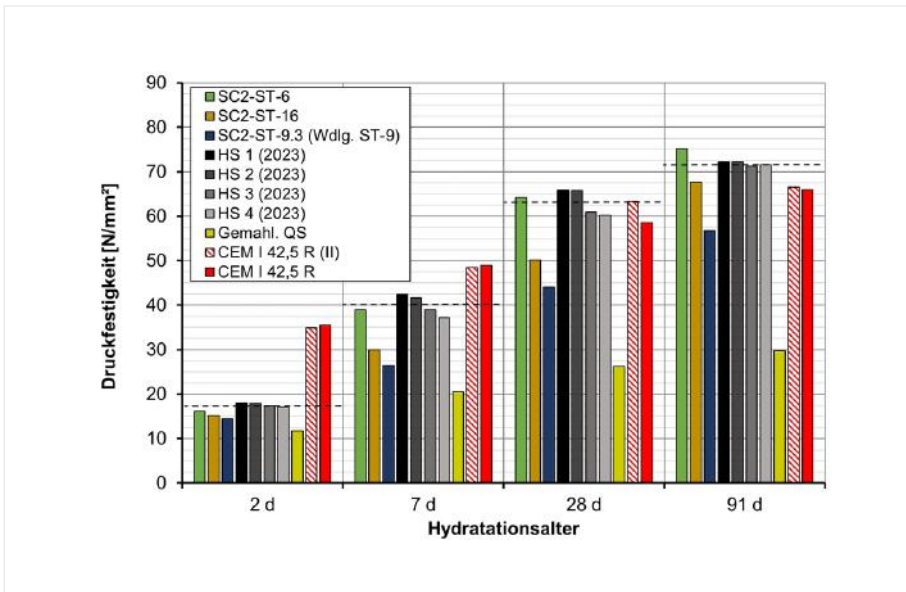


Bild 8: Einfluss des TiO_2 -Gehalts auf die Druckfestigkeit von Mörteln nach DIN EN 196-1 für Kombinationen aus je 50 M.-% Laborschlacke und CEM I 42,5 R

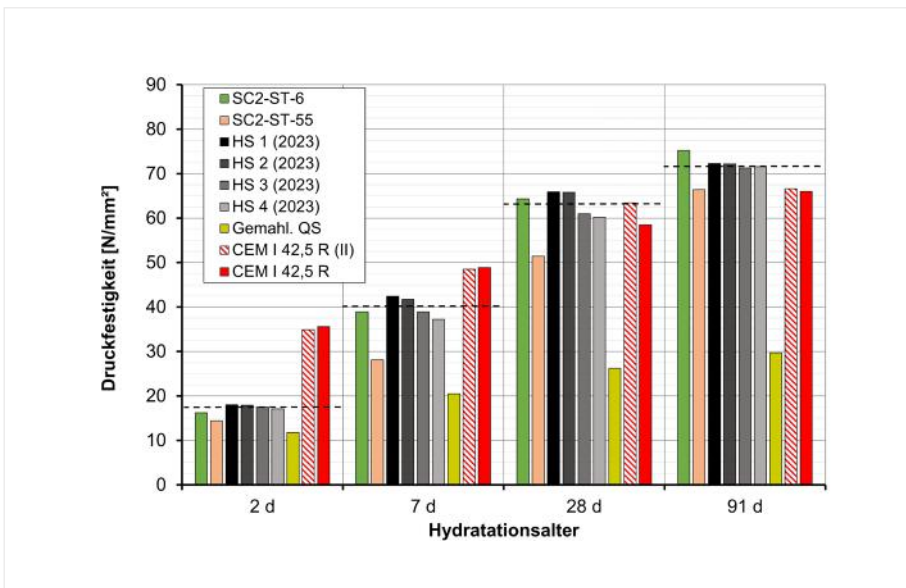


Bild 9: Einfluss des V_2O_5 -Gehalts auf die Druckfestigkeit von Mörteln nach DIN EN 196-1 für Kombinationen aus je 50 M.-% Laborschlacke und CEM I 42,5 R

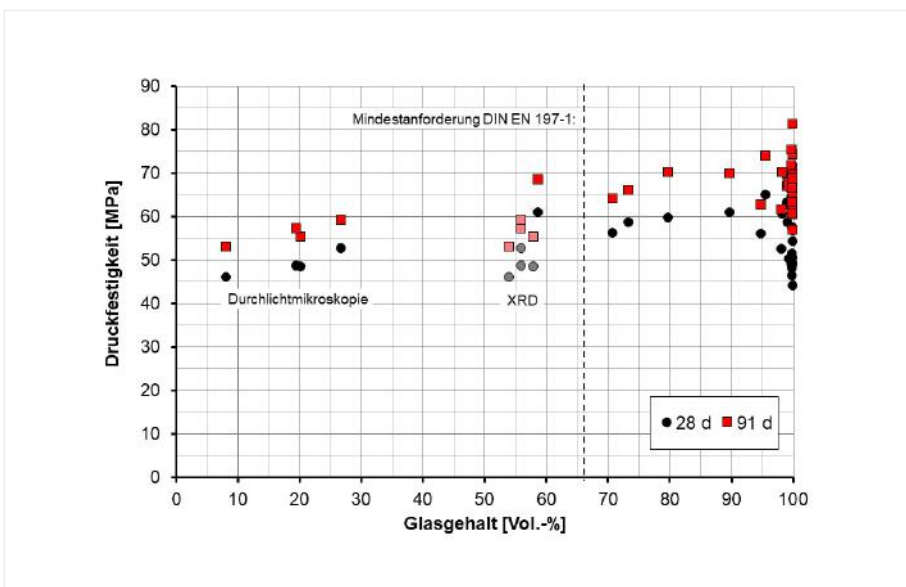


Bild 10: Einfluss des Glasgehalts auf die Druckfestigkeit von Mörteln nach DIN EN 196-1 für Kombinationen aus je 50 M.-% Laborschlacke und CEM I 42,5 R

Auf Basis der Versuchsergebnisse lässt sich für zukünftige Elektroroheisenschlacke abschätzen, welche Auswirkungen gezielte Veränderungen der chemischen Zusammensetzung auf die zementtechnische Leistungsfähigkeit haben. Insbesondere können so Randbedingungen definiert werden, unter denen einerseits eine ausreichend niedrige Viskosität der flüssigen Schlacke eingestellt und andererseits eine Mindestreaktivität der granulierten Schlacke sichergestellt werden kann.

GROSSVERSUCHE IN EINEM EINSCHMELZER
Durchführung der Versuche

In zwei Versuchskampagnen im Juli 2023 und Juli 2024 wurden Großversuche in einem offenen SAF durchgeführt. Dabei kamen insgesamt rund 66 t DRI sowie etwa 11,7 t weitere Einsatzstoffe zum Einsatz. Die Großversuche ermöglichten zahlreiche prozessrelevante Beobachtungen, die im Labormaßstab nur eingeschränkt oder nicht zugänglich gewesen wären. Hierzu zählt unter anderem das Schmelzverhalten des Schüttkegels auf der Schmelzbadoberfläche, da

hierfür aufgrund der Materialdichte und der resultierenden Schütthöhen entsprechende Einsatzmengen erforderlich sind. Der Schüttkegel spielt eine wesentliche Rolle bei der Aufkohlung des Eisens in der Schmelze.

Die für die Aufkohlung maßgeblichen Wechselwirkungen zwischen Schlacke, Metallbad und Schüttkegel sind schematisch in Bild 11 dargestellt. Bei den Großversuchen bildete sich ein Schüttkegel aus und konnte während des gesamten Versuchszeitraums durch kontinuierliche Zugabe der Einsatzmischung aufrechterhalten werden. Der Schüttkegel blieb dabei mobil, und es traten keine Entmischungserscheinungen auf. Auf diese Weise konnte ein stabiler Prozess sichergestellt werden, sowohl aus elektrotechnischer Sicht, ohne Überschlüge oder Instabilitäten, als auch aus verfahrenstechnischer Sicht, mit der Erzeugung prozessfähigen Roheisens mit dem gewünschten Kohlenstoffgehalt sowie einer metallurgisch korrekten Schlacke.

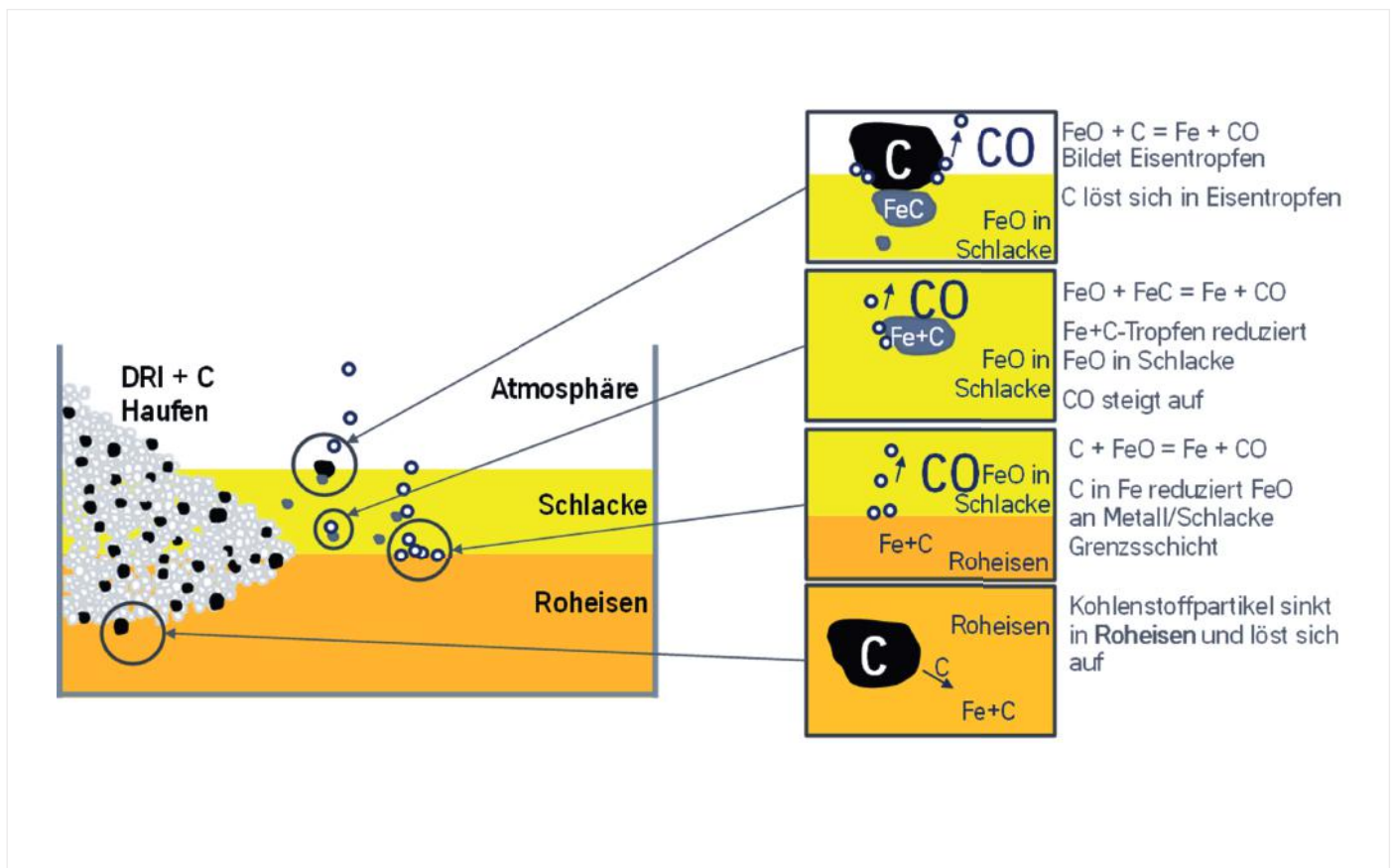


Bild 11: Wechselwirkungen zwischen DRI sowie den Schlacken- und Metallphasen



Bild 12: Wassergranulation der Elektroeroheisenschlacke (ERS) bei der zweiten Großversuchskampagne

Auf Grundlage der in den einzelnen Teilversuchen erzeugten Schlackenmengen konnten durch eine nachgeschaltete Wassergranulation (Bild 12) ausreichende Mengen weitgehend glasigen Materials hergestellt werden. Die unterschiedlichen Chargen wurden anschließend umfassend chemisch, mineralogisch, physikalisch sowie zement- und betontechnisch charakterisiert.

Elektroeroheisenschlacken aus den Großversuchen und gesonderte Hochofenschlacken

Aus der ersten Großversuchskampagne standen zwei Schlackenproben für weiterführende Untersuchungen zur Verfügung, aus der zweiten Kampagne sechs Proben.

Sämtliche Proben wurden hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung (Haupt-, Neben- und Spurenelemente), ihrer mineralogischen Zusammensetzung (insbesondere des glasigen, potenziell latent hydraulischen Anteils), ihrer physikalischen Eigenschaften (Rein-, Roh- und Schüttdichte, Sieblinie, Mahlbarkeit), ihrer umweltrelevanten Eigenschaften (Auslaugungsverhalten) sowie ihrer zementtechnischen Eigenschaften detailliert untersucht.

In der Ergebnisdarstellung liegt der Fokus auf der zweiten Großversuchskampagne, da diese die Randbedingungen einer späteren industriellen Anlage realitätsnah abbildete. Die erste Kampagne

führte aufgrund der eingesetzten Materialien, beispielsweise Schrott, zu Schlacken, die für künftig zu erwartende Elektroeroheisenschlacken weniger repräsentativ waren.

Darüber hinaus wurden im Rahmen des Projekts SAVE CO2 bei tkSE betriebliche Anpassungen der Schlackenzusammensetzung am Hochofen 9 untersucht. Hintergrund dieser Versuche war die Erwartung deutlich niedrigerer Basizitäten bei zukünftigen Elektroeroheisenschlacken, was erfahrungsgemäß mit einer reduzierten Reaktivität einhergeht. Dem sollte durch eine gezielte Erhöhung des Al_2O_3 -Gehalts entgegengewirkt werden. Drei dieser industriell er-

zeugten Hüttensande wurden für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt; ergänzend wurde am FEhS-Institut ein entsprechender Labor-Hüttensand hergestellt.

Chemische Zusammensetzung und Glasgehalte der ERS aus dem Großversuch

Die chemischen Zusammensetzungen sowie die Glasgehalte der im Rahmen der zweiten Großversuchskampagne erzeugten Schlackenvarianten sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Variante 1 entstand durch das Umschmelzen eines konventionellen tkSE-Hüttensandes und diente als Referenz. In den Varianten 1 bis 4 wurden durch unterschiedliche Kombinationen von Hüttensand, Roheisenmasseln, Schlackenbildnern und weiteren Einsatzstoffen Zusammensetzungen eingestellt, wie sie aus variierenden DRI-Anteilen resultieren würden (Variante 1: 20 %, 2: 50 %, 3: 70 %, 4: 30 %). Variante 5 wurde primär für metallurgische Fragestellungen eingesetzt.

Als Vergleichswerte wurden sowohl Daten eines Hüttensandes aus dem tkSE-Hochofen Nr. 1 als auch Ergebnisse aus dem FEhS-Monitoring von Hüttensanden der Mitgliedswerke aus den Jahren 2008 bis 2020 herangezogen. Der Hüttensand aus dem Hochofen Nr. 1 zeichnete sich durch eine hohe Reaktivität aus und stellt somit eine anspruchsvolle Referenz dar. Im langjährigen Mittel weist dieser Hüttensand jedoch eine geringere Basizität $(CaO+MgO)/SiO_2$ von etwa 1,35 anstelle von 1,54 auf, einen niedrigeren F-Wert von 1,59 statt 1,79, einen MgO-Gehalt von 5,8 M.-% statt 6,6 M.-% sowie einen höheren TiO_2 -Gehalt von 1,14 M.-% statt 0,69 M.-%. Entsprechend fällt die mittlere Reaktivität geringer aus.

Tabelle 4: Chemische Zusammensetzung und Glasgehalte der beim zweiten Großversuch erzeugten ERS

FEhS-Nr.		Versuch 0 P24-001002-01	Versuch 1 P24-001002-02	Versuch 2 P24-001002-03	Versuch 3 P24-001002-04	Versuch 4 P24-001002-05	Versuch 5 P24-001002-06	HS HO 1 P23-000131-01	HS-Median 2008-2020 -
SiO ₂	M.-%	35,6	36,7	34,7	33,1	35,7	35,6	32,7	36,9
Al ₂ O ₃		14,9	15,5	16,7	19,3	16,3	17,1	11,4	11,6
FeO		1,14	0,20	0,82	0,83	0,19	0,53	0,55	0,34
TiO ₂		0,70	0,76	0,71	1,07	0,98	1,13	0,69	0,75
MnO		0,16	0,08	0,03	0,06	0,06	0,07	0,22	0,34
CaO		39,6	39,2	40,4	39,4	39,3	38,3	43,8	41,0
MgO		5,86	5,96	5,16	4,65	5,85	5,75	6,60	7,32
Na ₂ O		0,19	0,33	0,20	0,30	0,41	0,45	0,22	0,28
K ₂ O		0,44	0,24	0,06	0,09	0,24	0,19	0,74	0,54
S _(ges.)		0,46	0,23	0,19	0,12	0,22	0,82	1,45	1,06
S ²⁻		0,43	0,21	0,17	0,13	0,21	0,75	1,24	0,99
SO ₃		0,20	0,14	0,12	0,12	0,11	0,11	0,20	0,10
P ₂ O ₅		0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,02	< 0,01	< 0,01
Cr ₂ O ₃		0,13	0,02	0,07	< 0,01	< 0,01	0,04	0,07	< 0,10
Cl ⁻		0,006	0,007	0,010	0,003	0,003	0,006	0,008	0,007
CO ₂		0,06	0,04	0,07	0,04	0,02	0,02	0,15	0,10
H ₂ O		0,03	0,18	< 0,01	0,04	< 0,01	< 0,01	0,04	0,09
C/S		1,11	1,07	1,17	1,19	1,10	1,08	1,34	1,12
(C+M)/S		1,27	1,23	1,31	1,33	1,27	1,24	1,54	1,31
F-Wert *	1,61	1,57	1,72	1,84	1,64	1,64	1,79	1,53	
Glas	Vol.-%	99,9	100,0	99,8	100,0	99,9	99,9	99,9	99,9

$$*F\text{-Wert} = [(CaO + 0,5*MgO + 0,5*S^{2-} + Al_2O_3)/(SiO_2 + MnO)]$$

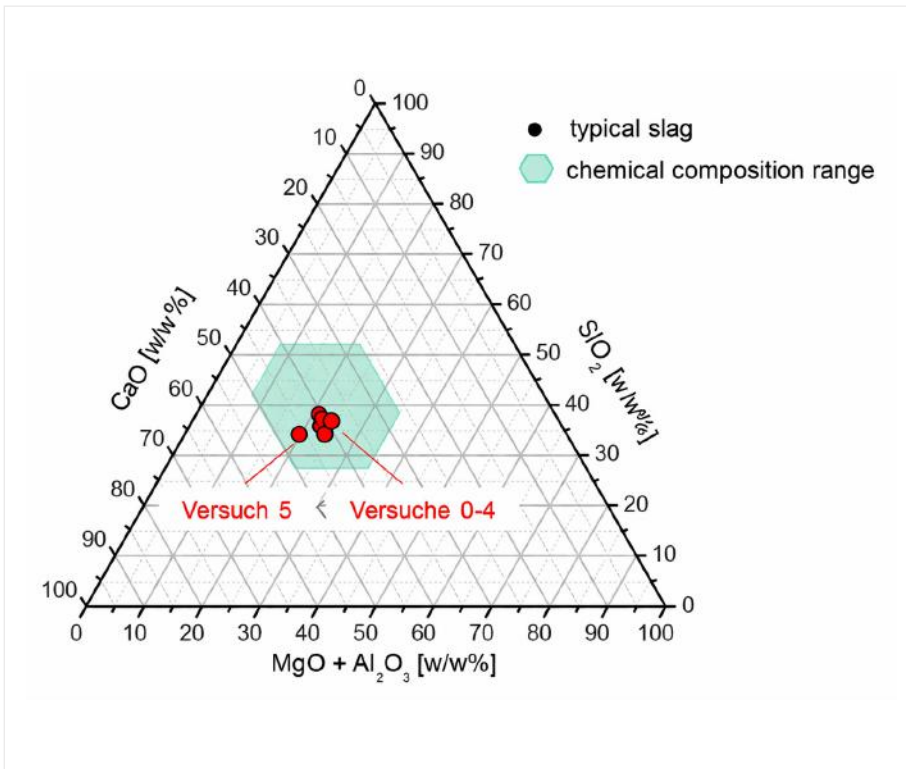


Bild 13: Zuordnung der Elektrohoheisenschlacken zu den im Rahmen von REACH registrierten Hochofenschlacken

Die Gehalte an Haupt- und Nebenbestandteilen der granulierten Elektrohoheisenschlacken entsprachen weitgehend denen typischer Hüttensande. Im Vergleich zum Hüttensand aus dem tkSE-Hochofen Nr. 1 wiesen die ERS bei deutlich niedrigeren Basizitäten CaO/SiO_2 und $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2$ höhere Al_2O_3 -Gehalte sowie niedrigere TiO_2 -Gehalte auf. Zudem waren die ERS schwefelärmer, und auch die MnO -Gehalte lagen unter den bereits niedrigen Werten konventioneller Hüttensande. Während geringere Basizitäten grundsätzlich eine reduzierte Reaktivität in zementären Systemen erwarten lassen, sind erhöhte Al_2O_3 -Gehalte sowie niedrigere TiO_2 - und MnO -Gehalte diesbezüglich positiv zu bewerten.

Bild 13 zeigt eine grafische Einordnung der chemischen Zusammensetzungen der granulierten Elektrohoheisenschlacke im Vergleich zu den im Rahmen von REACH registrierten Hochofenschlacken beziehungsweise Hüttensanden. Dabei wird deutlich, dass sich die auf die vier Hauptkomponenten CaO , MgO , SiO_2 und Al_2O_3 normierten Zusammensetzungen der ERS plangemäß im zentralen Bereich typischer Hochofenschlacken befinden. Die Schlacke aus Versuch 5 nimmt eine Sonderstellung ein, liegt jedoch ebenfalls innerhalb des für Hochofenschlacken charakteristischen Zusammensetzungsfeldes.

