



in Kooperation mit

FES – Institut für Baustoff-Forschung e.V.



Für die Umwelt Klinker aus Schlacke

Umwententlastung durch Schonung von Primärressourcen und Vermeidung von Kohlendioxidemissionen bei der Rohstoffaufbereitung sowie Nutzung des Energieinhaltes von flüssiger Elektroofenschlacke bei gleichzeitiger Vermeidung der Deponierung von Reststoffen durch Umwandlung der schmelzflüssigen Elektroofenschlacke in ein Material mit Klinkereigenschaften

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Aktenzeichen 29689-21/2 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dipl.-Ing. Manfred Schubert, Dr.-Ing. Wolfgang Mudersbach,
Dr.-Ing. Andreas Ehrenberg, David Algermissen, M.Sc.

März 2016

Bezugsmöglichkeit des Abschlussberichts:

Technische Informationsbibliothek und
Universitätsbibliothek Hannover (TIB/UB)

Abt. Deutsche Forschungsberichte

Welfengarten 1B

30167 Hannover

**Umweltentlastung durch Schonung von Primärressourcen und Vermeidung
von Kohlendioxidemissionen bei der Rohstoffaufbereitung sowie
Nutzung des Energieinhaltes von flüssiger Elektroofenschlacke bei
gleichzeitiger Vermeidung der Deponierung von Reststoffen durch
Umwandlung der schmelzflüssigen Elektroofenschlacke in ein
Material mit Klinkereigenschaften**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Aktenzeichen 29689-21/2 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dipl.-Ing. Manfred Schubert, Dr.-Ing. Wolfgang Mudersbach,
Dr.-Ing. Andreas Ehrenberg, David Algermissen, M.Sc.

März 2016

der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	29689-21/2	Referat	Fördersumme	124.500 €
Antragstitel	Konvertierung einer flüssigen Elektroofenschlacke in ein hydraulisches Bindemittel			
Stichworte	Elektrostahlerzeugung, Nebenerzeugnisse, Elektroofenschlacke, Reduktion, Konditionierung, Portlandzementklinker, Zement, CO₂-Emission			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)	
2 Jahre	23.12.2013	22.12.2015	Phase 1	
Zwischenberichte	06/2014 01/2015			
Bewilligungsempfänger	HEEP&P GmbH		Tel 02843-16314	
	Dr.-Ing. Wolfgang Mudersbach		Fax	
	Zu den Loethwiesen 18		Projektleitung	
	47495 Rheinberg		Dr.-Ing. W. Mudersbach	
			Bearbeiter	
			Dipl.-Ing. M. Schubert	
Kooperationspartner	FEhS - Institut für Baustoff-Forschung e.V. Bliersheimer Str. 62 47229 Duisburg			

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Ziel des Projekts war, auf der Basis flüssiger Elektroofenschlacke (EOS) umweltfreundlich ein Material zu erzeugen, welches das dem hydraulischen Portlandzementklinker vergleichbare Eigenschaften aufweist. Dabei soll die EOS stofflich wie thermisch für die Klinkerphasenbildung genutzt werden. Die stoffliche Nutzung der EOS erfolgt heute überwiegend in Form von Gesteinskörnungen für den Verkehrswegebau. Vor dem Hintergrund künftiger gesetzlicher Änderungen könnte die Nutzung von jährlich rd. 1,7 Mio. t EOS erheblich eingeschränkt bzw. unterbunden werden, was eine (teilweise) Deponierung nach sich ziehen würde. Diese ist im Sinne verstärkter Ressourcenintensität und Kreislaufwirtschaft zu vermeiden. Es ist aus ökologischer (CO₂-Emission, Rohstoff- und Primärenergiebedarf) wie ökonomischer (erhöhte EOS-Wertschöpfung, Beitrag zur Stahlstandortsicherung) Sicht erforderlich, eine alternative Nutzung der EOS zu erschließen.

Die Zementindustrie ist ressourcen- und CO₂-intensiv. Sie basiert auf der Verwendung von Portlandzementklinker, häufig kombiniert mit weiteren Bestandteilen (z. B. Hüttensand). Diese reichen jedoch nicht aus, um eine signifikante weitere Klinkersubstitution zu erschließen. Die EOS stellt grundsätzlich eine Option dar, um ein klinkerähnliches Material zu erzeugen, das die technischen Eigenschaften des Zements (Festigkeitsentwicklung, Verarbeitungsverhalten) oder die Belange des Arbeits- und Umweltschutzes nicht beeinträchtigt. Diese Anwendung liegt nahe, da EOS bereits eine stoffliche Nähe zur Zusammensetzung von Portlandzementklinker aufweist, in schmelzflüssiger Form ansteht und keine weiteren stofflich bedingten CO₂-Emissionen erfordert (keine Entsäuerung von Kalkstein). Weiterhin kann der hohe Wärmehalt der EOS von etwa 2,3 GJ/t für den Konditionierungsprozess genutzt werden.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Thermodynamische Berechnungen zur Reduktion der Metalloxide und zur Klinkerphasenbildung
 Reduktion der EOS im Labor des FEhS-Instituts mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln
 Konditionierung der EOS während oder nach der Reduktion mit unterschiedlichen Kalkträgern
 Chemische und mineralogische Charakterisierung des erzeugten Materials
 Zementtechnische Eigenschaften des erzeugten Materials
 Anlagenkonzeption und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Ergebnisse und Diskussion

Die Reduktionsversuche im Tammann-Ofen des FEhS-Instituts fanden in einem Graphittiegel statt, dessen Kohlenstoff in Form von Kohlenmonoxid die Oxide Cr_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , MnO aus der EOS reduzierte. Dies bestätigte die thermodynamischen Berechnungen zur freien Reaktionsenthalpie bei Temperaturen von 1650 °C.