Die Schwermetallgehalte der ERS lagen nahezu ausnahmslos um Größenordnungen unter den in der ABuG („Anforderungen an bauliche Anlagen bezüglich der Auswirkungen auf Boden und Gewässer“) definierten Grenzwerten, die auch zur Bewertung neuer Zementbestandteile herangezogen werden. Lediglich die Schlacke aus Versuch 0 überschritt mit einem Gesamtchromgehalt von 775 mg/kg geringfügig den Grenzwert von 600 mg/kg. Dies ist auf die Qualität der eingesetzten Roheisenmasseln zurückzuführen, ebenso wie die im Vergleich zu Hüttensanden erhöhten Gehalte an Mangan sowie teilweise an Blei und Wolfram. Chrom (VI) konnte in keiner der Proben nachgewiesen werden.

Bei allen sechs granulierten Elektrohoheisenschlacken lagen die sowohl röntgenografisch als auch im Durchlichtmikroskop an der gemahlten Fraktion $40/63 \mu\text{m}$ bestimmten Glasgehalte bei nahezu 100 M.-%. Die in der Zementnormenreihe DIN EN 197-x sowie in der Betonzusatzstoffnorm DIN EN 15167-1 geforderte Mindestanforderung liegt demgegenüber lediglich bei zwei Dritteln.

Zementtechnische Untersuchungen der ERS aus dem Großversuch

Die zementtechnischen Untersuchungen wurden nach demselben Prüfschema durchgeführt, das für die Laborschlacken beschrieben ist. Die Festigkeitsentwicklung der Mörtel nach DIN EN 196-1 ist in Bild 14 dargestellt.

Bei den 50/50-Bindemittelkombinationen entsprechen die Festigkeitsentwicklungen in weiten Teilen dem Median des Hüttensand-Monitorings aus dem Zeitraum 2008 bis 2020. Im Alter von 7 und 28 Tagen liegen die Festigkeiten jedoch deutlich unter denen des sehr reaktiven Referenz-Hüttensands HO 1, was auf die signifikant niedrigere Basizität der Elektroerhoisenschlacken zurückzuführen ist. Die 2-Tage-Festigkeiten werden erwartungsgemäß überwiegend durch den Klinkeranteil bestimmt, sodass zu diesem Zeitpunkt nur geringe Differenzierungen erkennbar sind. Dennoch zeigt sich bereits nach zwei Tagen, dass die ERS im Vergleich zu inertem Quarzsandmehl einen aktiven Beitrag zur Festigkeitsentwicklung leisten. Nach 91 Tagen haben sich die Festigkeiten der Zemente mit ERS und des Zements mit dem Referenz-Hüttensand HO 1 weitgehend angeglichen und liegen überwiegend leicht oberhalb der Festigkeit des reinen Portlandzements.

Bei den 75/25-Kombinationen tritt der spezifische Einfluss der Schlacke naturgemäß stärker hervor. Der positive Effekt erhöhter Al_2O_3 -Gehalte auf die Früh-

festigkeit nach zwei Tagen ist hierbei deutlich ausgeprägt. Gleichwohl bleiben die Festigkeitsentwicklungen auch nach 91 Tagen unter denen des Zements mit dem Referenz-Hüttensand und erreichen lediglich den unteren Bereich der im Monitoring ermittelten Werte. In diesem Fall wirkt sich die deutlich geringere Basizität der Elektroerhoisenschlacke besonders nachteilig aus.

Bewertung der zementtechnischen und umweltrelevanten Aspekte

Alle in der DIN EN 197-1 (sowie in weiteren Teilen der Normenreihe) und in der DIN EN 15167-1 definierten Anforderungen an die chemische Zusammensetzung und den Glasgehalt von Hüttensand wurden von den untersuchten Elektroerhoisenschlacken wie vorgesehen eingehalten.

Zementtechnische Leistungsfähigkeit

Die Verarbeitungseigenschaften der Zemente aus Kombinationen von auf übliche Feinheit gemahlener, granulierter ERS mit Portlandzement (50 M.-%) beziehungsweise mit Klinker (25 M.-%) zuzüglich Sulfatträger zeigten keine Auffälligkeiten. Die Hydratationswärmeentwicklung entsprach derjenigen von Zementen mit Hüttensanden vergleichbarer chemischer Zusammensetzung und lag insgesamt auf einem niedrigen Niveau.

Die Mörteluntersuchungen belegen das ausgeprägte latent-hydraulische Potenzial der granulierten ERS.

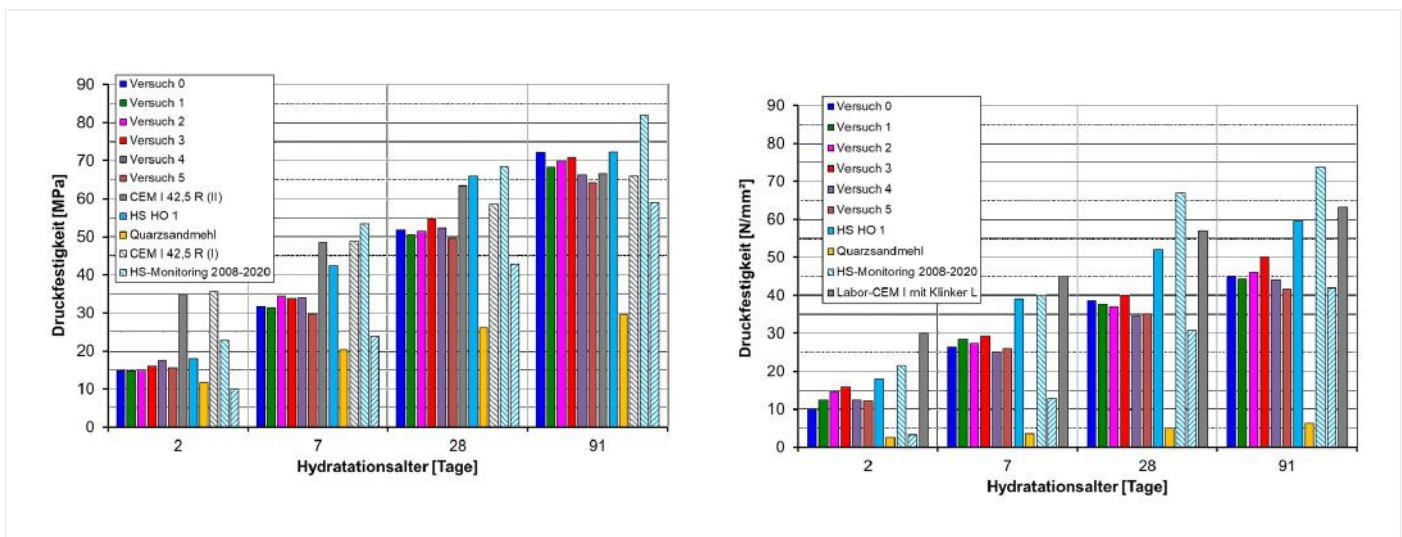


Bild 14: Druckfestigkeitsentwicklung von Mörteln nach DIN EN 196-1 für Kombinationen aus je 50 M.-% (links) und 75 M.-% (rechts) Elektroerhoisenschlacke, Hüttensand und Quarzsandmehl mit 50 M.-% Portlandzementklinker bzw. 25 M.-% Portlandzement CEM I 42,5 R

In den Kombinationen mit 50 M.-% Portlandzement erreichten die Festigkeiten nach 91 Tagen Hydratation das Niveau des Portlandzements beziehungsweise des Zements mit dem sehr reaktiven Referenz-Hüttensand aus dem tkSE-Hochofen Nr. 1. Bei den Kombinationen mit 75 M.-% Klinker lag das Festigkeitsniveau der Zemente mit ERS hingegen auch nach 91 Tagen deutlich niedriger. Insgesamt entspricht der Einfluss der chemischen Zusammensetzung der ERS auf deren Reaktivität den seit Jahrzehnten bekannten Zusammenhängen für hüttensandhaltige Zemente. Daraus ergibt sich auch für künftig betrieblich erzeugte Schlacken ein Optimierungspotenzial, dessen Ausschöpfung einen Kompromiss zwischen erhöhtem Rohstoff- und Energieeinsatz einerseits und gesteigerter Reaktivität andererseits erfordert.

Umweltrelevante Aspekte

Die Bewertung der Umweltverträglichkeit von Baustoffen unter Einsatz industrieller Nebenprodukte erfolgt in Deutschland auf Grundlage von Feststoff- und Eluatuntersuchungen. Die chemische Zusammensetzung der ERS entsprach sowohl hinsichtlich der Haupt- und Nebenbestandteile als auch der Spurenelemente weitgehend derjenigen des als Referenz herangezogenen Hüttensands aus dem tkSE-Hochofen Nr. 1 sowie typischer Hüttensande im Allgemeinen.

Sämtliche in der MVV TB beziehungsweise der ABuG [6] definierten Feststoffgrenzwerte für Stahlwerksschlacken wurden deutlich unterschritten. Auch wenn dieses Regelwerk formal für industrielle Gesteinskörnungen in wasserberührten Betonen nach DIN 1045-2 gilt, werden die dort festgelegten Grenzwerte in den fachlichen Diskussionen des DIBt (Deutsches Institut für Bautechnik) regelmäßig zur Bewertung neuer Zementbestandteile und Betonzusatzstoffe herangezogen.

Die Eluatuntersuchungen der granulierten Elektroerohisenschlacke gemäß DIN EN 12457-4, dem in der ABuG vorgeschriebenen Verfahren mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 10:1, zeigten, dass sämtliche gemessenen Konzentrationen die für Stahlwerksschlacken definierten Grenzwerte deutlich unterschritten. Auch die Elution nach DIN 19529, dem in der Ersatzbaustoffverordnung für den Verkehrswegebau festgelegten Schüttelverfahren mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2:1, ergab für alle untersuchten Parameter eine Einhaltung der Grenz-

werte für die Materialklassen „SWS 1“ (Stahlwerksschlacke), „HS“ (Hüttensand) und „HOS 1“ (Hochofenschlacke).

Betontechnische Untersuchungen

Ziel der betontechnischen Untersuchungen war es, die technische Leistungsfähigkeit sowie potenzielle Anwendungsbereiche der neuartigen Elektroerohisenschlacken im Vergleich zu etablierten Referenzmaterialien wie Hüttensand und Steinkohleflugasche zu bewerten. Hierzu wurden an den hergestellten Betonen die Druckfestigkeitsentwicklung sowie ausgewählte Dauerhaftigkeitseigenschaften gemäß den einschlägigen Normenreihen DIN EN 12350 und DIN EN 12390 untersucht. Einzelne Dauerhaftigkeitsprüfungen wurden aus Gründen der Effizienz nach ausgewählten europäischen nationalen Prüfverfahren durchgeführt.

Für die betontechnischen Untersuchungen wurden drei Schlacken ausgewählt: eine Schlacke aus der ersten Großversuchskampagne (SAFS-1), deren chemische Zusammensetzung gezielt an hochwertigen Hüttensand angepasst wurde, eine Schlacke aus der zweiten Großversuchskampagne (SAFS-2) sowie eine modifizierte Hochofenschlacke von tkSE mit niedriger Basizität und erhöhtem Al₂O₃-Gehalt (GBFS-M). Die drei Schlacken wurden umfassend hinsichtlich ihrer physikalischen, chemischen und mineralogischen Eigenschaften charakterisiert (Auszug in Tabelle 5). Als industrielle Referenzmaterialien dienten konventioneller Hüttensand (GBFS) sowie Steinkohleflugasche. Für die Versuche kamen zwei Portlandzemente der Festigkeitsklassen CEM I 42,5 R und CEM I 52,5 R zum Einsatz. Sämtliche Referenzmaterialien und Zemente stammten aus dem operativen Geschäft von HM (Heidelberg Materials).

Die neuartigen Schlacken sowie die Referenzmaterialien wurden in drei handelsüblichen Zementrezepturen im Normmörtel und im Beton geprüft:

1. 66 % CEM I 42,5R + 22 % SCM (Schlacke/Ref.) + 10 % LL + 2 % AH
2. 51 % CEM I 52,5R + 38 % SCM (Schlacke/Ref.) + 8 % LL + 3 % AH
3. 28 % CEM I 52,5R + 65 % SCM (Schlacke/Ref.) + 3 % LL + 4 % AH

Tabelle 5: Norm-Anforderungsprofil für Hüttensand (GBFS) nach EN 197-1 und EN 15167-1

Anforderungen nach EN 197-1 und EN 15167-1	Zielgehalt	GBFS	SAFS-1	SAFS-2	GBFS-M
Blaine (cm ² /g)	≥ 2.750	5.370	4.470	4.170	3.800
Glasgehalt (M.-%)	≥ 66,6	94,6	93,8	99,8	99,9
(CaO+MgO)/SiO ₂	> 1	1,27	1,52	1,27	1,16
LOI (M.-%)	≤ 3	0,55	+0,61	+0,59	+1,25
MgO+CaO+SiO ₂ (M.-%)	≥ 66,6	81,8	83,8	77,4	80,6
MgO (M.-%)	≤ 18	6,02	7,22	4,61	6,95
Sulfid S ²⁻ (M.-%)	≤ 2	1,18	0,47	0,15	1,06
Sulfat SO ₃ (M.-%)	≤ 2,5	2,81	0,94	0,30	2,57
Chlorid Cl ⁻ (M.-%)	≤ 0,1	-	0,00	0,00	<0,01
Zusätzliche Gütekriterien:					
Basizität CaO/SiO ₂	> 1	1,10	1,31	1,14	0,98
F-Wert*	-	1,51	1,83	1,75	1,45

$$*F\text{-Wert} = [(CaO + 0,5*MgO + 0,5*S^{2-} + Al_2O_3)/(SiO_2 + MnO)]$$

Als Substitut für den Basiszement wurden die untersuchten Schlacken als Supplementary Cementitious Materials (SCM) eingesetzt. Als Referenzmaterialien dienten Steinkohleflugasche (in den Rezepturen 1 und 2) sowie Hüttensand (in allen drei Rezepturen). Zusätzlich wurden Kalksteinmehl (LL) und Anhydrit als Sulfatträger (AH) verwendet, die aus eigenen HM-Werken stammten. Die Prüfungen erfolgten im Normmörtel nach DIN EN 196-1 sowie im Beton nach DIN EN 12350 und DIN EN 12390. Ziel war eine direkte vergleichende Bewertung der Leistungsfähigkeit der neuen Schlacken mit den Referenzmaterialien.

Druckfestigkeiten

Die Druckfestigkeiten der Betonrezepturen wurden bis zu einem Alter von 182 Tagen nach DIN EN 12390-3 bestimmt und sind zusammenfassend in Bild 15 dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die neuartigen Schlacken höhere Spätfestigkeiten als die Referenzflugasche erreichten, während die Frühfestigkeitsentwicklung in etwa auf dem Niveau der Flugasche lag. Die hüttensandähnliche Schlacke SAFS-1 wies bei niedrigen Zementsubstitutionsraten eine vergleichbare Festigkeitsentwicklung wie der Referenzhüttensand auf und erreichte bei höheren Substitutionsraten so-

gar höhere Spätfestigkeiten. Die Schlacken SAFS-2 und GBFS-M erzielten bei einer Zementsubstitution von 22 % Festigkeiten auf dem Niveau des Referenzhüttensandes und der SAFS-1. Mit steigender Substitutionsrate zeigte sich bei diesen Schlacken jedoch ein zunehmender Festigkeitsverlust gegenüber dem Referenzhüttensand.

Dieser Effekt ist auf die geringere Verfügbarkeit von Ca infolge des Austauschs des Ca-reichen Portlandzements zurückzuführen. Die Schlacken wurden bewusst mit einem niedrigeren Ca-Gehalt eingestellt, um den CO₂-Fußabdruck des Rohstoffeinsatzes zu reduzieren. Die damit einhergehende Festigkeitsreduktion konnte durch den erhöhten Al₂O₃-Gehalt nicht vollständig kompensiert werden.

Zusätzlich wurden der statische Elastizitätsmodul nach DIN EN 12390-13 sowie die Porosität nach SN EN 262 an denselben Betonmischungen bestimmt. Für die Betone mit ERS wurden vergleichbare E-Module im Bereich von 26.000 bis 34.000 N/mm² gemessen. Die Porosität lag mit 13 bis 17 Vol.-% auf dem Niveau der Hüttensandreferenzen.

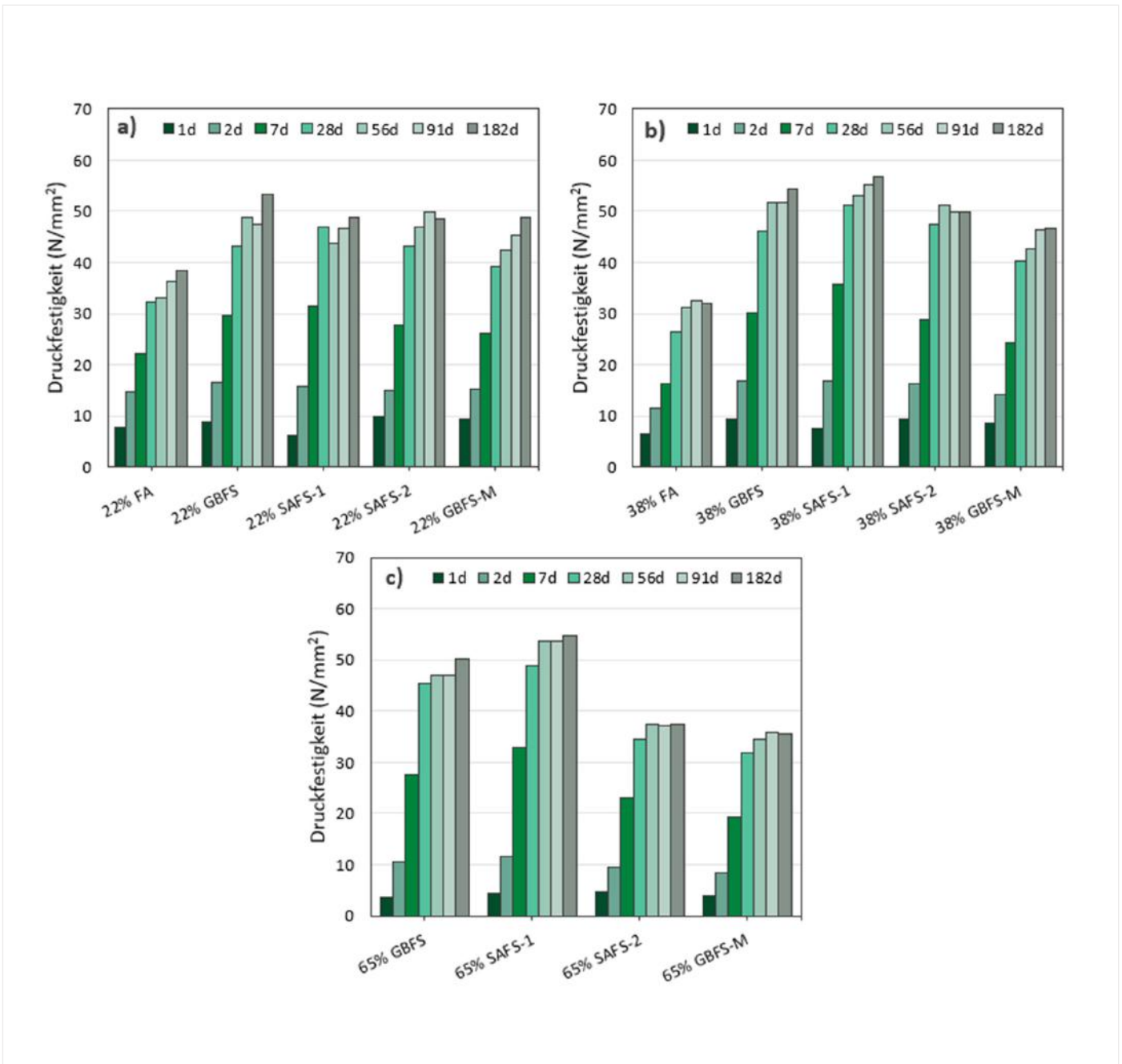


Bild 15: Druckfestigkeit bestimmt nach EN 12390-3

Dauerhaftigkeit

Die drei Zementrezepturen wurden im Mörtel und Beton hinsichtlich ihrer Dauerhaftigkeit untersucht. Auf Grundlage der Frost-Tau-Prüfungen (CF-Verfahren) können die ERS als frostbeständig eingestuft werden; bis zu einer Zementsubstitution von 38 % verhielten sich die Betone analog zu hüttensandhaltigen Referenzbetonen, während bei höheren Substitutionsraten lediglich die SAFS-1 ein vergleichbares Verhalten zeigte.

Die Frost-Tausalz-Beständigkeit nach CEN/TS 12390-9 (CDF-Verfahren) war bis zu einer Substitution von 38 % für alle Mischungen gegeben; bei 65 % Substitution versagten hingegen alle Prüfkörper, einschließlich der Referenzen, was dem bekannten Verhalten hüttensandhaltiger Betone entspricht. Insgesamt zeigten die mit ERS hergestellten Betone eine mit Hüttensand vergleichbare Frost-Tausalz-Beständigkeit.

Das Karbonatisierungsverhalten, bewertet über die CO₂-Eindringtiefe, zeigte für ERS-Betone einen höheren Widerstand als für flugaschehaltige Referenzen; insbesondere wies die SAFS-1 über alle Substitutionsraten hinweg einen höheren Widerstand als der Referenzhüttensand auf, während SAFS-2 und GBFS-M bei 65 % Substitution eine erhöhte Anfälligkeit zeigten. Insgesamt können die Betonrezepturen mit ERS als karbonatisierungsresistent eingestuft werden.

Der Sulfatwiderstand nach dem Verfahren des DIBt-Sachverständigenausschusses „Bindemittel“ bestätigte insbesondere bei Zementsubstitutionen oberhalb von 38 % eine hohe Sulfatbeständigkeit, wobei das Verhalten der Elektroeroheisenschlacke dem von hüttensandhaltigen Bindemitteln entsprach.

Auslaugverhalten

Das Auslaugungsverhalten der untersuchten Zementrezepturen wurde mittels dynamischem Oberflächenauslaugungstest an Mörtelprismen nach DIN EN 16637-2 bewertet. Dabei lag der Fokus insbesondere auf der Auslaugung kritischer Elemente wie Chrom und Vanadium. Die Ergebnisse zeigen, dass die in den Mörteln gebundenen ERS die in Deutschland geltenden Grenzwerte für Cr und V deutlich unterschritten (Bild 16). Auch die Auslaugung weiterer relevanter Spurenelemente lag unterhalb der für gebundene Stahlwerksschlacken geltenden Grenzwerte.

Eine gesonderte Bestimmung des Chrom-(VI)-Gehalts war nicht erforderlich, da dieses in der reduzierten Schlacke nur in vernachlässigbaren Konzentrationen

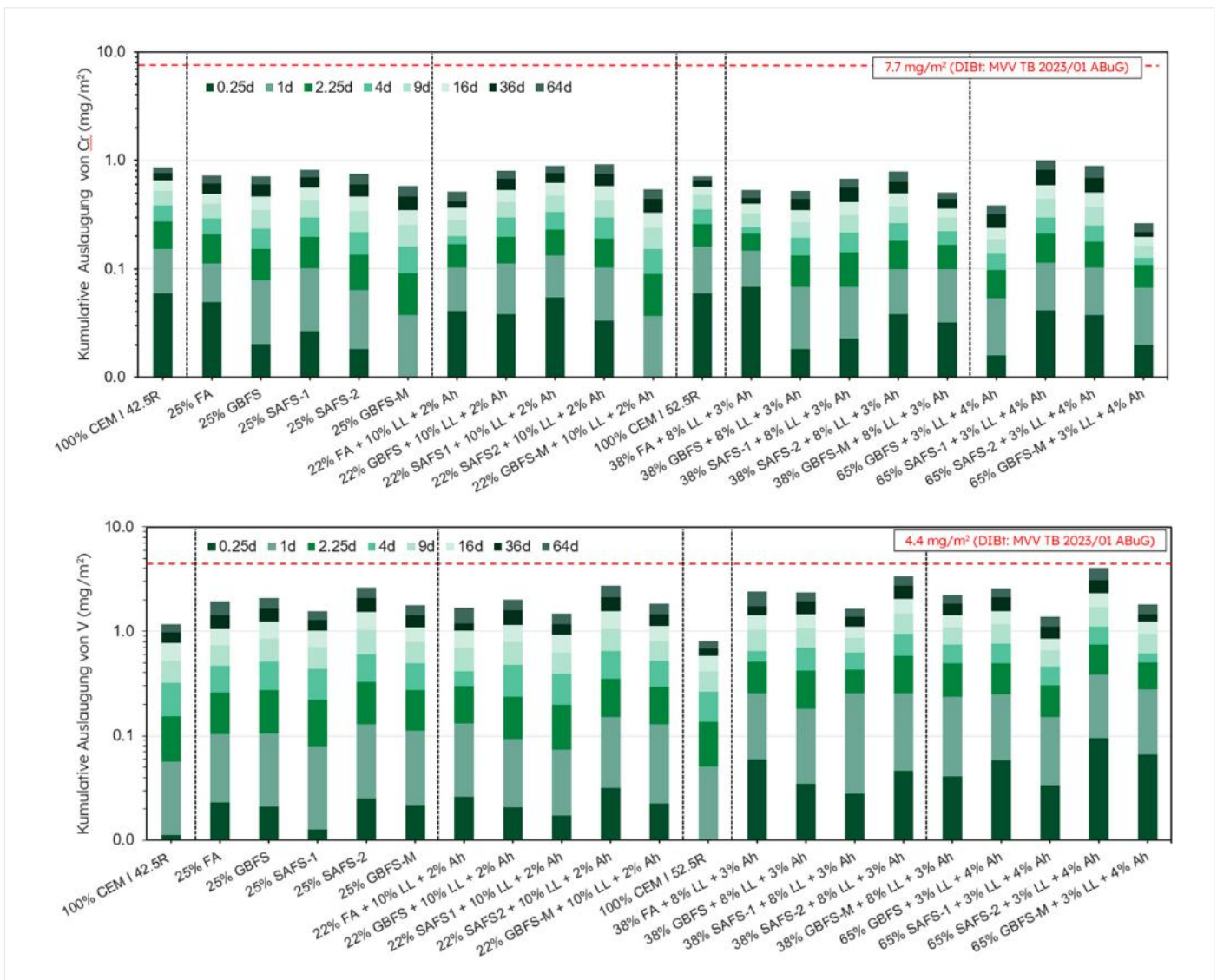


Bild 16: Kumulative Auslaugung von Cr und V bestimmt an Normmörtelprismen nach EN 16637-2. In Deutschland gelten für im Beton gebundene Stahlwerksschlacken die DIBt-Grenzwerte nach MVV-TB 2024 (ABuG).

vorliegt. Stattdessen wurde der Gesamtchromgehalt analysiert. Insgesamt sind die erzeugten ERS hinsichtlich der Auslaugbarkeit von Cr und V als unkritisch einzustufen.

ÖKONOMISCH/ÖKOLOGISCHE BEWERTUNG

Im Projekt SAVE CO₂ wurden Lebenszyklusanalysen (Life Cycle Assessment, LCA) durchgeführt, um die durch die entwickelten Prozesse erzielbaren Treibhausgas(THG)-Emissionseinsparungen zu quantifizieren. In einer vereinfachten Betrachtung wurden zunächst die zusätzlichen Aufwendungen für die Schlackenkonditionierung, die für den Einsatz der neuartigen Schlacken in der Zementherstellung erforderlich sind, hinsichtlich ihrer THG-Emissionen bewertet.

Dabei entstehen im Aufbereitungsprozess Emissionen von etwa 0,21 kg CO₂-Äq. pro kg Schlacke. Diese Schlacke ersetzt OPC-Klinker (OPC: Ordinary Portland Cement) im Verhältnis 1:1. Da der Carbon Footprint von OPC-Klinker bei 0,84 kg CO₂-Äq. pro kg liegt, ergibt sich eine Nettoeinsparung von 0,63 kg CO₂-Äq. pro kg eingesetzter Schlacke.

Szenarienbeschreibung

Über diese vereinfachte Betrachtung hinaus wurden drei Szenarien analysiert:

- **Status-quo-Szenario**
Stahlherstellung über die Hochofenroute. Die dabei erzeugten traditionellen Hüttensande werden in der Zementindustrie als Klinkerersatz eingesetzt.
- **DR-Route ohne Klinkerersatz**
Stahlherstellung über eine wasserstoffbasierte Direktreduktionsroute. Die dabei entstehenden Schlacken sind ohne weitere Verarbeitung nicht stofflich einsetzbar, sodass in der Zementindustrie zusätzliche Mengen an OPC-Klinker eingesetzt werden müssen.
- **DR-Route mit Klinkerersatz (SAVE CO₂)**
Die im Projekt entwickelten SAVE-CO₂-Prozesse konditionieren die neuartigen Schlacken aus der DR-Route durch gezielte Anpassung ihrer chemischen Zusammensetzung, sodass ein Klinkerersatz weiterhin möglich bleibt.

Da diese Szenarien sowohl Änderungen in der Stahl- als auch in der Zementindustrie umfassen, wurden die Systemgrenzen der LCA auf beide Industrien ausgeweitet. Der zusätzliche Aufwand zur Schlackenkon-

ditionierung wird – trotz Durchführung im Stahlwerk – der Zementherstellung zugerechnet.

Bewertet wurden:

- der Carbon Footprint von 1 kg Stahl (Hochofenroute vs. DR-Route),
- der Carbon Footprint von 1 kg Zement (Szenarien 1–3),
- sowie der kombinierte Carbon Footprint von 1 kg Stahl und 0,34 kg Zement (Vergleich Szenario 1 vs. Szenario 3).

Annahmen des Basisfalls

Im Basisfall wurden folgende zentrale Annahmen getroffen:

Chemisch mit Kalk eingestellte Schlacken aus der DR-Route (Basizität ca. 0,7) werden beim Input in die SAVE-CO₂-Prozesse mit einem Zero-Burden-Ansatz behandelt, d. h., ihnen werden keine Umweltlasten aus der Stahlherstellung zugeordnet.

Die Energieversorgung des Systems einschließlich der Wasserstoffherstellung erfolgt vollständig durch erneuerbaren Windstrom aus Deutschland.

Ergebnisse der LCA

Der Carbon Footprint von Stahl aus der heutigen Hochofenroute beträgt 2,36 kg CO₂-Äq./kg Stahl (ohne Gutschrift für Schlacken). Demgegenüber weist Stahl aus der wasserstoffbasierten DR-Route einen Carbon Footprint von 0,68 kg CO₂-Äq./kg Stahl auf, was einer Emissionsreduktion von 71 % entspricht.

Für die Zementherstellung ergibt sich im Szenario „DR-Route mit Klinkerersatz“ (Szenario 3) ein Carbon Footprint von 0,55 kg CO₂-Äq./kg Zement. Ohne Nutzung der konditionierten Schlacken aus der DR-Route (Szenario 2) beträgt der Carbon Footprint des Zements 0,84 kg CO₂-Äq./kg. Damit reduziert sich der Product Carbon Footprint des Zements durch den SAVE-CO₂-Ansatz um rund 35 % (0,84 → 0,55 kg CO₂-Äq./kg Zement).

Der kombinierte Vergleich der heutigen Produktion (Szenario 1) mit der zukünftigen Produktion nach Szenario 3 zeigt bei einem Verhältnis von 1 kg Stahl zu 0,34 kg Zement ein gesamtes Einsparpotenzial von 66 % an Treibhausgasemissionen.

Sensitivitätsanalysen

Die Sensitivitätsanalysen zeigen, dass der Einsatz erneuerbarer Energien die Treibhausgasemissionen der Stahl- und Zementproduktion um bis zu 68 % gegenüber dem Status quo reduzieren kann. Darüber hinaus wurde deutlich, dass bei Anwendung einer ökonomischen Allokation zwischen Stahl und Schlacke ein Teil der Emissionsminderungen dem Stahl zugerechnet werden kann, sodass beide Industriezweige von den THG-Einsparungen profitieren.

Abschätzung des Einsparpotenzials für Deutschland

Für das Jahr 2023 betrug die Stahlproduktion in Deutschland rund 31 Mio. t, davon etwa 70 % (21,7 Mio. t) aus der BF/BOF-Route. Unter der Annahme, dass diese Menge künftig über eine wasserstoffbasierte Direktreduktion in Kombination mit SAVE-CO₂-Prozessen hergestellt wird, könnten daraus etwa 21,7 Mio. t Stahl und 7,3 Mio. t schlackenhaltiger Zement erzeugt werden.

Diese potenzielle Zementmenge liegt deutlich unter der deutschen Zementproduktion von etwa 35,5 Mio. t (2020). Die vollständige Transformation des deutschen Stahlsektors unter den genannten Annahmen würde zu jährlichen Einsparungen von rund 18,7 Mio. t CO₂-Äquivalenten führen, vorausgesetzt, die wasserstoffbasierte Stahlproduktion kann durch ausreichende Verfügbarkeit erneuerbaren Stroms und Wasserstoffs realisiert werden.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Im Rahmen des Projekts SAVE CO₂ wurde im Labor- und Pilotmaßstab untersucht, inwieweit neuartige Elektroheisenschlacken aus einem Einschmelzer der dekarbonisierten Primärstahlherstellungsrouten für einen Einsatz als latent hydraulische Bindemittelkomponente in der Zement- und Betonherstellung geeignet sind. Ziel war es, den mit der Transformation der Stahlherstellung verbundenen Wegfall konventioneller Hochofenschlacken zu kompensieren und weiterhin Treibhausgasemissionen in der Zementindustrie zu verringern. Dabei galt zu beachten, dass DRI typischerweise eine saure Gangart enthält, welche mit Kalkzugabe im Einschmelzer kompensiert werden muss, um eine ausreichend niederviskose Schlacke zu erzeugen.

Die Laborversuche zeigten, dass die Glasbildung und damit die potenzielle latent hydraulische Reaktivi-

tät der synthetisch hergestellten Schlacken gezielt über die chemische Zusammensetzung gesteuert werden kann. Insbesondere die Basizität sowie der Aluminiumoxidgehalt erwiesen sich als maßgebliche Einflussgrößen. Während stark merwinitische Zusammensetzungen mit erhöhter Basizität zu einer ausgeprägten kristallinen Erstarrung neigten, konnten bei moderaten Basizitäten und erhöhten Al₂O₃-Gehalten sowie auch bei niedrigen CaO/SiO₂-Verhältnissen hohe Glasgehalte erzielt werden, so wie dies auch für Hochofenschlacken bekannt ist. Der Einfluss von MgO blieb innerhalb der untersuchten Systemgrenzen gering. Nebenbestandteile wie Na₂O, K₂O und V₂O₅, welche über den Einsatz von DRI in erhöhten Mengen eingetragen werden können, zeigten keinen relevanten Einfluss auf die Glasbildung, während TiO₂-Gehalten von etwa 1 M.-% die hydraulische Reaktivität der Schlacken deutlich reduzierte.

Die zementtechnischen Untersuchungen der Laborschlacken belegten, dass sich deren Reaktivität in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung analog zu konventionellen Hüttensanden verhält. Trotz teilweise sehr unterschiedlicher Festigkeitsentwicklungen wurde in allen Fällen bereits früh ein aktiver Festigkeitsbeitrag gegenüber inertem Füllstoff festgestellt. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass ein hoher Glasgehalt allein keine hinreichende Voraussetzung für eine hohe zementtechnische Leistungsfähigkeit darstellt, sondern stets im Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung des glasigen Anteils zu bewerten ist.

Die in zwei Kampagnen durchgeführten Großversuche im offenen SAF bestätigten die Übertragbarkeit der im Labormaßstab gewonnenen Erkenntnisse auf einen semi-industriellen Maßstab. Es konnte gezeigt werden, dass sich unter realitätsnahen Prozessbedingungen stabile Betriebszustände einstellen lassen und durch nachgeschaltete Wassergranulation ausreichende Mengen weitgehend vollständig glasiger ERS erzeugt werden können. Die chemische Zusammensetzung der Schlacken lag im Bereich typischer Hochofenschlacken, wobei sich die ERS durch niedrigere Basizitäten, höhere Al₂O₃-Gehalte sowie geringere TiO₂-, MnO- und Schwefelgehalte auszeichneten.

Die zementtechnischen Untersuchungen der granulierten Elektroheisenschlacke aus den Großversuchen belegten ein hohes latent-hydraulisches

Potenzial. In Kombinationen mit 50 M.-% Portlandzement erreichten die Festigkeiten nach 91 Tagen das Niveau von Portlandzement bzw. von Zementen mit sehr reaktiven Referenzhüttensanden. Bei höheren Klinkeranteilen zeigte sich der erwartete negative Einfluss der niedrigeren Basizität, insbesondere bei frühen und mittleren Hydratationszeiten. Insgesamt entsprachen die beobachteten Zusammenhänge den seit langem bekannten Gesetzmäßigkeiten für hüttensandhaltige Zemente.

Die betontechnischen Untersuchungen bestätigten die grundsätzliche Eignung der neuartigen Schlacken als SCM. Eher kalkreich eingestellte ERS zeigten eine mit konventionellem Hüttensand vergleichbare Leistungsfähigkeit bis hin zu hohen Substitutionsraten von Portlandzement. Schlacken mit geringen C/S-Basizitäten und erhöhtem Al_2O_3 -Gehalt wiesen zwar eine geringere hydraulische Reaktivität auf, verhielten sich jedoch bei moderaten Substitutionsraten in Beton vergleichbar zu Hüttensand. Die Dauerhaftigkeitsuntersuchungen (Frost-, Frost-Tausalz-, Karbonatisierungs- und Sulfatwiderstand) ergaben insgesamt ein hüttensandähnliches Verhalten. Auch hinsichtlich des Auslaugungsverhaltens erwiesen sich die ERS als unkritisch und erfüllten sämtliche relevanten Grenzwerte.

Die ökonomisch-ökologische Bewertung mittels LCA zeigte, dass durch die Konditionierung der ERS und deren Einsatz als Klinkerersatz signifikante Treibhausgasemissionen eingespart werden können. Trotz zusätzlicher Aufwendungen für die Schlackenbildner ergibt sich im Vergleich zu einem DR-Szenario ohne Klinkerersatz eine deutliche Reduktion des Product Carbon Footprints von Zement. Im kombinierten Vergleich von Stahl- und Zementproduktion konnte ein gesamtes Einsparpotenzial von rund zwei Dritteln der heutigen Emissionen aufgezeigt werden, sofern eine Versorgung mit erneuerbarer Energie gewährleistet ist.

Insgesamt belegen die Ergebnisse, dass neuartige ERS aus der Direktreduktionsroute bei geeigneter Prozessführung und gezielter chemischer Einstellung ein hohes Potenzial als Ersatz für konventionellen Hüttensand besitzen. Für eine industrielle Umsetzung ist jedoch ein Optimierungsprozess erforderlich, der den Zielkonflikt zwischen möglichst geringem Rohstoff- und Energieeinsatz auf der heißen Seite der

Stahlherstellung sowie einer ausreichenden hydraulischen Reaktivität der Schlacken berücksichtigt.

Als nächste Schritte stehen nun die bereits angestrebene Einordnung und Registrierung nach REACH sowie die normativen Arbeiten zum Einsatz der ERS als Zementbestandteil, so wie für den etablierten Hüttensand, an, bevor in den nächsten Jahren die großindustrielle Anlage bei thyssenkrupp in Betrieb gehen wird.

DANKSAGUNG

Die Arbeiten in diesem Projekt wurden durch das Bundesministerium für Forschung, Technologie und Raumfahrt sowie die Europäische Union durch den DLR-Projektträger im Rahmen der Fördermaßnahme Klimpro-Industrie unter dem Förderkennzeichen 01LJ2004 geführt. Den Fördergebern wird an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung gedankt. <<<



LITERATUR

- [1] World Steel Association (Hrsg.): WorldSteel in Figures 2025. Brüssel, 2025
- [2] Längen, H. B.: Ways to reduce CO₂ emissions in iron and steelmaking in Europe. https://vdeh.de/media/2021-03-26_luengen_ways_to_reduce_emissions.pdf, Mai 2021
- [3] Algermissen, D. et al.: Abschlussbericht zum Projekt „SAVE CO₂ – Schaffung einer alternativen Verwendung einer auf DRI-Basis erzeugten Elektroofenschlacke für die Zementindustrie zur Verringerung der CO₂-Emissionen“. https://doi.org/10.34657/25791_12/2025
- [4] Schubert, D.: SAVE CO₂ – alternative use of DRI melting slag in the cement industry. Präsentation zur 11. EUROSLAG Konferenz, Köln, 2022
- [5] SAMENESS CHECK GUIDANCE DOCUMENT Slag, ferrous metal, blast furnace (granulated – GBS or air cooled – ABS). EINECS NUMBER 266-002-0, CAS NUMBER 65996-69-2; Stand 2019
- [6] Deutsches Institut für Bautechnik (DIBt): Muster-Verwaltungsvorschrift Technische Baubestimmungen (MVV TB) 2025/1, Anhang 10: Anforderungen an bauliche Anlagen bezüglich der Auswirkungen auf Boden und Gewässer (ABuG), 2025

WAS LANGE WÄHRT: LANGZEITVERSUCHE DES ZEMENTLABORS (TEIL 1)

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

EINLEITUNG

In seiner langjährigen Geschichte hat das FEhS-Institut zahlreiche Forschungsarbeiten durchgeführt, die sich mit der Dauerhaftigkeit von Beton beschäftigen. Dabei standen insbesondere Betone mit hüttensandhaltigen Zementen im Fokus. Die Ergebnisse dieser Arbeiten wurden im „Report des FEhS-Instituts“, aber auch in Fachzeitschriften, wie „beton“, „Cement International“ oder „ZKG International“, sowie auf Fachkongressen vorgestellt. Da sich gerade die Dauerhaftigkeit von Beton nicht zwangsläufig zuverlässig aus Laborversuchen prognostizieren lässt, gleichzeitig aber die Laufzeit von Forschungsprojekten auf 2 bis 3 Jahre begrenzt ist, wurden und werden im Zementlabor des FEhS-Instituts in einigen Fällen auch lange nach Projektende und somit eigenfinanziert die Eigenschaften von Mörteln und Betonen ermittelt, die einer aggressiven Exposition ausgesetzt sind. So wird einerseits einer möglichen Schädigung des Betons nachgegangen und andererseits verifiziert, ob die auf Labortests basierenden Einschätzungen zutreffend waren. In diesem Beitrag werden Ergebnisse zu Versuchsreihen vorgestellt, die sich dem Wider-

stand gegen sulfathaltige Wässer und Meerwasser widmen und die im FEhS-Institut bereits sehr lange betreut werden.

WIDERSTAND GEGEN SULFATANGRIFF

Der Sulfatangriff auf Beton ist Gegenstand jahrzehntelanger Forschung. Bereits 1915, 1922 und 1932 beschäftigten sich z. B. Passow, Gary und Grün mit dem Verhalten von hüttensandhaltigen Zementen und Portlandzement in Meerwasser und salzhaltigen Wässern [1, 2, 3]. Es ist lange bekannt, dass Zemente mit höheren Hüttensandgehalten einen erhöhten Sulfatwiderstand aufweisen, da sie einerseits den C_3A -Eintrag des Klinkers verringern und andererseits ein sehr dichtes Gefüge aufweisen, das den Sulfationenzugang behindert, sodass es nicht zu einer schädigenden Ettringitbildung im Zementstein kommen kann. Normativ sind gemäß DIN EN 197-1 Hochofenzemente mit mindestens 66 M.-% Hüttensand „SR“ (Sulfate Resistant)-Zemente. Seit etwa 20 Jahren gibt es jedoch auch entsprechende bauaufsichtliche Zulassungen des Deutschen Instituts für Bautechnik (DIBt) für SR-Zemente mit niedrigerem Hüttensandgehalt. Dabei stützen sich

die Erfahrungen überwiegend auf Hüttensande, die in Europa erzeugt werden. Diese haben heute im Mittel einen Al_2O_3 -Gehalt von rd. 11,5 M.-%. Hüttensande, die außerhalb Europas erzeugt werden, können rohstoffbedingt jedoch auch Gehalte von über 20 M.-% aufweisen. In der Literatur wird in derart erhöhten Al_2O_3 -Gehalten ein kritisches Potenzial hinsichtlich einer gefügeschädigenden sekundären Ettringitbildung gesehen, sofern der Beton einer erhöhten Sulfatbelastung ausgesetzt wird [4, 5, 6]. Hüttensande werden zunehmend nach Europa importiert, da die hiesige Produktion den Bedarf offensichtlich nicht decken kann und darüber hinaus durch die Umstellung der Stahlerzeugung von der primären Hochofen-/LD-Konverter-Route auf eine Kombination aus gasbasierter Direktreduktion in Verbindung mit einem elektrischen Schmelzprozess ein weiterer Rückgang der europäischen Hüttensanderzeugung erfolgen wird [7]. Daher stellt sich die Frage, ob unter ansonsten konstanten Randbedingungen (Hüttensandgehalt, Feinheit, Klinkermineralogie) signifikant höhere Al_2O_3 -Gehalte zwangsläufig zu einem verringerten Sulfatwiderstand führen.



Im Zementlabor des FEhS-Instituts begannen die Dehnungsmessungen an Mörtelflachprismen $10 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ im August 2010. Die Prüfkörper lagern in einer 4,4%igen Na_2SO_4 -Lösung mit $29.800 \text{ mg/l SO}_4^{2-}$ überwiegend bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$, in zwei Fällen auch bei $8 \text{ }^\circ\text{C}$ Lagerungstemperatur. Zum Vergleich dienen Prüfkörper, die in gesättigter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung lagern. Üblicherweise erfolgen die Messungen zweimal jährlich. Bei dieser Gelegenheit werden auch die Lösungen erneuert. Die Versuchsbedingungen entsprechen dem früheren Verfahren des DIBt-Sachverständigenausschusses (SVA), das auf dem Wittekind-Verfahren beruht [8]. Während Letzteres mit einer Referenzlagerung in Wasser, einer Hauptlagerung in 2%iger NaSO_4 -Lösung ($14.400 \text{ mg/l SO}_4^{2-}$) und einem w/z-Wert von 0,6 arbeitete, um gezielt ein relativ offenes Gefüge zu erzielen und so den chemischen Widerstand des Zements, nicht einen physikalischen Widerstand, zu bewerten, arbeitet

das SVA-Verfahren mit einer Referenzlagerung in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung und einem w/z-Wert von 0,5. Damit sollte praxisnahen positiven Bedingungen, wie sie im Beton hinsichtlich Gefügeverdichtung und Aktivierung etwaiger puzzolanischer Bestandteile vorliegen, Rechnung getragen werden. Als Richtwert galt eine maximale Dehnung von 0,5 mm/m nach 91 Tagen Sulfatlagerung.

Gegen die hohe Sulfatkonzentration, die weit über die üblichen realen Bedingungen hinausgeht und die zwecks Prüfdauerverkürzung eingeführt worden war, sprach eigentlich schon immer, dass sich „bei solchen Versuchen Zeit nicht durch höhere Konzentration ersetzen“ lässt [8]. Um eine prüftechnisch bedingte sekundäre Gipsbildung, die bereits bei wesentlich niedrigeren Konzentrationen (1.200 mg/l [4] oder 4.000 mg/l [5] SO_4^{2-}) eintreten kann und die zum Versagen insbesondere von SR-Portlandzemen-

ten führen kann, zu vermeiden, sieht das heute beim DIBt verwendete modifizierte SVA-Prüfverfahren eine deutlich geringere Sulfatkonzentration von 3.000 mg/l vor. Allerdings musste im Gegenzug die Prüfdauer auf 5 Jahre verlängert werden. Ein einheitliches europäisches Prüfverfahren zur Beurteilung des Sulfatwiderstands gibt es trotz verschiedener Bemühungen bisher nicht [9]. Aus diesem Grund und insbesondere, um einen praxisnäheren Einbezug betontechnischer Parameter in die Sulfatprüfung zu gewährleisten, hatten das FEhS-Institut und das ibac (Institut für Baustoffforschung) der RWTH Aachen in einem gemeinsamen IGF-Forschungsvorhaben ein Prüfverfahren weiterentwickelt und zugehörige Abnahmekriterien definiert, welche auf der Veränderung der relativen Biegezugfestigkeit von Betonprobekörpern beruhen und nicht auf einem Dehnungsverlauf von Mörteln [10].

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung und Glasgehalt der Hüttensande in M.-%

	HSD 234 Indien	HSD 239 China	HSD 243 China	HSD 273 Indien	Ø FEhS
RFA:					
SiO ₂	33,6	31,7	30,9	33,9	36,9
Al ₂ O ₃	23,0	20,0	22,2	22,0	11,6
MnO	0,47	0,50	0,33	0,55	0,34
FeO	0,53	0,41	0,46	0,90	0,34
TiO ₂	0,93	0,55	0,60	1,27	0,75
CaO	29,9	30,7	36,8	31,5	41,0
MgO	9,81	14,4	7,14	9,15	7,32
Na ₂ O-Äquivalent	0,69	1,23	0,62	0,71	0,65
IR-Spektroskopie:					
H ₂ O	0,39	0,48	0,44	0,18	0,09
CO ₂	0,32	0,25	0,27	0,17	0,10
Titration:					
Sulfid	0,63	0,72	0,91	0,55	0,99
Gravimetrie:					
Sulfat	0,08	0,10	0,30	0,15	0,10
Basizität:					
C/S	0,89	0,97	1,19	0,93	1,12
(C+M)/S	1,18	1,42	1,42	1,20	1,31
F-Wert	1,74	1,81	2,02	1,65	1,53
Mikroskopie:					
Glasgehalt	99,9	98,7	99,0	99,7	99,9

Tabelle 2: Rahmenbedingungen der Langzeituntersuchungen

HSD 234 Indien		HSD 239 China		HSD 243 China		HSD 273 Indien	
HS/KL	T	HS/KL	T	HS/KL	T	HS/KL	T
40/60	20 °C	40/60	20 °C	40/60	20 °C	40/60	20 °C
50/50		50/50		50/50	8+20 °C		
60/40		60/40		60/40	20 °C		
75/25		75/25		75/25	8+20 °C		

Die Langzeituntersuchungen zum Sulfatwiderstand wurden bzw. werden mit Zementen mit unterschiedlichen Hüttensand/Klinker-Verhältnissen (HS/KL) durchgeführt (Tabelle 1, Tabelle 2). Der Glasgehalt der Hüttensande lag bei nahezu 100 M.-%. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung (erhöhte Basizität, hoher Al₂O₃-Gehalt, niedriger TiO₂-Gehalt) können die beiden chinesischen Hüttensande als sehr re-

aktiv bezeichnet werden, wohingegen bei den beiden indischen Hüttensanden die niedrige Basizität und beim Hüttensand HSD 273 auch der erhöhte TiO₂-Gehalt die positive Wirkung des hohen Al₂O₃-Gehalts konterkarierten. Die Hüttensandfeinheit lag nahezu konstant bei etwa 4.200 cm²/g nach Blaine. Auch der Klinker war auf diese Feinheit gemahlen worden. Sein C₃A-Gehalt betrug 8,7 M.-%. Der SO₃-Gehalt der Zemente wurde einheitlich auf 4,5 M.-% eingestellt.

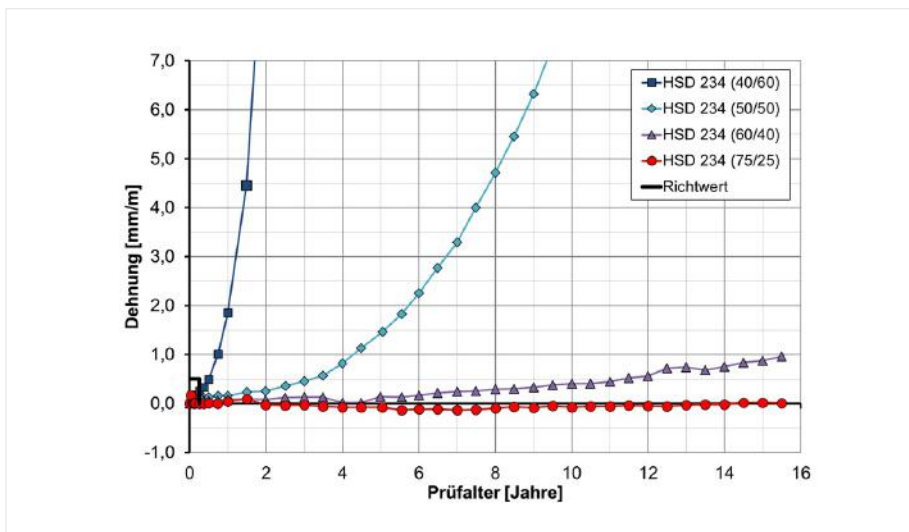


Bild 1: Dehnungen bei 20 °C für Mörtel mit Hüttensand HSD 234

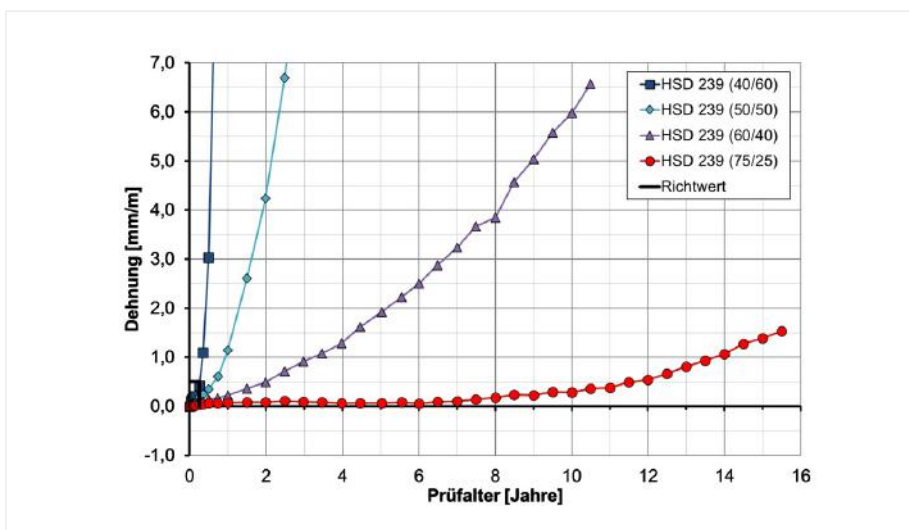


Bild 2: Dehnungen bei 20 °C für Mörtel mit Hüttensand HSD 239

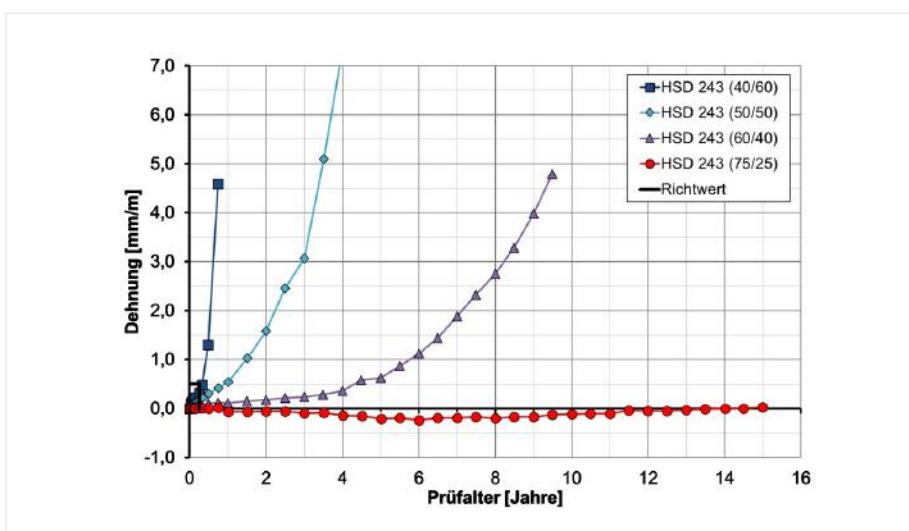


Bild 3: Dehnungen bei 20 °C für Mörtel mit Hüttensand HSD 243

In den Bildern 1 bis 4 sind die Dehnungen bei 20 °C für die Mörtel mit den verschiedenen Hüttensanden bei den vier verschiedenen Hüttensand/Klinker-Verhältnissen dargestellt. Derzeit werden die Dehnungen zweimal jährlich gemessen, zuletzt im Januar 2026.

Zunächst einmal ist bemerkenswert, dass mit Ausnahme des Mörtels mit Hüttensand HSD 239 bei einem HS/KL-Verhältnis von lediglich 40/60 alle Mörtel das Abnahmekriterium von 0,5 mm/m nach 91 Tagen Sulfatlagerung erfüllten. Jedoch stiegen die Dehnungen der Mörtel mit allen vier Hüttensanden bei diesem niedrigen Hüttensandgehalt nach Überschreiten der 91 Tage sehr schnell an. Hier zeigt sich also die Problematik der Bewertung des Sulfatwiderstands nach nur 91-tägiger Sulfatlagerung.

Erwartungsgemäß nahm der Sulfatwiderstand mit geringerem Hüttensandgehalt des Zements ab. So waren z. B. die Mörtelprüfkörper des Hüttensands HSD 234 bei einem HS/KL-Verhältnis von 40/60 „bereits“ nach 2,5 Jahren völlig zerstört (Bild 5), wohingegen die Prüfkörper bei einem HS/KL-Verhältnis von 50/50 nach 3,0 Jahren noch intakt waren (Bild 6). Es dauerte weitere 10 Jahre, bis deutliche Risse erkennbar wurden (Bild 7). Während die Mörtel bei einem HS/KL-Verhältnis von 60/40 erstmals nach 15,5 Jahren Risse zeigen, ihre Struktur jedoch insgesamt noch intakt ist, weisen die Mörtel bei einem HS/KL-Verhältnis von 75/25, was einem Hochofenzement CEM III/B entspricht, auch nach dieser langen Zeit keine Schädigung auf (Bild 8).

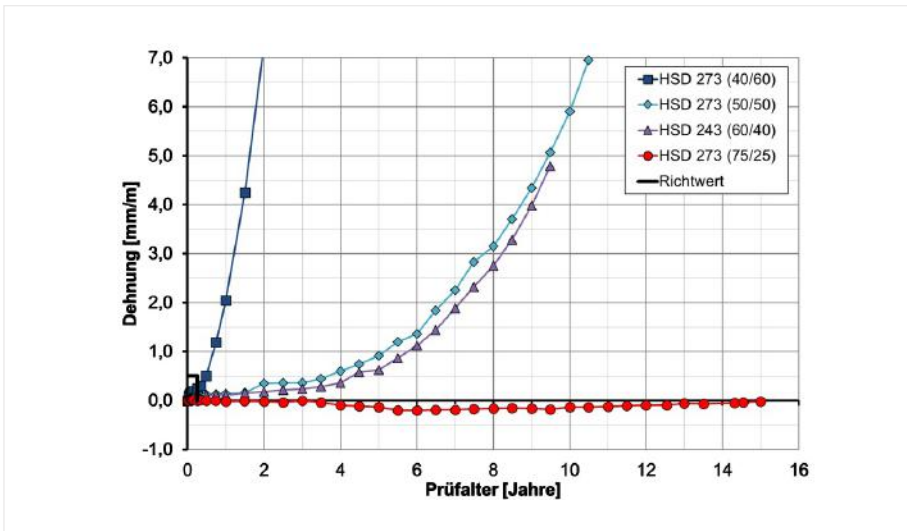


Bild 4: Dehnungen bei 20 °C für Mörtel mit Hüttensand HSD 273

Auffällig ist, dass die Mörtel mit den Hüttensanden HSD 239 und HSD 243, die die höheren Basizitäten aufwiesen und die auch eine höhere Festigkeitsentwicklung gezeigt hatten, deutlich schneller Dehnungen zeigten als die Mörtel mit den Hüttensanden HSD 234 und HSD 273 niedrigerer Basizität. Der Mörtel mit Hüttensand HSD 239 zeigt in den letzten Jahren sogar beim hohen HS/KL-Verhältnis von 75/25 eine zunehmende Dehnung und erste Rissbildung (Bild 2), wohingegen bei den drei anderen Hüttensanden auch nach 15,5 Jahren Sulfatlagerung keinerlei Dehnungen oder Risse zu erken-

nen sind. Es ist geplant, an einem der drei Flachprismen eine mineralogische Untersuchung durchzuführen.

Messtechnisch auffällig ist der Dehnungsverlauf beim Mörtel mit Hüttensand HSD 273 bei einem HS/KL-Verhältnis von 60/40. Der Verlauf ist untypischerweise sehr ähnlich wie der Verlauf für den Mörtel mit einem HS/KL-Verhältnis von 50/50 (Bild 4). Zwar ist Hüttensand HSD 273 derjenige mit dem erhöhten TiO_2 -Gehalt (Tabelle 1), sodass theoretisch mit einer zunächst verlangsamten Festigkeitsentwicklung und einer

geringeren Gefügeverdichtung zu rechnen sein könnte. Die nach DIN EN 196-1 ermittelten Festigkeiten ließen aber eher auf eine kompensierende Wirkung des erhöhten Al_2O_3 -Gehalts schließen. Fast 16 Jahre nach Herstellung der Prüfkörper lässt sich natürlich nicht mehr aufklären, ob ggf. bei der Herstellung des Zements ein Fehler unterlaufen ist, ob also z. B. der Hüttensandgehalt zu niedrig eingestellt wurde.



Bild 5: Zerstörte Mörtelprüfkörper mit Hüttensand HSD 234 bei einem HS/KL-Verhältnis von 40/60 nach 915 Tagen bei 20 °C



Bild 6: Intakte Mörtelprüfkörper mit Hüttensand HSD 234 bei einem HS/KL-Verhältnis von 50/50 nach 1.095 Tagen bei 20 °C



Bild 7: Gerissene Mörtelprüfkörper mit Hüttensand HSD 234 bei einem HS/KL-Verhältnis von 50/50 nach 3.650 Tagen bei 20 °C



Bild 8: Intakte Mörtelprüfkörper mit Hüttensand HSD 234 bei einem HS/KL-Verhältnis von 75/25 nach 4.380 Tagen bei 20 °C



Bild 9: Intakte Mörtelprüfkörper mit Hüttensand HSD 243 bei einem HS/KL-Verhältnis von 75/25 nach 5.475 Tagen bei 8 °C in Ca(OH)_2 -Lösung



Bild 10: Intakte Mörtelprüfkörper mit Hüttensand HSD 243 bei einem HS/KL-Verhältnis von 75/25 nach 5.475 Tagen bei 8 °C in Na_2SO_4 -Lösung

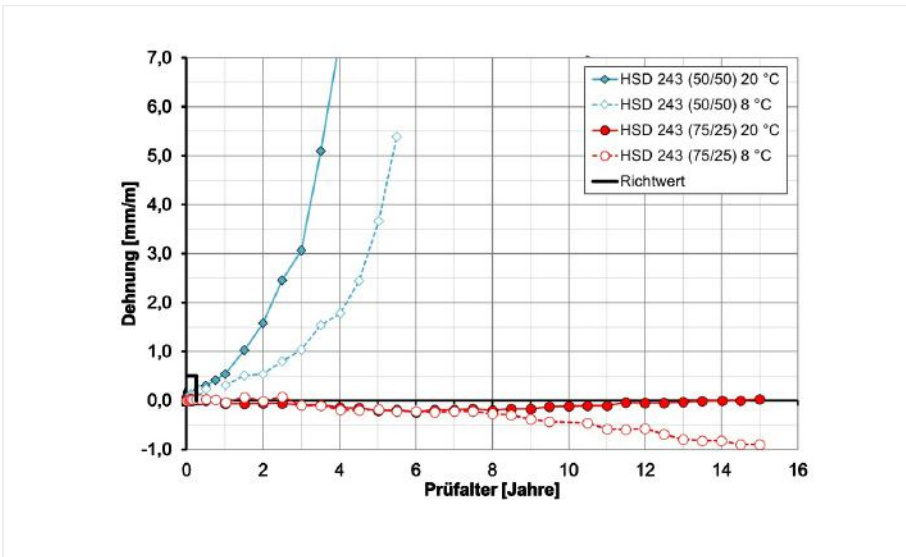


Bild 11: Dehnungen bei 8 °C und bei 20 °C für Mörtel mit Hüttensand HSD 243

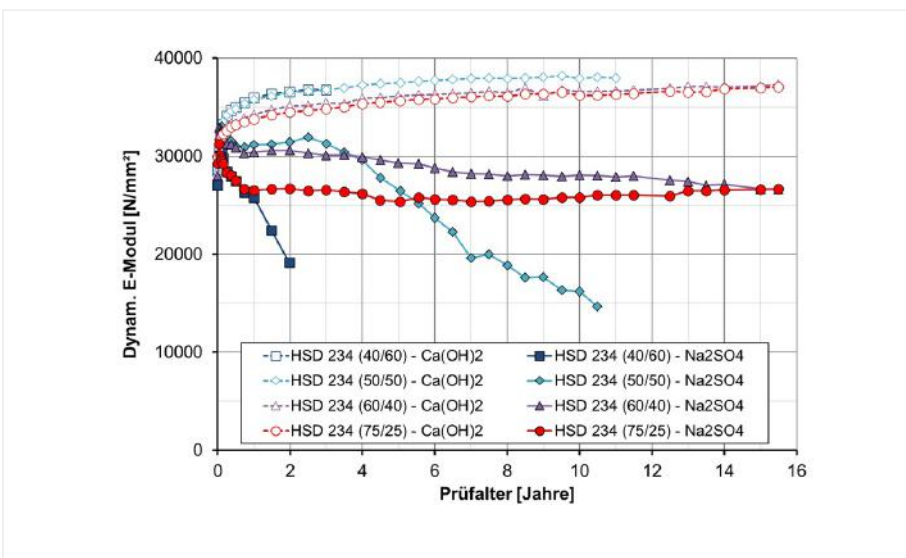


Bild 12: Dynamischer E-Modul bei 20 °C für Mörtel mit Hüttensand HSD 234

Mit Hüttensand HSD 243 waren Mörtel mit den HS/KL-Verhältnissen 50/50 und 75/25 auch bei 8 °C eingelagert worden. Bild 11 zeigt die entsprechenden Dehnungsverläufe. Beim Mörtel mit einem HS/KL-Verhältnis von 50/50 traten die Dehnungen bei 8 °C später auf als bei 20 °C. Beim HS/KL-Verhältnis von 75/25 ist seit Jahren die absolute Dehnung der Prüfkörper in der Ca(OH)_2 -Vergleichslösung höher als die der Prüfkörper in der Prüflösung (Bilder 9 und 10). Da in der Auswertung stets eine Dehnungsdifferenz (Hauptlagerung minus Vorlagerung) betrachtet wird, erscheint die Differenz als Schwinden.

Bereits in den 1930er-Jahren wurde vorgeschlagen, die Veränderung des dynamischen E-Moduls als Indikator für eine sulfatbedingte Gefügeschädigung heranzuziehen [8], analog zum heute verwendeten Abnahmekriterium bei der Frostprüfung von Beton nach dem CIF-Test. Auch bei den Langzeitversuchen wird an den Mörtelflachprismen neben der Dehnung zusätzlich der dynamische E-Modul bestimmt. Bei allen vier Hüttensanden und bei allen HS/

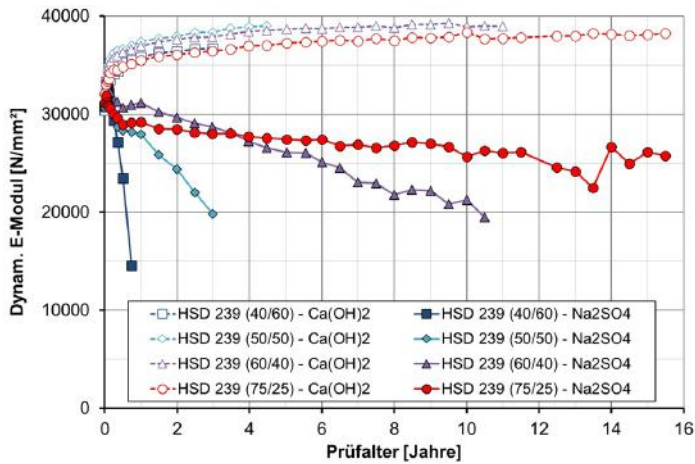


Bild 13: Dynamischer E-Modul bei 20 °C für Mörtel mit Hüttensand HSD 239

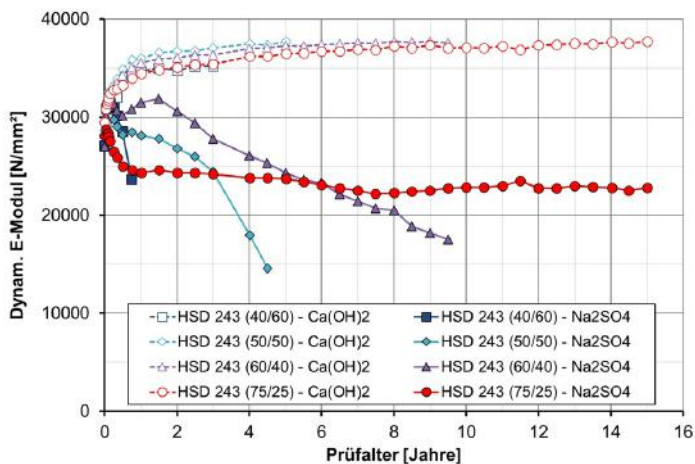


Bild 14: Dynamischer E-Modul bei 20 °C für Mörtel mit Hüttensand HSD 243

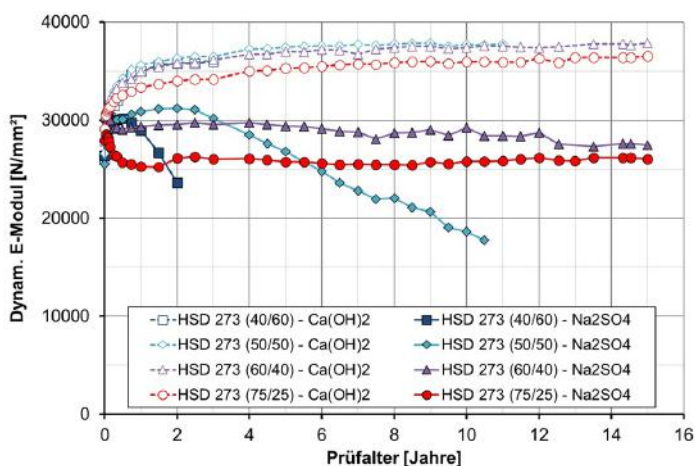


Bild 15: Dynamischer E-Modul bei 20 °C für Mörtel mit Hüttensand HSD 273

KL-Verhältnissen verlief bei den Mörteln, die in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung lagerten, die Entwicklung des E-Moduls sehr ähnlich. Dieser nahm in den ersten Monaten der Lagerung zu, um seitdem auf einem mehr oder weniger konstanten Niveau von etwa 37.000 N/mm² zu verharren. Anders verlief die E-Modul-Entwicklung bei den Mörteln, die in Na_2SO_4 -Lösung lagerten. Zwar stieg zunächst der E-Modul für alle HS/KL-Verhältnisse kurzzeitig über ca. 8 Wochen an. Mit abnehmendem Hüttensandgehalt des Zements nahm der E-Modul danach aber in Korrelation mit der steigenden Dehnung signifikant ab, was in Einklang mit Literaturangaben steht [8]. Bei den Mörteln mit einem HS/KL-Verhältnis von 75/25 ist nur in der Anfangsphase der Lagerung (1 Jahr) ein Abfall des E-Moduls zu beobachten, der jedoch nicht mit einer Dehnung korreliert. Nach dieser Anfangsphase bleibt der E-Modul dann in den meisten Fällen nahezu konstant bei etwa 26.000 N/mm².

Die Bilder 12 bis 15 zeigen den zeitlichen Verlauf des E-Moduls bei einer Lagerungstemperatur von 20 °C. Auffällig ist beispielsweise der Verlauf für den Mörtel mit Hüttensand HSD 239 und einem HS/KL-Verhältnis von 75/25 (Bild 13). Während die Dehnungen nach rd. 10 Jahren Lagerungsdauer erkennbar und dann stetig steigend zunehmen (Bild 2), zeigte sich beim E-Modul erst nach rd. 12 Jahren ein Abfall, der sich dann jedoch trotz weiterer Dehnung wieder verliert. Hier wirken also offensichtlich mehrere Effekte auf das Mörtelgefüge ein, eine einfache Beziehung zwischen Sulfatangriff, Phasenumbildungen, Dehnung und E-Modul scheint es

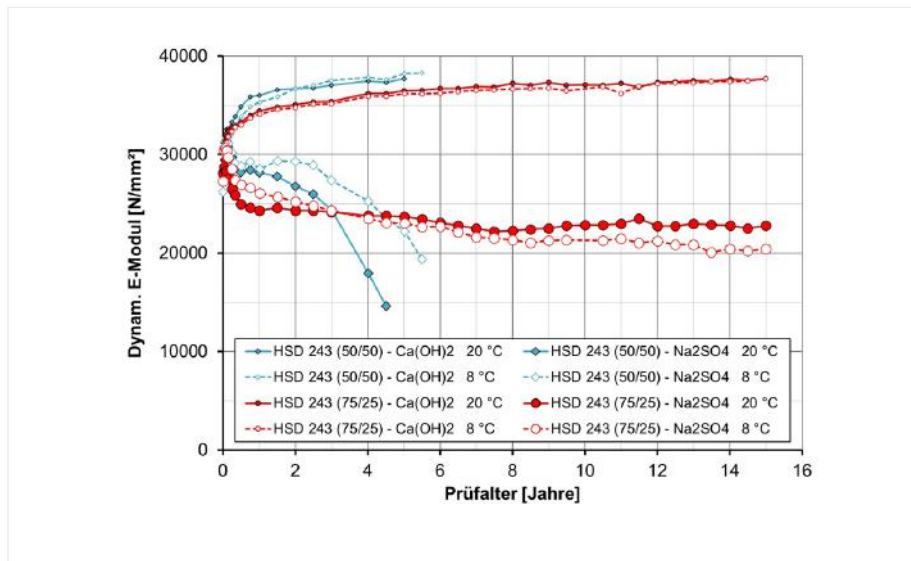


Bild 16: Dynamischer E-Modul bei 8 °C und bei 20 °C für Mörtel mit Hüttensand HSD 243

daher nicht zu geben. Insgesamt lassen es die Kurvenverläufe fragwürdig erscheinen, den Abfall des dynamischen E-Moduls als quantifizierbaren Bewertungsmaßstab für den Sulfatwiderstand eines Zements heranzuziehen.

In Bild 16 ist der Verlauf des E-Moduls für Mörtel mit Hüttensand HSD 243 sowohl für 20 °C als auch für 8 °C Lagerungstemperatur dargestellt. Während die Verläufe bei der Lagerung in Ca(OH)_2 -Lösung für die beiden Temperaturen und für beide HS/KL-Verhältnisse nahezu identisch sind, differenziert sich das Verhalten bei der Lagerung in Na_2SO_4 -Lösung. Während bei dem Mörtel mit einem HS/KL-Verhältnis von 50/50 die niedrigere Temperatur zu einem deutlich höheren E-Modul führte, ist bei einem HS/KL-Verhältnis von 75/25 nur ein geringer Temperatureinfluss erkennbar.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die über viele Jahre gesammelten Messergebnisse erwartungsgemäß bestätigen, dass

Hochofenzemente CEM III/B einen hohen Sulfatwiderstand aufweisen und sie daher völlig zu Recht normativ als „SR“-Zemente gelten. Hierbei spielt der Al_2O_3 -Gehalt des Hüttensands keine Rolle. Etwas anders sieht es für Hochofenzemente CEM III/A mit 50 M.-% Hüttensand aus. Zum einen zeigen die Mörtel mit diesen Zementen nach einigen Jahren signifikante Dehnungen und zum anderen treten diese Dehnungen deutlich früher auf bei den Mörteln mit den beiden Hüttensanden höherer Basizität. Aus den Zulassungsuntersuchungen des DIBt an Hochofenzementen CEM III/A-SR mit konventionellen europäischen Hüttensanden ist bekannt, dass sich eine höhere Hüttensandfeinheit und eine höhere Klinkerreaktivität positiv auf den Sulfatwiderstand auswirken. Es könnte also durchaus sein, dass auch der negative Einfluss höherer Al_2O_3 -Gehalte durch entsprechende Maßnahmen kompensiert werden kann. Hinsichtlich der Hüttensandfeinheit war dies in der Literatur für Hochofenzemente mit weniger als 65 M.-% Hüttensand

eher verneint worden [4], was aber durch die erwähnten Zulassungsprüfungen als widerlegt gelten kann.

Weitere Langzeitversuche zum Sulfatwiderstand werden im Zementlabor unter Verwendung des Sulfathüttenzements Slagstar® [11] durchgeführt. 2004 konnte im FEhS-Institut noch keine zuverlässige quantitative Röntgenbeugungsanalyse nach Rietveld erfolgen. Die mikroskopische Bestimmung ergab seinerzeit einen Hüttensandgehalt von 77 M.-%, einen Sulfatträgergehalt von 18 M.-% und einen Klinkergehalt von 4 M.-%.

Die seit der ersten deutschen Zulassung im Jahr 1944 [12] bis in die 1970er-Jahre hergestellten Sulfathüttenzemente gelten naturgemäß als Zemente mit hohem Sulfatwiderstand. Für diese hüttensanddominierten Zemente waren gerade Al_2O_3 -reiche (> 14–15 M.-%) Hüttensande besonders geeignet [13]. Die Untersuchungen an Slagstar® resultieren aus einer vorübergehend erhofften Renaissance dieser Zementart, die in Deutschland bereits 1953 in DIN 4210 und europäisch 2010 in DIN EN 15743 genormt wurde.

Ergänzend zu den Untersuchungen, wie sie vorstehend für die Zemente mit unterschiedlichen HS/KL-Verhältnissen dargestellt sind ($w/z = 0,5$, Referenzlagerung in Ca(OH)_2 -Lösung), wurden die Mörtelflachprismen mit Slagstar® zusätzlich gemäß des Wittekind-Verfahrens hergestellt und gelagert ($w/z = 0,6$, Referenzlagerung in Wasser). Die Lagerung in 4,4%-iger Na_2SO_4 -Lösung war in beiden Fällen gleich. Die Testreihen be-

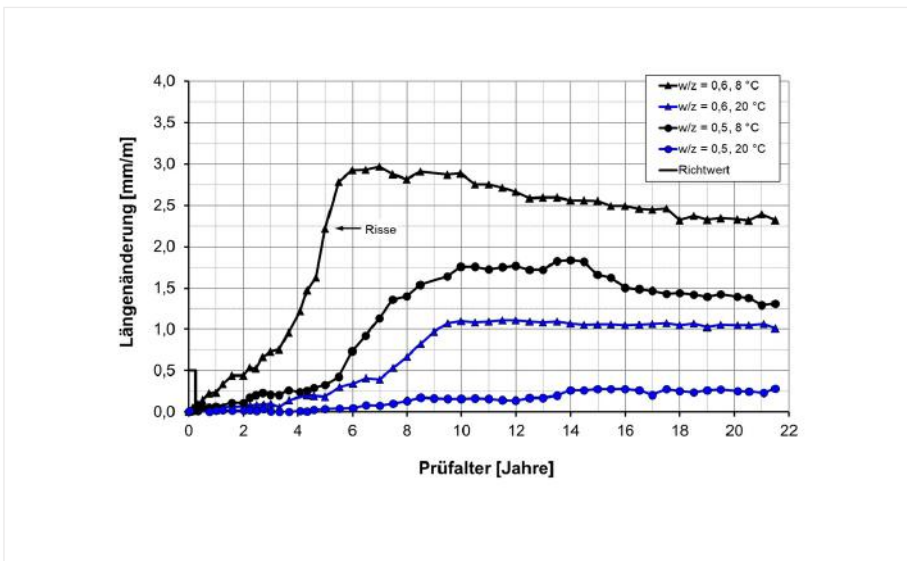


Bild 17: Dehnungen bei 8 °C und bei 20 °C für Mörtel mit Slagstar® (Wittekind-Verfahren: w/z = 0,6 und Referenzlagerung in Wasser; SVA-Verfahren: w/z = 0,5 und Referenzlagerung in gesättigter Ca(OH)₂-Lösung)

gannen im Jahr 2004, dauern also bereits 22 Jahre an. Die Messungen erfolgen halbjährlich.

Bild 17 zeigt für beide Prüftemperaturen die Dehnungsverläufe bei der Lagerung nach dem Wittekind- und nach dem SVA-Verfahren.

Unabhängig von den Rahmenbedingungen (w/z-Wert, Temperatur, Vorlagerungsmedium) erfüllten die Mörtel mit dem Sulfathüttenzement die Anforderung einer maximalen Dehnung von 0,5 mm/m nach 91 Tagen völlig problemlos. Bei der 20-°C-Standardlagerung

nach dem SVA-Verfahren ist bis heute keine nennenswerte Dehnung messbar. Bei 8 °C stieg die Dehnung zwischen 6 und 10 Jahren zwar deutlich an, nimmt aber mittlerweile wieder ab und hatte mit maximal 1,8 mm/m keinen wirklich hohen Wert erreicht. Erwartungsgemäß sind die Dehnungen mit höherem w/z-Wert und damit poröserem Gefüge beim Wittekind-Verfahren für beide Temperaturen höher. Bei 20 °C ist eine deutliche Zunahme der Dehnung zwischen 7 und 10 Jahren erkennbar, die seitdem jedoch konstant bleibt. Schäden sind an

den Flachprismen nicht erkennbar. Bei 8 °C erfolgte ein deutlicher Dehnungsanstieg bereits zwischen 2 und 7 Jahren. Seitdem nimmt die Dehnung wieder stetig ab. Erste Risse traten nach einer Lagerungsdauer von 5 Jahren auf. Jedoch blieb die Mörtelstruktur bis heute intakt (Bild 18). Bei Lagerung nach dem SVA-Verfahren ist bis heute keinerlei Veränderung an den Mörtelprismen erkennbar (Bild 19).

Ob die Ursache der im Einzelfall erhöhten Dehnung bei 8 °C-Lagerung in einer Thaumasitbildung liegt, ob die hohe Sulfatkonzentration über die lange Zeit hinweg zu einer sekundären Gipsbildung führte oder ob tatsächlich sekundärer Ettringit gebildet wurde, könnten Röntgenbeugungsanalysen zeigen. Bisher wurde auf diese Analytik verzichtet, um weiterhin Messungen an drei intakten Prüfkörpern vornehmen zu können.



Bild 18: Mörtelprüfkörper mit Slagstar® (w/z = 0,6) nach 20 Jahren Lagerung bei 8 °C



Bild 19: -Mörtelprüfkörper mit Slagstar® (w/z = 0,5) nach 20 Jahren Lagerung bei 20 °C

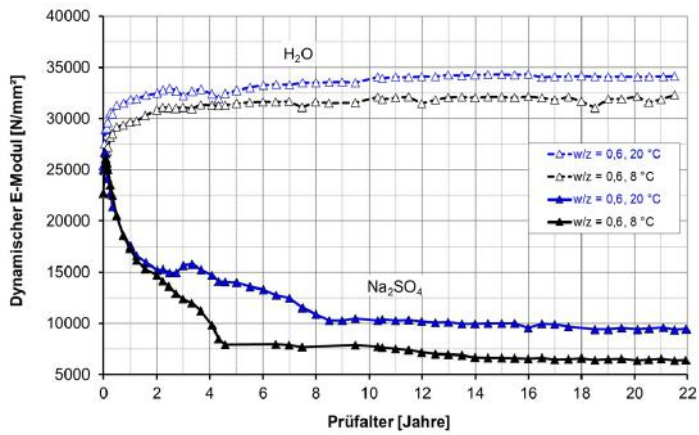


Bild 20: Dynamischer E-Modul bei 8 °C und bei 20 °C für Mörtel mit Slagstar® (Wittekind-Verfahren: w/z = 0,6)

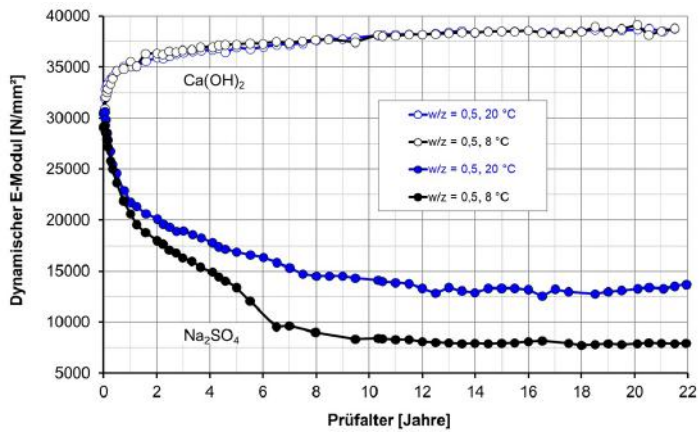


Bild 21: Dynamischer E-Modul bei 8 °C und bei 20 °C für Mörtel mit Slagstar® (SVA-Verfahren: w/z = 0,5)

Auch an den Mörtelprüfkörpern mit Slagstar® wurde der dynamische E-Modul ermittelt, Bilder 20 und 21. Hinsichtlich des zunächst deutlich, dann nur noch gering zunehmenden E-Moduls bei den Referenzlagerungen in Wasser und Ca(OH)₂-Lösung sind kaum Unterschiede im Hinblick auf die Lagerungstemperaturen erkennbar. Die Kurvenverläufe entsprechen denen, die für die hüttensandhaltigen Zemente beschrieben wurden (Bilder 12 bis 15). Die absoluten E-Modul-Werte sind allerdings etwas niedriger.

Bei den in Na₂SO₄-Lösung gelagerten Prüfkörpern ist trotz gerade zu Beginn der Lagerung kaum messbarer Dehnungen ein signifikanter E-Modul-Abfall bis auf sehr geringe Werte festzustellen. Auch die am Sulfathüttenzement erhobenen Daten zeigen demnach, wie problematisch die Bewertung des Sulfatwiderstands auf Basis des dynamischen E-Moduls ist.

Die Ergebnisse belegen am Beispiel von Slagstar® erneut den bekannt hohen Sulfatwiderstand von Sulfathüttenzement. Auch wenn

eine Renaissance dieses Zements aus verschiedenen Gründen ausgeblieben ist, so ist doch immer wieder ein Bedarf festzustellen, insbesondere wenn es um die Instandsetzung von Bauwerken geht, die einst mit Sulfathüttenzementbeton hergestellt worden waren. Dazu zählen u. a. Wasserbauwerke, aber auch Hochbauten, wie die in Bild 22 gezeigte Kreissparkasse Saarbrücken.



Bild 22: Mit Sulfathüttenzement „Halit“ der Halberger Hütte gebaute Kreissparkasse Saarbrücken

WIDERSTAND GEGEN MEERWASSERANGRIFF

2016 wurde das FEhS-Institut gebeten, für das von den Universitäten Bremen und Waikato (Neuseeland) durchgeführte DFG-Forschungsvorhaben „INTERCOAST“ Betonprüfkörper bereitzustellen. Das Projekt hatte zum Ziel zu überprüfen, ob sich künstliche Küstenbefestigungsstrukturen aus Beton, dem hierfür mit rd. 70 % wichtigsten

Baustoff, nachteilig auf die Artenvielfalt und Populationsdichte der Meeresflora, insbesondere auf Algen, auswirken können. Die Motivation der Arbeiten bestand aus dem erwarteten klimaveränderungsbedingten Anstieg des Meeresspiegels und den daher weltweit erforderlichen erheblichen zusätzlichen Küstenschutzmaßnahmen. Über die Ergebnisse des Projekts wurde z. B. in [14, 15, 16] berichtet.

In zwei Kampagnen A und B wurden im FEhS-Institut 2016 und 2017 Betonwürfel $150 \times 150 \times 150 \text{ mm}^3$ hergestellt, die durch Mitarbeitende der Universität Bremen an verschiedenen Standorten (Jade-Weser-Port Wilhelmshaven, Helgoland, Motiti Island, Tauranga Harbour) im Meerwasser ausgelagert wurden. Die Betone variierten hinsichtlich der verwendeten Zemente und Gesteinskörnungen und erfüllten die Anforderungen für die Expositionsklasse XF 2 (Tabelle 3). Eisensilikat ist kristalline Kupferschlacke (CUS), MagnaDense® ist ein Eisenerz (Magnetit) und EOS ist kristalline Elektroenschlacke. Diese Gesteinskörnungen wurden gewählt, um die Rohdichte des Betons und damit seinen Widerstand gegen Wellenschlag zu erhöhen.

Nach Abschluss der Arbeiten zum Pflanzenwachstum übernahm das FEhS-Institut 2019 die Betreuung der Betonprüfkörper im Jade-Weser-Port (Bild 23). Die Probekörper lagern seit April 2017 in drei Stahlkäfigen unter Wasser im Hafenbecken (Bild 24). Da die Käfige an einem schwimmenden Ponton befestigt sind, können die Probekörper unabhängig vom Tidenhub nicht trockenfallen. Dies bedeutet, dass auch in sehr kalten Win-

Tabelle 3: Betonrezepturen für die Auslagerungen im Seewasser

Nr.	Zementart	Menge	Wasser	w/z	Gesteinskörnung						
		kg/m ³	kg/m ³	-	Art	kg/m ³	Art	kg/m ³	Art	kg/m ³	
M 1	CEM I 42,5 R	320	160	0,5	Sand 0-2 mm	667	Kies 2-8 mm	95	MagnaDense® 20s	2.122	
M 2	CEM III/A 42,5 N					664		95		2.112	
M 3	CEM III/B 42,5 N-LH/SR/NA					662		95		2.107	
M 4	CEM III/B 42,5 N-LH/SR/NA				Eisensilikat 0-5 mm	1.361	Eisensilikat 5-22 mm	1.358		-	-
M 5	CEM III/B 42,5 N-LH/SR/NA				Sand 0-2 mm	284	EOS 0-2 mm	2.193		-	-

tern keine Frostbeanspruchung auftreten kann. Im Abstand von 1 bis 2 Jahren werden die Probekörper begutachtet. Hierzu wird der in aller Regel starke Bewuchs der Probekörper mit Algen, Muscheln und Seepocken entfernt (Bild 25). Im Anschluss werden die Probekörpermasse und der dynamische E-Modul mittels Ultraschalllaufzeitmessung bestimmt. Die Ergebnisse werden als Relativwerte bezogen auf die Erstmessung im Jahr 2019.

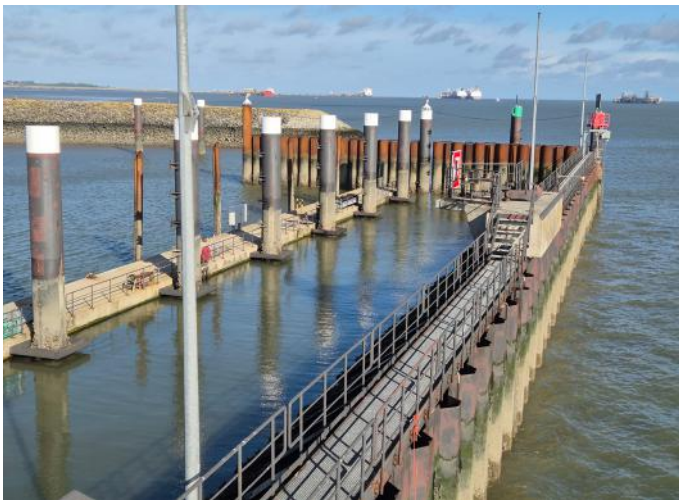


Bild 23: Auslagerungsstelle im Schlepperhafen des Jade-Weser-Ports Wilhelmshaven

die an den jeweiligen Prüftagen bestimmte Meerwassertemperatur im Hafenbecken dargestellt. Der relative dynamische E-Modul der Betone mit den beiden Hochofenzementen CEM III/A und CEM III/B stieg während der letzten 6 Jahre kontinuierlich an. An den Würfeln wurden bei der visuellen Begutachtung keine Abplatzungen oder Risse festgestellt. Dies war auch für den Beton mit Portlandzement während der ersten 3 Jahre Auslagerungszeit der Fall. Jedoch nahm



Bild 24: Lagerung der Probekörper in Edelstahlkäfigen im Wasser des Hafenbeckens



Bild 25: Flora und Fauna an und auf den Probekörpern im Jahr 2024

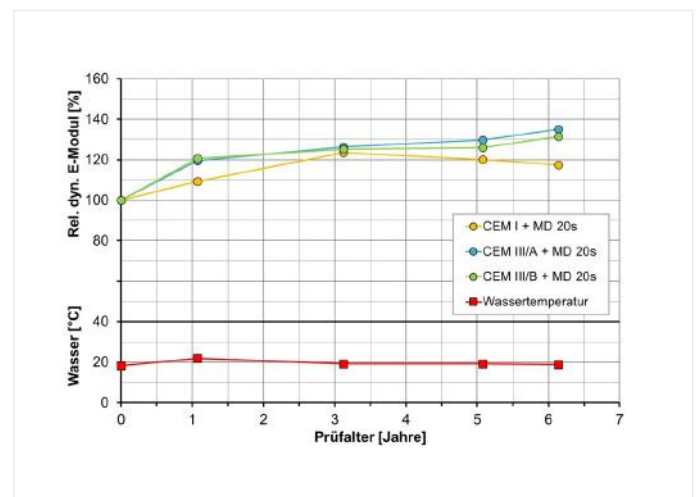


Bild 26: Relativer dynamischer E-Modul der Betone mit verschiedenen Zementen und MagnaDense® als Gesteinskörnung

Der zeitliche Verlauf des relativen dynamischen E-Moduls ist in Bild 26 in Abhängigkeit von der Zementart dargestellt. Alle drei Betone waren mit MagnaDense® 20s (MD 20s) als Gesteinskörnung hergestellt worden. Zusätzlich ist unten in der Grafik

bei ihm während dieser Zeit der relative dynamische E-Modul kontinuierlich leicht ab. Gleichzeitig wurden erste Abplatzungen insbesondere an den Ecken der Betonwürfel festgestellt, die nicht auf einen Lagerungsschaden zurückzuführen sind (Bild 27).



Bild 27: Eckenabplatzungen am Beton mit Portlandzement und MagnaDense® 20s

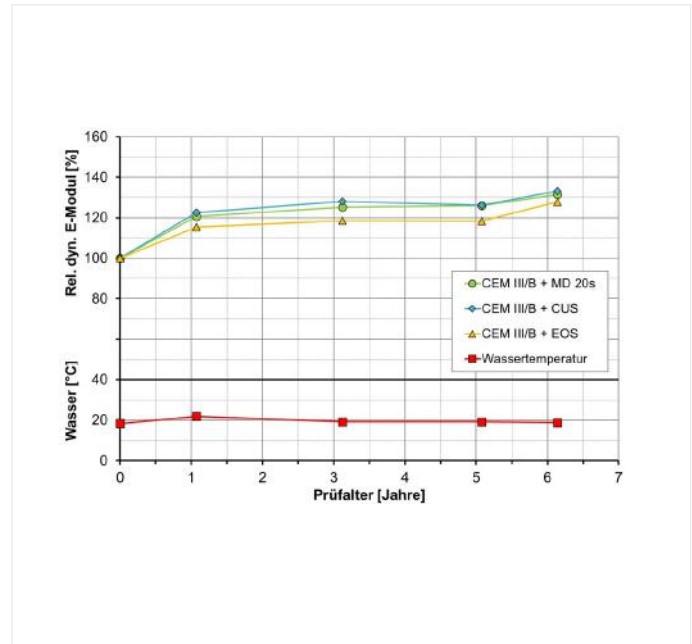


Bild 28: Relativer dynamischer E-Modul der Betone mit Hochofenzement CEM III/B und verschiedenen industriellen Gesteinskörnungen



Bild 29: Intakter Probekörper des Betons mit Hochofenzement CEM III/B und EOS

Bild 28 zeigt den zeitlichen Verlauf des relativen dynamischen E-Moduls der Betone mit dem Hochofenzement CEM III/B und verschiedenen Gesteinskörnungen. Auch in diesem Bild ist unten die während der Untersuchungen bestimmte Meerwassertemperatur im Hafenbecken dargestellt. Unabhängig von der verwendeten Gesteinskörnung wurde an allen

Betonen mit CEM III/B eine kontinuierliche Zunahme des relativen dynamischen E-Moduls festgestellt. Alle Probekörper wiesen lediglich typische Bewuchsspuren durch Muscheln und Seepocken auf. Sichtbare Gefügeschäden, Abplatzungen oder Risse, wurden auch nach 8-jähriger Auslagerung nicht festgestellt, wie beispielhaft Bild 29 für die Probekörper des Betons mit CEM III/B und EOS als industrieller Gesteinskörnung zeigt.

Dass Beton mit Hochofenzement einen hohen Widerstand gegen Meerwasserangriff aufweist, ist seit Jahrzehnten bekannt und in vielen Auslagerungsuntersuchungen, die z. T. über Jahrzehnte andauerten, bestätigt worden [17, 18, 19, 20, 21, 22]. Auch die während der bisher 8-jährigen Auslagerung erzielten Ergebnisse bestätigen diese Erfahrung. Allerdings ist die Wahl der Zementart nicht allein ausschlaggebend für einen hohen Meerwasserwiderstand des Betons, vielmehr kommen der Betonrezeptur (Zementgehalt, w/z-Wert), der Betonverarbeitung (Verdichtung) sowie den Rahmenbedingungen (z. B. Zeitpunkt des ersten Meerwasserkontakts) ebenfalls entscheidende Bedeutung zu. Daher wurde bereits 1959 nach Besichtigung zahlreicher Meerwasserbauwerke festgestellt, dass „nicht die Art des Zementes, sondern die Güte des Betons über seine Widerstandsfähigkeit im Seewasser entscheidet“ [17]. Der Zementart wird

besonders dann Bedeutung zugewiesen, wenn der Zementgehalt im Beton sehr niedrig ist [20].

Die Ergebnisse zeigen, dass industrielle Gesteinskörnungen wie EOS oder CUS für Beton in Meerwasserexposition geeignet sind. Menge und Vielfalt des Bewuchses sowie der Tierwelt lassen dabei keine negativen Auswirkungen auf die Umwelt erkennen und bestätigen somit die in dem „INTERCOAST“-Projekt hierzu getroffenen Aussagen [14, 15].

WEITERE LANGZEITVERSUCHE

Neben den Versuchen zum Widerstand von Mörtel und Beton gegen den Angriff sulfathaltiger Wässer oder von Meerwasser betreut das Zementlabor noch weitere Langzeitversuche. Deren Ergebnisse werden detailliert in einer der nächsten Veröffentlichungen des „Report“ vorgestellt werden.

Beim ersten Projekt handelt es sich um Tests an Mörteln $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$, die im Rahmen des gemeinsam mit dem VDZ verfolgten IGF-Forschungsvorhabens 13332 hergestellt wurden [23]. Die Zemente enthielten unterschiedliche Gehalte an Hüttensand, Kalkstein und Klinker und das Projekt stand im Zusammenhang mit der Einführung der damals neuen

Portlandkompositzemente CEM II/B-M (S-LL). Die Mörtel wurden 2003 (!) sowohl in Wasser mit kalklösender Kohlensäure ($100 \text{ mg CO}_2/\text{l}$) als auch mit Ammoniumchloridlösung ($100 \text{ mg NH}_4^+/\text{l}$) eingelagert. Die Bilder 30 bis 33 zeigen die Prüfkörper mit einem Portlandkalksteinzement mit 35 M.-% Kalkstein bzw. einem Portlandhüttenzement mit 35 M.-% Hüttensand nach 21 Jahren Lagerung im Wasser mit kalklösender Kohlensäure. Für Rezeptur B2 waren ein w/z-Wert von 0,45 und ein Zementgehalt von 320 kg/m^3 , für Rezeptur B3 ein w/z-Wert von 0,70 und ein Zementgehalt von 300 kg/m^3 eingestellt worden. Die Bilder belegen den erhöhten Widerstand der Mörtel mit Portlandhüttenzement gegen kalklösende Kohlensäure, der grundsätzlich schon lange bekannt ist [24].

Beim zweiten Projekt handelt es sich um Auslagerungsversuche von Betonen mit verschiedenen industriellen Gesteinskörnungen, die im Rahmen des IGF-Forschungsvorhabens 21567 hergestellt worden waren [25]. Hierbei wird insbesondere untersucht, ob die Raumbeständigkeit der Betone gewährleistet ist und ob die Ergebnisse, die seit 2021 unter Realbedingungen ermittelt werden, mit denen des im Rahmen des Projektes weiterentwickelten Schnell-



Bild 30: Mörtelprüfkörper B2 mit Portlandkalksteinzement nach 21 Jahren Lagerung in Wasser mit kalklösender Kohlensäure ($w/z = 0,45$, $z = 320 \text{ kg/m}^3$)



Bild 31: Mörtelprüfkörper B3 mit Portlandkalksteinzement nach 21 Jahren Lagerung in Wasser mit kalklösender Kohlensäure ($w/z = 0,70$, $z = 300 \text{ kg/m}^3$)



Bild 32: Mörtelprüfkörper B2 mit Portlandhüttenzement nach 21 Jahren Lagerung in Wasser mit kalklösender Kohlensäure ($w/z = 0,45$, $z = 320 \text{ kg/m}^3$)



Bild 33: Mörtelprüfkörper B3 mit Portlandhüttenzement nach 21 Jahren Lagerung in Wasser mit kalklösender Kohlensäure ($w/z = 0,70$, $z = 300 \text{ kg/m}^3$)

prüfverfahrens korrelieren. Bild 34 zeigt beispielhaft einen Betonbalken $100 \times 100 \times 500 \text{ mm}^3$, der mit der Elektroofenschlacke EOS-2 hergestellt wurde, und der nach knapp 4 Jahren (1.392 Tage) Auslagerung im Freien unter Dach keine dehnungs- oder rissbedingten Schäden aufweist.



Bild 34: Intakter Betonprüfkörper mit Elektroofenschlacke EOS-2 als Gesteinskörnung nach 1.392 Tagen Auslagerung im Freien unter Dach

AUSBLICK

Die vorgestellten Ergebnisse der langjährigen Dauerhaftigkeitsuntersuchungen an Mörteln und Betonen mit hütten sandhaltigen Zementen belegen erneut die positive Wirkung von Hütten sand auf die Ausbildung eines hohen physikalischen und chemischen Widerstands des Zementsteingefüges gegen verschiedene chemische Angriffe. Es ist geplant, die Messungen so lange wie möglich fortzuführen. Gefüge- und Phasenuntersuchungen sollen Hinweise auf die eingetretenen Veränderungen geben.

Es wird künftig zu zeigen sein, ob die positive Wirkung hütten sandreicher Zemente auch von den im Zuge der Stahlerzeugungstransformation zu erwartenden neuen Schlacken bewirkt werden kann. Dies ist zwar für den Fall zu erwarten, dass diese Schlacken analog zum Hütten sand in ein weitgehend glasiges Material überführt werden können und latent hydraulisch reagieren, muss jedoch noch verifiziert werden. Mit einem ersten derartigen Projekt, das sich der Eigenschaft Sulfatwiderstand widmet, wurde bereits 2025 im FEhS-Institut begonnen [26]. <<<

LITERATUR

- [1] Passow, H.: Hochofenzement und Portlandzement in Meerwasser und salzhaltigen Wässern. Berlin, 1915
- [2] Gary, M.: Versuche über das Verhalten von Mörtel und Beton im Moor. Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Eisenbeton Nr. 49, Berlin, 1922
- [3] Grün, R.; Beckmann, H.: Untersuchungen über das Verhalten von erhärtetem Hochofenzement gegen Sulfatlösungen und salzarmes Wasser. *Angewandte Chemie* 45 (1932), 739–743
- [4] Locher, F. W.: Zur Frage des Sulfatwiderstands von Hüttenzementen. *Zement-Kalk-Gips* 19 (1966) 9, 395–401
- [5] Locher, F. W.: Sulfatwiderstand von Zement und seine Prüfung. *ZKG International* 51 (1988) 7, 388–398
- [6] Verein Deutscher Zementwerke: Einfluss der Hüttensandqualität auf den Sulfatwiderstand hüttensandhaltiger Betone und Mörtel. IGF-Forschungsvorhaben 14768 N, 01.05.2006–30.04.2008
- [7] Ehrenberg, A.: The steel production transformation process in Europe: New slag types will substitute granulated blast furnace slag. *ZKG Cement Lime Gypsum* 76 (2023) 6, 86–96
- [8] Wittekind, W.: Sulfatbeständige Zemente und ihre Prüfung. *Zement-Kalk-Gips* 13 (1960) 12, 565–572
- [9] DIN-Fachbericht CEN/TR 15697:2008-10 Zement – Prüfung der Leistungsfähigkeit hinsichtlich des Sulfatwiderstands – Bericht zum Stand der Technik
- [10] FEhS-Institut; ibac der RWTH Aachen: Entwicklung eines Performanceprüfverfahrens zur Bestimmung des Sulfatwiderstands von Beton nach DIN EN 206-1 / DIN 1045-2. IGF-Forschungsvorhaben 19251 N, 01.11.2016–31.12.2019
- [11] Novak, R.; Schneider, W.; Lang, E.: Neue Erkenntnisse zum Sulfathüttenzement Slagstar. *ZKG International* 58 (2005) 12, 70–78
- [12] Reichsarbeitsministerium: Allgemeine baupolizeiliche Zulassung für die Firma OMZ Vereinigte Ost- und Mitteldeutsche Zement A.G., Werk Adler Rüdersdorf, betreffend Gipsschlackenzement. Berlin, 25.02.1944
- [13] Kühl, H.; Schleicher, E.: Gipsschlackenzement. Leipzig, 1952
- [14] Becker, L. R.; Ehrenberg, A.; Felddrappe, V.; Kröncke, I.; Bischof, K.: The role of artificial material for benthic communities – Establishing different concrete materials as hard bottom environments. *Marine Environmental Research* 161 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2020.105081>
- [15] Becker, L. R.; Kröncke, I.; Ehrenberg, A.; Felddrappe, V.; Bischof, K.: Benthic community establishment on different concrete mixtures introduced to a German deep-water port. *Helgoland Marine Research* 75 (2021). <https://doi.org/10.1186/s10152-021-00550-3>
- [16] Becker, L. R.: The ecology of natural and artificial hard substrata in marine coastal environments: substrate characteristics as facilitator of settlement and community stability. Dissertation Universität Bremen, 2021
- [17] Passow, H.: Hochofenzement. 2. Auflage, Berlin, 1913
- [18] Eckhardt, A.; Kronsbein, W.: Versuche über das Verhalten von Beton und Zement im Seewasser. Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton, Heft 102, 1950
- [19] Seidel, K.: Über das Verhalten von Beton in chemisch angreifenden Wässern: Zusammenfassender Bericht. Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton, Heft 134, 1959
- [20] Smolczyk, H.-G.: Some observations and new aspects concerning sea-water action on concrete in the tidal zone. *Estrait du Bulletin Rilem* Nr. 32, September 1966, 299–304
- [21] Schröder, H. T.; Hallauer, O.; Scholz, W.: Beständigkeit verschiedener Betonarten im Meerwasser und in sulfathaltigem Wasser. Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton, Heft 252, 1975
- [22] Hallauer, O.: Beständigkeit verschiedener Betonarten im Meerwasser und in sulfathaltigem Wasser. Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton, Heft 523, 2003
- [23] FEhS-Institut; Verein Deutscher Zementwerke: Dauerhaftigkeit von Betonen unter Verwendung von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen. IGF-Forschungsvorhaben Nr. 13332, 01.06.2002–31.05.2004
- [24] Efes, Y.; Lühr, H.-P.: Beurteilung des Kohlensäure-Angriffs auf Mörtel aus Zementen mit verschiedenem Klinker-Hüttensand-Verhältnis. *TIZ-Fachberichte* 104 (1980) 3, 153–167
- [25] FEhS-Institut: Eignung metallurgischer Schlacken für die Verwendung als Gesteinskörnung in Beton: IGF-Forschungsvorhaben Nr. 21567, 01.12.2020–31.05.2023
- [26] FEhS-Institut: Sicherstellung des Sulfatwiderstands von Beton mit Zementen mit granulierten DRI-Schlacken (Hüttensand 2.0). IGF-Forschungsvorhaben Nr. 01IF23647N, 01.07.2025–31.12.2027

ERZEUGUNG UND NUTZUNG VON EISENHÜTTENSCHLACKEN IN DEUTSCHLAND IM JAHR 2024

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

Eisenhüttenschlacken (Hochofen- und Stahlwerksschlacken) sind seit weit über 100 Jahren als Baustoffe und Düngemittel im Markt etabliert und ein Beispiel für erfolgreiche in der Praxis funktionierende Kreislaufwirtschaft. Die Daten zur Erzeugung und Nutzung im Jahr 2024 in Deutschland werden in den Tabellen 1 (Hochofenschlacke) und 2 (Stahlwerksschlacke) angegeben. Zum Vergleich sind jeweils auch die Daten des Vorjahres aufgeführt.

Nach einer Stahlproduktion in Deutschland im Jahr 2023 von 35,4 Mio. t ist dieser Wert 2024 wieder leicht angestiegen auf 37,3 Mio. t; eine Produktion von über 40 Mio. t wurde allerdings zuletzt 2021 erreicht. Entsprechend verharret auch die Erzeugung von Schlackenprodukten auf niedrigem Niveau: 2024 wurden insgesamt 11,8 Mio. t Hochofen- und Stahlwerksschlacken erzeugt (2023: 11,4 Mio. t).

Erzeugung	2024	2023
Schlacke aus Stahlroheisenerzeugung	7,01	6,92
Schlacke aus sonstiger Roheisenerzeugung	0,08	0,08
Summe Erzeugung	7,09	7,00
davon: HS 6,27 HOS 0,82		
Lagerabbau	0,82	0,77
Summe	7,91	7,77

Nutzung	2024	2023
HOS (Gesteins- körnungen)	0,15	0,18
HOS (Baustoff- gemische)	0,23	0,31
HS zur Zement- herstellung	7,14	7,13
HS für andere Einsatzgebiete	0,09	0,08
Eigenverbrauch der Werke	0,30	0,07
Summe	7,91	7,77

Tabelle 1: Erzeugung und Nutzung von Hochofenschlacke 2024/2023 (jeweils in Mio. t; HOS, Hochofenstückschlacke; HS, Hüttensand)

Erzeugung	2024	2023
Schlacke aus Oxygenstahlerzeugung	2,76	2,68
Schlacke aus Elektrostahlerzeugung	1,45	1,24
Schlacke aus Sonderverfahren	0,46	0,49
Summe	4,67	4,41

Nutzung	2024	2023
Metallurgische Kreislaufführung	0,52	0,46
Düngemittel	0,42	0,46
Baustoffe (Straßenbau, Erdbau, Wasserbau etc.)	2,13	2,03
Sonstiges	0,30	0,30
Summe Verwendung	3,37	3,25
Deponie	0,96	0,45
Zwischenlager	0,34	0,71
Summe	4,67	4,41

Tabelle 2: Erzeugung und Nutzung von Stahlwerksschlacke 2024/2023 (jeweils in Mio. t)

Zusätzlich wurden per Saldo 0,5 Mio. t Lagerbestände abgebaut, sodass insgesamt 11,3 Mio. t Eisenhüttenschlacke vermarktet werden konnten.

Bei differenzierter Betrachtung der Stoffströme findet man bei der Gesamterzeugung von Hochofenschlacke einen Anteil des Hüttensands, der granulierten Hochofenschlacke, von weiterhin fast 90 %. Dabei wurden fast 99 % des Hüttensands für die Zementherstellung verwendet. Aufgrund der kontinuierlich hohen Nachfrage wurden auch bestehende Zwischenlager abgebaut. Dies verdeutlicht den Stellenwert der hüttensandhaltigen CEM-II/S- und CEM-III-Zemente für die Zement-, aber auch für die Stahlindustrie. Diese Zemente leisten somit weiterhin einen bedeutenden Beitrag zur CO₂-Einsparung bei der Zementherstellung.

Die Hochofenstückschlacke wird in erster Linie zu Baustoffgemischen für Frostschutzschichten und Schottertragschichten verarbeitet, aber auch zu Gesteinskörnungen für Asphalt und Beton (2024 ca. 0,2 Mio. t).

Die Produktion von Stahlwerksschlacke lag im Jahr 2024 bei 4,7 Mio. t (Vorjahr 4,4 Mio. t), davon fast zwei Drittel aus dem Konverterverfahren. Die Nutzung der Produkte aus Stahlwerksschlacken ist 2024 im Vergleich zum Vorjahr minimal angestiegen (3,4 Mio. t nach 3,3 Mio. t im Jahr 2023), sicher ist das auch eine Frage der Baukonjunktur. Weiterhin ist der Baustoffmarkt mit 2,1 Mio. t (Vorjahr 2,0 Mio. t) das mengenmäßig mit Abstand bedeutendste Ab-

satzsegment. Die Verwendung für „Sonstiges“ (0,3 Mio. t) umfasst Maßnahmen ohne formale Güteüberwachung, z. B. den Einsatz als Deponiebaustoff. Letztlich wurden 0,4 Mio. t Konverterkalk als hochwertiges Düngemittel in der Landwirtschaft eingesetzt. Rund 0,5 Mio. t Stahlwerksschlacke wurden ressourcenschonend im Wege der anlageinternen Kreislaufführung als Kalk- und Eisenträger genutzt.

Insgesamt wurden in Deutschland im Jahr 2024 11,3 Mio. t Eisenhüttenschlacken als Baustoffe und Düngemittel eingesetzt. Bei einer Gesamtproduktion von 11,8 Mio. t entspricht dies weiter einer beispielhaft hohen Nutzungsquote von 96 %. <<<

ENTWICKLUNG VON ABKÜHLVERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MINERALISCHEN STRAHLMITTELN AUS SAUREN SCHLACKEN

Dipl.-Geogr. Martin Leson
(FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.)

Hintergrund

EINLEITUNG

Strahlmittel sind Betriebsmittel der Strahltechnik und werden für eine Vielzahl von Anwendungen eingesetzt, insbesondere zur Reinigung, Entrostung und Entschichtung metallischer Oberflächen. Ein wesentliches Anwendungsfeld ist die Vorbereitung von Stahloberflächen vor dem Auftragen von Beschichtungen, die den Stahl vor korrosiven Medien wie Feuchtigkeit und Salzen schützen [1, 2, 3]. Bereits kleine Fehlstellen in der Beschichtung können zu lokalem Korrosionsangriff führen, der sich im Betrieb rasch auf größere Bauteilbereiche ausdehnen kann. Vor dem Auftrag neuer Schutzschichten muss daher die vorhandene Beschichtung entfernt und die Oberfläche durch geeignete Strahlverfahren vorbehandelt werden, wobei in der Praxis oftmals nichtmetallische, also mineralische Strahlmittel zum Einsatz kommen.

Das früher häufig verwendete Strahlen mit natürlichem Quarzsand ist in Deutschland aufgrund des hohen Gehalts an freier kristalliner Kieselsäure und der damit verbundenen Silikosegefahr seit 1975 – abgesehen von eng begrenzten Ausnahmen – verboten [4]. In der Folge etablierten sich verschiedene mineralische Strahlmittel, unter denen das Schmelzkammergranulat (SKG), ein bei der Steinkohleverstromung anfallendes Nebenprodukt, über viele Jahre eine dominierende Rolle als kostengünstiges

Einwegstrahlmittel einnahm. SKG zeichnet sich durch ein breites Anwendungsspektrum aus und eignet sich durch seine guten physikalischen Eigenschaften für viele Strahlprozesse [5]. Durch den Umbau des Energiesektors, die Förderung „erneuerbarer Energien“ und dadurch bedingt das Abschalten von Steinkohlekraftwerken steht dieses Material jedoch zunehmend nur noch in eingeschränkten Mengen und Qualitäten zur Verfügung [6].

Parallel zur rückläufigen Verfügbarkeit von SKG hat sich der Markt für Strahlmittel deutlich ausdifferenziert [7]. Neben metallischen Strahlmitteln werden eine Reihe mineralischer Produkte eingesetzt, zu denen sowohl natürliche Rohstoffe als auch industrielle Nebenprodukte zählen [8]. Im Sinne der im Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrWG) verankerten Zielsetzung, natürliche Ressourcen zu schonen und die Verwendung von Sekundärrohstoffen zu stärken, rücken insbesondere industrielle Nebenprodukte als potenzielle Rohstoffbasis für Strahlmittel in den Fokus. Hierzu gehören beispielsweise Nickelhütten-, Hochofen- und Kupferhüttenschlacken, die bereits in begrenztem Umfang als Strahlmittel vermarktet werden. Für diese Materialien bestehen zum Teil jedoch Einschränkungen hinsichtlich Verfügbarkeit, Homogenität oder der Einhaltung der normativen Anforderungen der Normenreihe DIN EN ISO 11126 [9], sodass der Bedarf an geeigneten Alternativen weiterhin hoch ist.

Die Normenreihe DIN EN ISO 11126 legt die Anforderungen an nichtmetallische Strahlmittel fest, die bei der Vorbereitung von Stahloberflächen vor dem Auftragen von Beschichtungsstoffen eingesetzt werden. Für Strahlmittel aus „Roheisen- und Stahlwerksschlacken“ sind in DIN EN ISO 11126-6 [10] unter anderem Vorgaben zu Glasanteil, Korngrößenverteilung, scheinbarer Dichte, Härte, Feuchtegehalt und Gehalten wasserlöslicher Bestandteile formuliert. Das Material muss überwiegend amorph-glasig vorliegen, um die Wasseraufnahme zu vermeiden, und der Gehalt an freier kristalliner Kieselsäure darf 1 M.-% nicht überschreiten. Die Korngrößen liegen typischerweise im Bereich von etwa 0,2 mm bis 2,8 mm, die scheinbare Dichte in einem Bereich von etwa $2,6 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ bis $3,9 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, und die Härte muss mindestens 6 nach Mohs betragen. Darüber hinaus sind der Feuchtegehalt des Endproduktes zu begrenzen und die im Eluat gemessene elektrische Leitfähigkeit sowie der Gehalt wasserlöslicher Chloride geregelt.

Die Bedeutung wasserlöslicher Salze für die Dauerhaftigkeit von Beschichtungssystemen auf Stahl ist in der Fachliteratur umfassend belegt [11, 12]. Restsalze auf der Stahloberfläche können über osmotische Effekte Wasser durch die Beschichtung ziehen, was zu einer lokalen Volumenvergrößerung, Blasenbildung und letztlich zur Ablösung der Schutzschicht führt [13]. Neben Chloriden können auch andere wasserlösliche Ionen zur Schädigung des Korrosionsschutzsystems beitragen [14], sodass neben der spezifischen Bestimmung von Chloriden auch der Summenparameter Leitfähigkeit des wässrigen Eluats verwendet wird, um das Korrosionsrisiko zu bewerten.

Vor diesem Hintergrund gewinnen unterschiedlichste industrielle Nebenprodukte als potenzielle Strahlmittelrohstoffe an Bedeutung. Ein bislang im Strahlmittelbereich nicht etabliertes, jedoch mengenmäßig relevantes Nebenprodukt ist die in Gießereien anfallende Kupolofenschlacke (GKOS). Kupolöfen sind Schachtöfen, deren Betriebsweise dem Hochofen ähnelt und die in Eisen-, Stahl- und Tempergießereien zur Erschmelzung von Roheisen und Schrott zu Gusseisen eingesetzt werden. Je Schmelzcharge entstehen dabei etwa 5 M.-% bis 10 M.-% Schlacke, die überwiegend in Kübeln aufgefangen, in Schlackenbeeten abgelagert und nach langsamer Abküh-

lung unter anderem zu Gesteinskörnungen für den Straßen- und Wegebau oder als Deponieersatzbaustoff aufbereitet werden. Ein erheblicher Teil der GKOS wird jedoch deponiert, was sowohl aus ökologischer als auch aus ökonomischer Sicht nachteilig ist.

Die chemische Zusammensetzung von GKOS variiert in Abhängigkeit von den eingesetzten Einsatzstoffen und den jeweils hergestellten Produkten. Typisch ist eine relativ geringe Basizität mit einem CaO/SiO_2 -Verhältnis zwischen etwa 0,4 und 0,8, was prinzipiell die Ausbildung eines hohen Glasanteils bei geeigneten Abkühlbedingungen ermöglicht. Hohe glasige Anteile fördern einerseits Eigenschaften, die für Strahlmittel erwünscht sind, wie geringe Wasseraufnahme und definierte Kornhärte; andererseits kann ein zu hoher Glasanteil bei extrem schneller Abkühlung zu spröden, mechanisch wenig beständigen Produkten mit unzureichender Härte führen oder Faser- bzw. Wollbildung begünstigen, für die es bislang keine technische Verwendung gibt.

Bisherige Forschung zu GKOS konzentrierte sich vor allem auf eine Nutzung analog zum Hüttensand in der Zementindustrie, bei der die Verbesserung latent hydraulischer Eigenschaften im Vordergrund stand. Die für Strahlmittel zentralen Anforderungen – hohe Härte, geringe Salzlöslichkeit bzw. niedrige Leitfähigkeit des Eluats – standen dabei nicht im Fokus. Voruntersuchungen deuteten darauf hin, dass trotz werkseitiger Abkühlung mit höheren Glasgehalten teilweise erhöhte Leitfähigkeitswerte im Eluat auftreten können, was auf einen zu geringen Glasanteil oder auf Aufkonzentrationen von Salzen in im Kreislauf geführten Kühlwässern zurückgeführt werden kann. Das Salz kann sich infolge dann auf der Schlacke ablagern.

Erfahrungen aus früheren Forschungsprojekten mit Hochofen- [15] und Schachtofenschlacken [16] zeigen, dass durch geeignete Anpassung der Schlackenzusammensetzung und der Abkühlbedingungen glasige Produkte mit ausreichender Härte hergestellt werden können, die die Anforderungen der DIN EN ISO 11126 konstant erfüllen. Ein Beispiel hierfür ist ein aus spezieller Hochofenschlacke entwickeltes Strahlmittel, das erfolgreich am Markt etabliert werden konnte. Diese Erfahrungen bilden die Grundlage für die Übertragung des Konzepts auf Kupolofenschlacken, wobei die größere Variabilität der

GKOS-Eigenschaften im Gießereibetrieb eine erhöhte Robustheit der Verfahren erfordert.

Das vorliegende Forschungsvorhaben verfolgte vor diesem Hintergrund das Ziel, ein Verfahren zur Herstellung eines glasigen, mineralischen Strahlmittels aus Kupolofenschlacke zu entwickeln, das die technischen Anforderungen der DIN EN ISO 11126 für „Roheisen- und Stahlwerksschlacken“ erfüllt. Einen eigenen Normenteil für Strahlmittel aus GKOS gibt es bisher noch nicht. Durch die Entwicklung einer kompakten, leistungsfähigen Abkühltechnik wurde ein reproduzierbar hartes Strahlmittel mit geringer Salzlöslichkeit erzeugt, das ein breites Einsatzfeld in der Oberflächenvorbereitung von Stahl eröffnet.

METHODIK

Das Untersuchungsprogramm war in verschiedene Arbeitspakete (AP) gegliedert, die von der Grundcharakterisierung der Kupolofenschlacken bis zur Bewertung der Strahlmitteleigenschaften unter praxisnahen Bedingungen reichten.

AP 1: Probenahme und Schlackencharakterisierung

Zur Erfassung möglicher Produktionsschwankungen wurden aus drei Gießereien jeweils mehrere Chargen beprobt und durch Einzelproben weiterer Werke ergänzt. Die chemische Grundcharakterisierung umfasste die Bestimmung der Hauptbestandteile mittels Röntgenfluoreszenzanalyse sowie der im Regelwerk zur Arbeitssicherheit [17] genannten Spurenelemente nach Vollaufschluss (HF) mit an-

schließender ICP-MS-Analytik. Chrom (VI) wurde nach DIN EN 196-10 bestimmt und als Chromat angegeben. Die mineralogische Zusammensetzung sowie der Glasgehalt wurden durch Röntgenbeugung und mikroskopische Auszählung ermittelt. Die korrosiven Kenngrößen für Strahlmittel wurden gemäß DIN EN ISO 11127-6/-7 [18] bzw. [19] (wasserlösliche Chloride und elektrische Leitfähigkeit) bestimmt. Ergänzend wurden weitere lösliche Anionen untersucht. Als technische Parameter wurden die scheinbare Dichte, Reindichte, Porigkeit und Mohs-Härte ermittelt.

AP 2: Schmelz- und Abkühlversuche im Labormaßstab

Für die Schmelzversuche wurden auf Basis der Ergebnisse aus AP 1 Schlacken mit deutlich unterschiedlicher Basizität ausgewählt, um die typische chemische Bandbreite der GKOS abzudecken. Die Proben wurden in einem Tammannofen aufgeschmolzen und auf eine Abstichtemperatur von 1.550 °C eingestellt; zunächst erfolgte in Referenzversuchen eine langsame Abkühlung und kristalline Erstarrung zur Überprüfung möglicher chemischer Veränderungen. Anschließend wurden verschiedene Abkühlmethoden getestet (u. a. vorgewärmtes Sandbett, Fe-Kokille, Stahl- und Kupferplatten mit und ohne Kühlung, Wasser- und Trockengranulation) (Bild 1), die ein schnelles Abschrecken der kontinuierlich zufließenden Schmelze ermöglichen sollen. Die Bewertung der Laborproben umfasste grundlegende Untersuchungen in Anlehnung an AP 1.



Bild 1: Erprobte Abkühlvorrichtungen (von links nach rechts): Sandbett, Eisenkokille, Stahlplatten (ungekühlt), Wassergranulation

AP 3: Betriebsversuche am Kupolofen

Die Betriebsversuche wurden an einem Kupolofen in einer Gießerei durchgeführt, wobei die Integration der Abkühltechnik in den laufenden Betrieb ohne Beeinträchtigung der Gussproduktion erfolgen musste. Hierzu wurde ein Aggregat mit leicht geneigter Kupferplatte eingesetzt, auf die die flüssige Schlacke chargenweise aus dem Schlackenablauf aufgegeben und während des Transports durch Rütteln rasch abgekühlt wurde (Bild 2). Die Versuche umfassten Schlacken aus unterschiedlichen Betriebsphasen (Anfahr-, Haupt- und Abfahrtschlacke) sowie aus zwei Gusseisensorten (GJL, GJS), um die im Werk auftretende Bandbreite der Schlackenzusammensetzung abzubilden. Parallel wurden Proben der werkseigenen, wasserunterstützten Abkühlung genommen, um das neue Verfahren mit dem etablierten Stand der Technik vergleichen zu können. Die erzeugten glasigen Schlacken

wurden analog zu AP 1 charakterisiert und größere Mengen für die folgenden Strahlversuche aufbereitet.

AP 4: Strahlversuche

Die Strahlversuche wurden in einer modifizierten Strahlanlage durchgeführt, die eine definierte Positionierung von Düse und Probenoberfläche sowie eine vollständige Sammlung des verwendeten Strahlmittels ermöglichte (Bild 3). Als Strahlgut dienten die glasig erstarrten GKOS aus den Betriebsversuchen. Zum Vergleich wurden Normalkorund (NK), Schmelzkammergranulat und Hochofenschlacke eingesetzt. Zur Bewertung des Strahlmittelverbrauchs wurden die Strahlmittel mehrfach eingesetzt und der Verbrauch unter anderem mittels Siebanalyse über das gebildete Unterkorn quantifiziert. Die Strahlleistung wurde über eine statische Bildanalyse der bestrahlten, lackierten Stahloberflächen beurteilt, wobei digitalisierte und binarisierte Bilder

zur Bestimmung des freigestrahlten Flächenanteils ausgewertet wurden. Die resultierende Oberflächenrauheit der entschichteten Proben wurde anhand genormter Rauheitsvergleichsmuster bewertet, um die erzielte Oberflächenbeschaffenheit den etablierten Strahlmitteln gegenüberzustellen.

ERGEBNISSE

Ergebnisse AP 1 – Probenahme und Charakterisierung der Schlacken

Die 19 Ausgangsproben weisen Basizitäten zwischen 0,4 und 1,2 auf, wobei die Mehrzahl der Schlacken tendenziell im sauren Bereich liegt, was die glasige Erstarrung begünstigt. Die Gehalte an Spurenelementen sowie der freien kristallinen Kieselsäure sind insgesamt niedrig, sodass die Grenzwerte bezüglich des Arbeitsschutzes eingehalten werden (Tabelle 1).



Bild 2: Abgießen einer Löffelprobe auf die Kupferrüttelrinne (links) und abgeführte und bereits abgekühlte Schlackenproben am Ende der Strahlrinne (rechts)



Bild 3: Positionierung der Strahlpistole und der Strahloberfläche in der Versuchsbox

Tabelle 1: Minimal-, Maximal- und Mittelwerte zu den Feststoffgehalten und der Mineralogie der 19 untersuchten Kupolofenschlacken (Ausgangsproben)

Parameter	Einheit	Min.	Max.	Mittel	
Al ₂ O ₃	M.-%	7,28	17,40	10,45	
CaO		21,3	43,4	34,41	
FeO		0,18	5,32	1,18	
K ₂ O		0,67	0,46		
MgO		0,81	2,79	1,52	
MnO		0,79	6,15	3,26	
Na ₂ O		0,21	0,69	0,38	
P ₂ O ₅		0,01	0,03	0,02	
SiO ₂		36,10	55,20	46,30	
S _{ges.}		0,07	0,87	0,25	
TiO ₂		0,24	1,11	0,52	
TC		0,02	0,80	0,11	
TIC (als CO ₂)		0,01	0,66	0,09	
As		mg/kg	0,34	2,10	0,75
Be			2,40	7,70	3,61
Cd	< 0,01		0,40	0,08	
Co	1,41		78,40	22,72	
Cr VI	< 1,00		1,00	< 1,00	
Ni	2,20		14,80	5,17	
Pb	0,20		1,50	0,58	
Sb	0,10		0,20	0,17	
Sn	0,27		9,59	2,18	
Basizität	-		0,40	1,20	0,77
Freie kristalline Kieselsäure:					
Quarz	M.-%	< 1	1,8	< 1	
Cristobalit		< 1	< 1	< 1	
Tridymit		< 1	< 1	< 1	

Die Auslaugversuche gemäß ISO 11127-6/-7 zeigen, dass wasserlösliche Chloride in der Regel in niedrigen Konzentrationen vorliegen und die Grenzwerte der Normenreihe ISO 11126 in den meisten Fällen

eingehalten werden. Die elektrische Leitfähigkeit der Eluate überschreitet jedoch insbesondere aufgrund gelöster Sulfate teilweise den Anforderungswert (Tabelle 2).

Tabelle 2: Statistische Auswertung zur Salzlöslichkeit der 19 untersuchten Ausgangsproben (Körnung 1/2 mm) gem. ISO 11127-6 bzw. -7

Parameter	Einheit	Min.	Max.	Mittel	Anforderung ISO 11126-6
Leitfähigkeit des wässrigen Eluates	µS/cm	31	855	263	250
Wasserlösliche Chloride	%	0,00007 (0,7 mg/l)	0,0062 (62 mg/l)	0,0017 (17 mg/l)	0,0025 (25 mg/l)
Wasserlösliches Sulfat	%	0,0001 (0,1 mg/l)	0,0268 (268 mg/l)	0,0067 (67 mg/l)	-

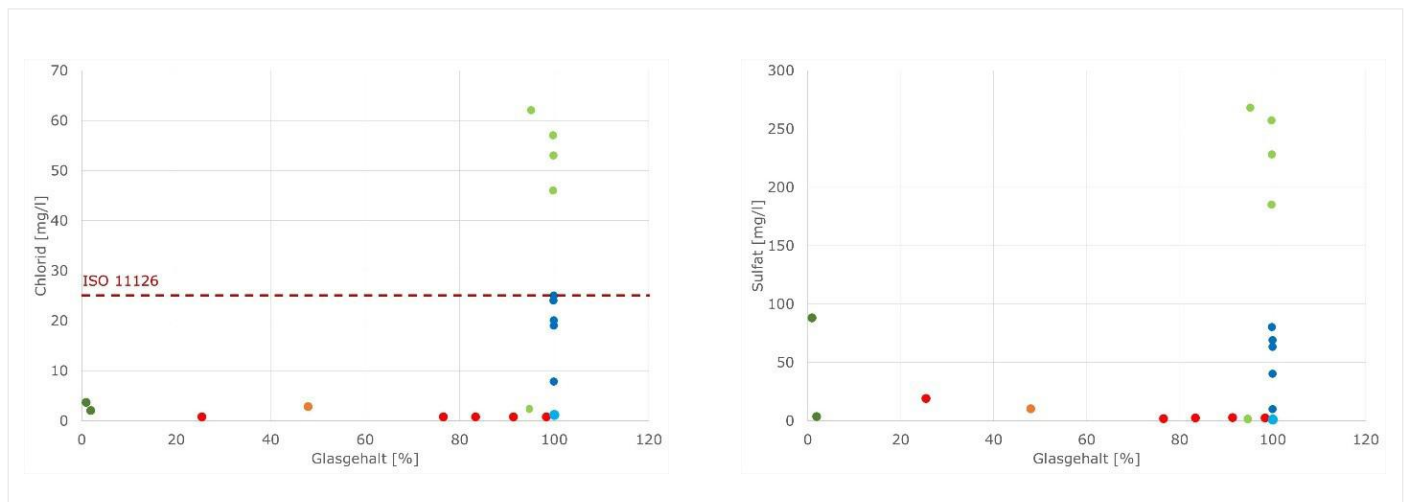


Bild 4: Chloridkonzentration (links) und Sulfatkonzentration (rechts) der 19 Ausgangsproben gem. ISO 11127-6 bzw. -7 in Abhängigkeit zum Glasgehalt

Ein direkter, eindeutiger Zusammenhang zwischen Glasgehalt und Salzlöslichkeit lässt sich an den Ausgangsproben nicht ableiten, da bei hohen Glasgehalten sowohl niedrige als auch erhöhte Leitfähigkeiten gemessen wurden (Bild 4). Die technischen Kennwerte variieren deutlich: Die Härte nach Mohs liegt werkabhängig teils unter 6, die scheinbare Dichte schwankt zwischen 1,8 und 2,9 kg/dm³, und die Glasgehalte reichen von 26 % bis 100 % Volumenanteil. Insbesondere Proben mit hoher Porosität weisen geringere Dichten und damit ungünstige Strahlmitteleigenschaften auf, was die Notwendigkeit eines gezielten Abkühlprozesses zur Qualitätsstabilisierung unterstreicht.

Ergebnisse AP 2 – Schmelz- und Abkühlversuche im Labormaßstab

Das erneute Aufschmelzen im Tammannofen führt zu geringfügigen Verschiebungen der chemischen Zusammensetzung. Bereits die Referenzabkühlung im Muffelofen bewirkt eine Veränderung der Salzlöslichkeit im Vergleich zu den Originalproben, sodass sich für drei der vier untersuchten Schlacken die Leitfähigkeit und Sulfatgehalte verringern, während bei einer Probe ein Anstieg beobachtet wird. Die Referenzproben mit langsamer Abkühlung sind überwiegend kristallin und weisen geringe Glasgehalte auf, dienen jedoch als Vergleichsbasis für die schnellen Abschreckverfahren.

Mit den untersuchten Abkühlvarianten konnten für alle Schlacken glasige bzw. glasig-amorphe Produk-

te erzeugt werden, wobei bereits das Abgießen in vorgewärmte Eisenkokillen zufriedenstellende Glasgehalte liefert. Verfahren mit besonders hoher Abkühlrate (Drehteller, Wasserbad, Wassergranulation) führen zwar zu stark glasigen, jedoch spröden und tendenziell fadenbildenden Produkten mit hohem Unterkornanteil bei der Aufbereitung. Das Sandbett erzeugt zwar glasige Schlacken, ist aber aufgrund von Quarzsandanhaftungen für die Praxis ungeeignet. Insgesamt sinken Leitfähigkeit (Bild 5) und Sulfatkonzentrationen in vielen schnell abgeschreckten Proben im Vergleich zu Original- und Referenzzustand, nur einzelne Kombinationen (Drehteller, Wassergranulation) zeigen eine Erhöhung. Alle im Labormaßstab erzeugten Proben erfüllen mit Härten ≥ 6 nach Mohs die Anforderungen der ISO-Reihe 11126, womit die grundsätzliche Eignung schnell abgekühlter GKOS als Strahlmittel bestätigt wird.

Ergebnisse AP 3 – Betriebsversuche am Kupolofen

Die im Werk unter Einsatz der Kupferrüttelrinne glasig abgeschreckten Schlacken zeigen im Vergleich zu den werkseigenen gekühlten Proben erwartungsgemäß nur geringe Schwankungen der Feststoffgehalte. Die Basizität liegt mit durchschnittlich etwa 0,9 weiterhin im günstigen Bereich für eine glasige Erstarrung. Zwischen den verschiedenen Betriebsphasen und Gusseisensorten (GJL, GJS) sind lediglich moderate Unterschiede der Feststoffgehalte festzustellen, sodass von einer konstanten Schlackenqualität

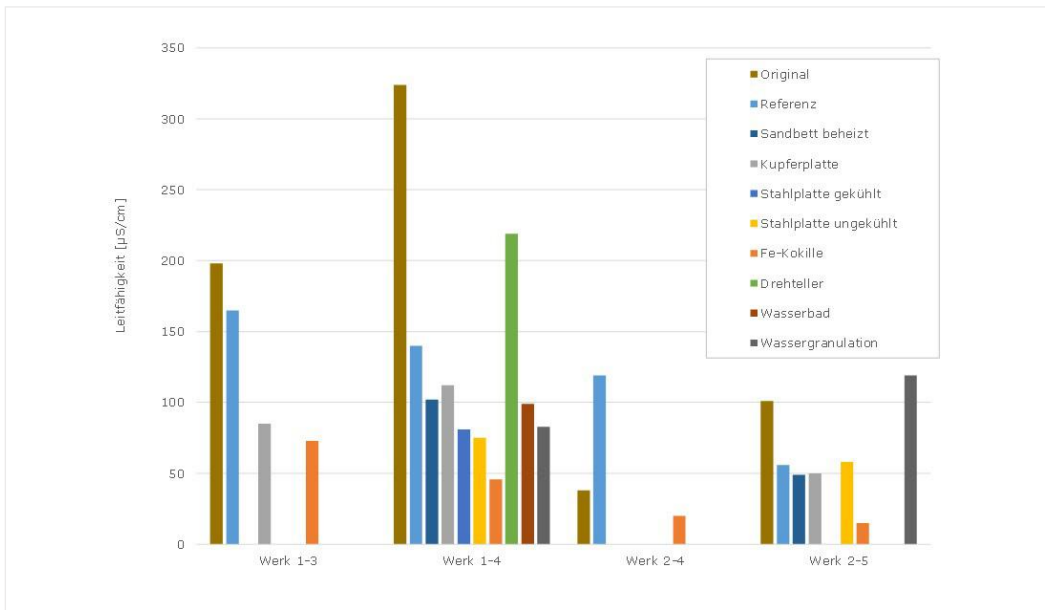


Bild 5: Elektrische Leitfähigkeit nach den Schmelzversuchen im Vergleich zum Original bzw. Referenzversuch gem. ISO 11127-6 bzw. -7

ausgegangen werden kann. Optisch unterscheiden sich die Proben deutlich. Während die werkseigenen abgekühlten Schlacken trotz hohen Glasgehalts eine sichtbare Mehrfarbigkeit und somit Inhomogenität aufweisen, erscheinen die über die Kupferrüttelrinne abgeschreckten Proben einheitlich schwarz und glänzend (Bild 6). Röntgenphasenanalysen bestätigen, dass alle untersuchten Schlacken – sowohl aus der werkseigenen als auch aus der neuen Abkühlroute – amorph sind und keine freie Kieselsäure enthalten.

Die GKOS aus der werkseigenen Abkühlung erfüllten am Tag der Betriebsversuche bereits die Anforderungen der ISO-Reihe 11126 für alle untersuchten Parameter. Unterschiede zu den Proben aus den Betriebsversuchen konnten daher bezüglich der wasserlöslichen Salze kaum festgestellt werden. Ein wesentlicher Unterschied besteht in der Porosität. Die über die Kupferrüttelrinne erzeugten Schlacken weisen kaum Poren auf, während die werkseigenen Schlacken geringfügig höhere Porositäten zeigen.



Bild 6: Foto der Hauptschlacke GJL aus der werkseigenen Abkühlung (links) sowie aus dem Betriebsversuch (rechts).

Insgesamt zeigt sich, dass mit der gewählten Abkühltechnik eine gleichmäßige, normgerechte Strahlmittelqualität im Betriebsmaßstab erreichbar ist, obwohl belastbare Aussagen zu Schlacken mit außergewöhnlich hohen Salzfrachten noch ausstehen.

Ergebnisse AP 4 – Strahlversuche

Die Strahlversuche belegen, dass glasig abgeschreckte Kupolofenschlacken hinsichtlich Verschleißes und Strahlleistung mit etablierten Strahlmitteln vergleichbar sind. Der nach drei Strahldurchgängen erzeugte Unterkornanteil der GKOS liegt mit etwa 8,3 % bis 10,4 % auf dem Niveau der Referenzma-

Probe aus der werkseigenen Abkühlung im Bereich der Referenzstrahlmittel HOS und NK liegen. Insbesondere mit den im Betriebsversuch erzeugten Schlacken werden vergleichbare Entschichtungsleistungen erreicht; die werkseigen abgekühlte GJL-Probe schneidet hingegen deutlich schlechter ab und erzielt die geringste entschichtete Fläche (Bild 8). Die Bewertung der Rauheit ergibt für alle untersuchten Strahlmittel überwiegend mittlere Rauheiten im Bereich von 50 µm bis 70 µm, ergänzt durch Randbereiche mit feiner Rauheit um 23 µm bis 28 µm. Damit lässt sich ein Strahlbild erzeugen, das im Hinblick auf Oberflächenprofil und Entschichtung mit den am

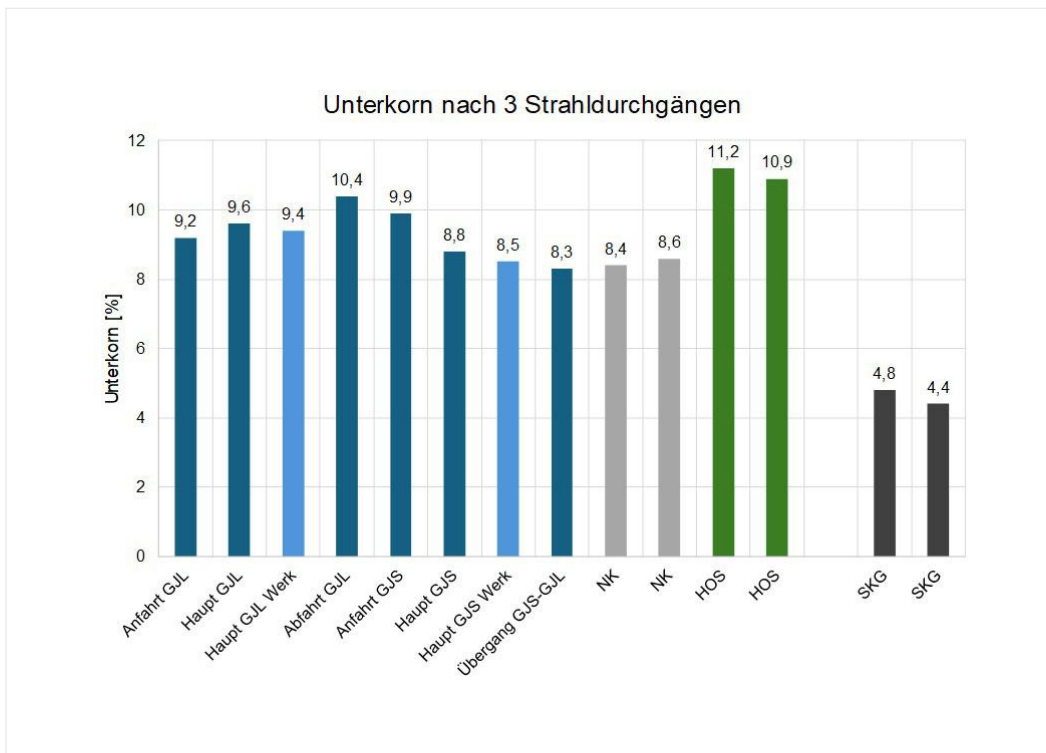


Bild 7: Anteil des Unterkorns < 0,5 mm bzw. < 0,2 mm (SKG) nach drei Strahldurchgängen

terialien Normalkorund und Hochofenschlacke, wobei der Vergleich mit Schmelzkammergranulat aufgrund einer abweichenden Ausgangskörnung nur eingeschränkt möglich ist (Bild 7). Die nach dem Einsatz bestimmten mittleren Korngrößen liegen für GKOS im Bereich der Referenzmaterialien und lassen auf ein typisches, für Einwegstrahlmittel akzeptables Verschleißverhalten schließen.

Die statische Bildanalyse der entschichteten, lackierten Stahloberflächen zeigt, dass die mit GKOS erzielten freigestrahlten Flächen mit Ausnahme einer

Markt etablierten mineralischen Strahlmitteln konkurrieren kann.

AUSWERTUNG/DISKUSSION

Kupolofenschlacken erweisen sich auf Basis der Untersuchungen als grundsätzlich geeignete Ausgangsmaterialien für mineralische Einwegstrahlmittel, sofern chemische Zusammensetzung, Abkühlung und Aufbereitung gezielt eingestellt werden. Die mehrheitlich niedrigen Basizitäten der Ausgangsschlacken begünstigen die Ausbildung glasiger Strukturen, die für die Erfüllung der normativen Anforderungen an

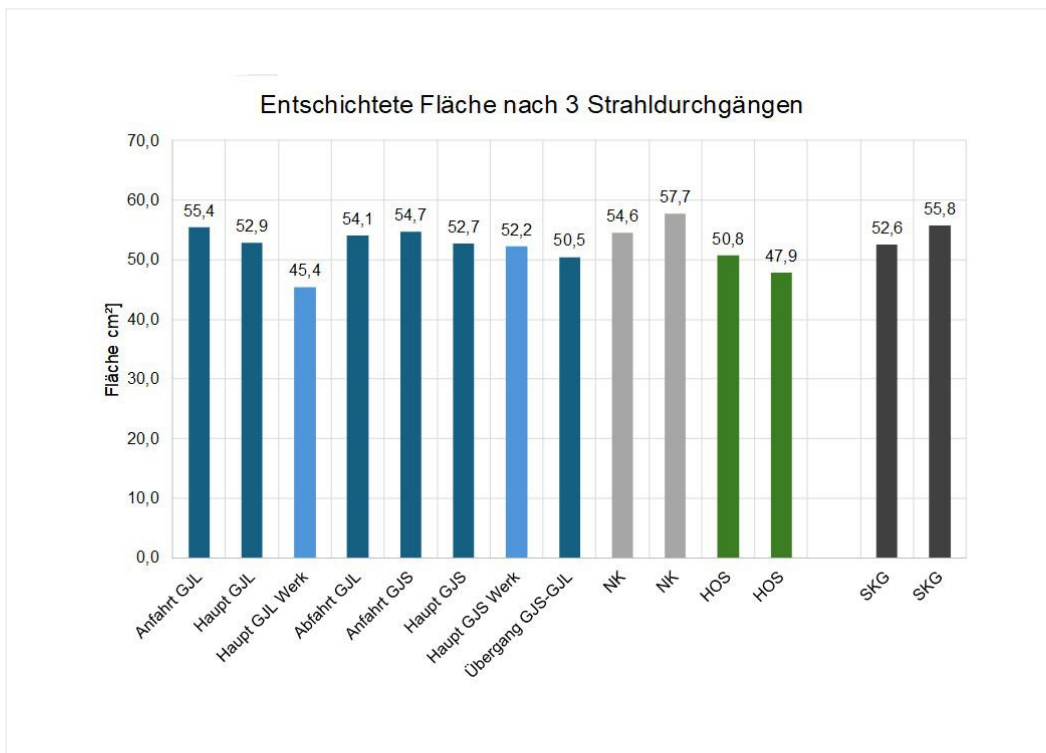


Bild 8: Entschichtete Flächen nach den Strahlversuchen angegeben als Fläche

nichtmetallische Strahlmittel wesentlich sind. Einschränkungen ergeben sich unter anderem für die Parameter Härte und Salzlöslichkeit. Daraus folgt, dass Kupolofenschlacken zwar ein hohes Potenzial als Ausgangsstoff für Strahlmittel besitzen, dieses aber nur bei kontrollierter Prozessführung und gezielter Konditionierung ausgeschöpft werden kann.

Die Entwicklung eines speziellen Abkühlaggregats stellt hierfür einen zentralen Ansatzpunkt dar. Die Laborversuche zeigen, dass trockene metallische Kühlflächen reproduzierbar glasige Produkte liefern, die die Anforderungen der Norm erfüllen. Die Übertragung dieses Prinzips in Form einer Kupferrüttelrinne in den Betriebsmaßstab konnte unter realen Gießereibedingungen erfolgreich demonstriert werden. Die Anlage erzeugte einheitlich glasige, dicht und homogen erstarrte Schlacken mit geringer Porosität und Salzlöslichkeit. Demgegenüber führt die werkseigene Abkühlung zwar ebenfalls zu überwiegend glasigen Produkten, jedoch mit deutlichen Inhomogenitäten und erhöhter Porosität. Die Ergebnisse der Betriebsversuche zeigen, dass mit der entwickelten Technik homogene Schlackenqualitäten erzeugt werden können.

Die strahltechnische Bewertung der glasig abgeschreckten Kupolofenschlacken zeigt, dass die-

se hinsichtlich Strahlbild, Abtragsleistung und Kornverschleiß mit etablierten Strahlmitteln wie Schmelzkammergranulat, Hochofenschlacke und Normalkorund weitgehend vergleichbar sind. Die freigestrahlten Flächen sowie die erzielten Oberflächenrauigkeiten liegen im gleichen Bereich wie die der Referenzmaterialien. Signifikante Einschränkungen im praktischen Einsatz sind daher nicht zu erwarten. Der beobachtete Verschleiß der GKOS-Körner (Unterkornbildung von typischerweise 8 % bis 10 % nach mehreren Strahldurchgängen) ist etwas höher als bei sehr harten Mehrwegstrahlmitteln, bewegt sich jedoch im Rahmen üblicher Einwegstrahlmittel und kann durch die im Vergleich deutlich geringeren Kosten wirtschaftlich kompensiert werden. Die geringere Porosität der mit der Kupferrüttelrinne erzeugten Körner ist dabei ein weiterer Vorteil, da sie tendenziell zu geringerer Wasseraufnahme und höherer Bruchfestigkeit führt. Im direkten Vergleich schneiden Schlacken aus der werkseigenen Abkühlung sowohl hinsichtlich Entschichtungsleistung als auch Kornstabilität im Schnitt etwas schlechter ab, was die Bedeutung einer kontrollierten Abkühlung für die Sicherstellung gleichbleibender Strahlmittelqualität unterstreicht.

FAZIT

Glasig erstarrte Kupfrolenschlacke (GKOS) erweist sich als technisch geeignetes Ausgangsmaterial für mineralische Einwegstrahlmittel. Gehalte freier kristalliner Kieselsäure und Spurenelemente erfüllen überwiegend die arbeitsschutzrelevanten Anforderungen, erfordern bei der Salzlöslichkeit jedoch eine gezielte Prozessführung. Im Labormaßstab und im Gießereibetrieb bewährte sich eine schnelle Abkühlung auf einer Kupferrüttelrinne, mit der reproduzierbar glasige Schlacken mit Mohshärten ≥ 6 , hohen Glasgehalten und geringer Porosität erzeugt wurden. Strahlversuche zeigen, dass GKOS-basierte Strahlmittel hinsichtlich Flächenabtrag, Oberflächenrauigkeit und Kornverschleiß mit marktüblichen Produkten vergleichbar sind und durch geringe Porosität vorteilhafte Wasseraufnahme- und Bruchfestigkeitseigenschaften aufweisen.

Die bereits in vorangegangenen Forschungsprojekten angewandte Methodik zur Entwicklung von Abkühlverfahren zur Herstellung von Strahlmitteln aus industriellen Nebenprodukten wurde in diesem Forschungsvorhaben erfolgreich weiterentwickelt und könnte auch in ähnlicher Weise auf weitere Ausgangsstoffe übertragen werden.

DANKSAGUNG

Das IGF-Vorhaben Nr. 22375 N der Forschungsvereinigung FEhS-Institut für Baustoff-Forschung e. V. wurde über die AIF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Für diese Förderung sei an dieser Stelle gedankt. <<<

LITERATUR

- [1] Kaube, M.; Hilbert, F.; Grubitsch, H.: Über die korrosive Wirkung einiger Salze im Salzsprühnebel auf Stahl. *Werkstoffe und Korrosion* 26 (1975) 7, 542–545
- [2] DIN – Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.): DIN-Fachbericht 28: Korrosionsschutz von Stahlbauten durch Beschichtungen. 2. Auflage, Berlin, 2002
- [3] Kubzova, M.; Krivy, V.; Kreislova, K.: Influence of chloride deposition on corrosion products. *Procedia Engineering* 192 (2017), 504–509
- [4] Schneidau, V.: Merkblatt 212 „Strahlen von Stahl“. Düsseldorf, 2010
- [5] Stieglitz, U.: Strahlmittel aus Schlacke. *JOT Journal für Oberflächentechnik* 34 (1994) 4, 96–98
- [6] Ley, P.: Kommentar: Ein Rohstoff verabschiedet sich. *JOT Journal für Oberflächentechnik – Special Korrosionsschutz* (2017)
- [7] Ley, P.: Netzwerk Wissen: Andere Strahlmittel. *Besser Lackieren* 2 (2018)
- [8] Steag Power Minerals GmbH (Hrsg.): Bereit für die Energiewende. Schritt für Schritt in eine kohlefreie Zukunft. Segment (Winter 2020). https://www.eppowerminerals.com/fileadmin/EPPM/Downloads/Kundenmagazin_Segment/SEGMENT_Winter2020_DE.pdf (Abruf April 2026)
- [9] DIN EN ISO 11126-1:2018-12: Vorbereitung von Stahloberflächen vor dem Auftragen von Beschichtungsstoffen – Anforderungen an nichtmetallische Strahlmittel – Teil 1: Allgemeine Einleitung und Einteilung
- [10] DIN EN ISO 11126-6:2018-12: Vorbereitung von Stahloberflächen vor dem Auftragen von Beschichtungsstoffen – Anforderungen an nichtmetallische Strahlmittel – Teil 6: Strahlmittel aus Roheisen- und Stahlwerksschlacke
- [11] Hafentechnische Gesellschaft e. V., Hamburg; Fachausschuss für Korrosionsfragen (Hrsg.): *Handbuch des Korrosionsschutzes durch organische Beschichtungen für Stahl im Wasserbau*. Hamburg, 2015
- [12] Kaiser, W.-D.; Schütz, A.: *Schäden an Korrosionsschutz-Beschichtungen*. Hannover, 2000
- [13] Fernández-Campa, F.; Ionescu, C.; Samuel, J.: Wirkung löslicher Salze von Strahlmitteln auf Metalloberflächen. Aktuelle Versuchsergebnisse. *JOT Journal für Oberflächentechnik* 56 (2016), 56–59
- [14] Hauer, C.; Gehrke, J.; Ottolinger, R.; Börner, T.: Einfluss von Salzen in Strahlmitteln auf die Korrosionsschutzwirkung von Beschichtungen. *JOT Journal für Oberflächentechnik* 58 (2018), 39–43
- [15] Leson, M.: Schlussbericht zum Forschungsvorhaben ZIM-FV Nr. KF3062303WZ4, 21.06.2017 (unveröffentlicht)
- [16] Leson, M.; Sokol, A.: Eignung industrieller Nebenprodukte als Strahlmittel. Schlussbericht zum INNO-KOM Forschungsvorhaben 49VF180012. 31.03.2022
- [17] DGUV – Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung: DGUV Regel 100-500 2.24 (BGR 500 2.24): Betreiben von Arbeitsmitteln, Kapitel 2.24. Arbeiten mit Strahlgeräten (Strahlarbeiten). Berlin, April 2021
- [18] DIN EN ISO 11127-6:2012-04: Vorbereitung von Stahloberflächen vor dem Auftragen von Beschichtungsstoffen – Prüfverfahren für nichtmetallische Strahlmittel – Teil 6: Bestimmung der wasserlöslichen Verunreinigungen durch Messung der Leitfähigkeit
- [19] DIN EN ISO 11127-7:2012-04: Vorbereitung von Stahloberflächen vor dem Auftragen von Beschichtungsstoffen – Prüfverfahren für nichtmetallische Strahlmittel – Teil 7: Bestimmung der wasserlöslichen Chloride von Beton. *Tonindustriezeitung* 100 (1976) 10 und 11, 349–357 und 381–390
- [28] Romberg, H.: Zementsteinporen und Betoneigenschaften. *Beton-Informationen* 18 (1978) 5, 50–55
- [29] DIN-Fachbericht CEN/TR 15177:2006-06: Prüfung des Frost-Tauwiderstandes von Beton – Innere Gefügestörung; Deutsche Fassung CEN/TR 15177:2006
- [30] Setzer, M. J.: Frostschaden: Grundlagen und Prüfung. *Beton- und Stahlbetonbau* 97 (2002) 7, 350–359

Find us on social media



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

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

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



INSTITUT FÜR
BAUSTOFF
FORSCHUNG

FEHS