Die sich absetzenden Metallreguli besaßen einen Massenanteil von bis zu 40 M.-% und zeigten das hohe Wertstoffpotential der EOS. Die Metallanalysen ergaben, dass dieses Metall in begrenztem Maße dem Elektroofenprozess wieder zugeführt werden kann, wodurch eine Substitution des Einsatzmaterials ermöglicht wird.

Die neben dem Metallregulus verbliebene ausreduzierte Schlacke besaß CaO-Gehalte von lediglich 45 M.-%, sodass eine Konditionierung mit zusätzlichen Kalkträgern nötig ist, um die für einen Klinker erforderliche Chemie einzustellen.

Aufgrund der durch den nun hohen CaO-Anteil stark ansteigenden Viskosität stellte sich heraus, dass die Schlacke nicht mehr handhabbar war, wodurch im großtechnischen Maßstab massive Probleme auftauchen würden. Die Prozessschritte von Reduktion und Konditionierung müssen daher getrennt stattfinden. Ein möglicher Prozess dazu mittels Drehrohrofen konnte erarbeitet werden, sodass eine Behandlung auch im großtechnischen Maßstab möglich wäre.

Die mineralogischen Analysen dieses Materials zeigten, dass wichtige Klinkerphasen wie C3S, C2S und C3A gebildet werden konnten. Durch Optimierung der Konditionierung konnte mittels des Modells von Bogue ein Material erzeugt werden, welches gute zementtechnische Eigenschaften wie Mörteldruckfestigkeit und Hydratationswärme aufwies.

Im Rahmen des Projekts ergab sich als weitere Möglichkeit die Konditionierung hin zu einem Hüttensand, einem latent hydraulischen Material. Die Konditionierung erfolgte statt mit Kalk- mit SiO_2 -Trägern, welche keinen negativen Einfluss auf die Viskosität der Schlacke besitzen. Durch eine anschließende Granulation des Materials konnte ein Hüttensand mit ebenfalls guten zementtechnischen Eigenschaften erzeugt werden. Diese Behandlung bedarf keines zweiten Prozessschritts mittels Drehrohrverfahrens, weshalb die ökonomische Betrachtung deutlich günstiger wird. Jedoch besitzt dafür der Hüttensand einen vergleichsweise deutlich geringeren Wert als ein Klinker.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Das Projekt wurde während der gesamten Laufzeit in den Arbeitskreisen "Baustoffe" und "Sekundärrohstoffe und Schlackenmetallurgie" des FEhS-Instituts diskutiert. Die Projektidee mit dem angedachten Prozess wurde bereits auf dem 3. Symposium „Schlacken aus der Metallurgie“ in Meitingen (23.-24.10.14) und in dessen Konferenzbuch dargestellt. Auch die Ergebnisse zum Projekt wurden der Fachöffentlichkeit bereits zeitnah präsentiert. Die 1. Präsentation fand während der 19. "ibautil" in Weimar statt (16.-18.09.15). In den zugehörigen Proceedings sind die seinerzeit vorliegenden Ergebnisse beschrieben. Eine weitere Publikation erschien im "Report des Forschungsinstituts", Ausgabe Nr. 2/2015 (online + print). Im Rahmen der „NoWaste-Strategie der GMH“ wurden Teile des Projekts auf der Berliner Recycling- und Rohstoffkonferenz (06.-07.03.17) vorgestellt und sind in einem Buchbeitrag erschienen. In einem ähnlichen Rahmen („NoWaste“) wurde ein internationaler Beitrag für die 11th European Electric Steelmaking Conference & Expo (25.-28.05.16) in Venedig bereits bestätigt.

Fazit

Im Projekt konnte gezeigt werden, dass es alternative Nutzungsmöglichkeiten von EOS mit diversen Vor- und Nachteilen gibt. Theoretisch lässt sich die EOS vollständig in die zwei Produkte „Metall“ und „Klinker“ bzw. „Hüttensand“ konditionieren; jedoch ist dies mit hohen ökonomischen Aufwendungen verbunden, die durch ein Elektrostahlwerk nicht aufgebracht werden können. Zudem ist der Reduktionsprozess mittels Kohlenstoff sehr energie- und CO_2 -intensiv, sodass sich auch unter ökologischen Aspekten keine Vorteile gegenüber der bisherigen Klinkererzeugung ergeben.

Dennoch kann das Projekt als Erfolg gewertet werden, da viele Erkenntnisse für Reduktion und Konditionierung von EOS gewonnen werden konnten, die künftig dabei helfen können, Energie und Ressourcen zu schonen. Dadurch wird ein Beitrag zum Umweltschutz geliefert.

Inhaltsverzeichnis

1.	Zusammenfassung	13
1.1	Durchgeführte Untersuchungen, Entwicklungen, Modellanwendungen mit Angabe des Ziels:	13
1.2	Erzielte Ergebnisse:	13
1.3	Empfehlungen für das weitere Vorgehen:	13
1.4	Kooperationspartner:	13
2.	Einleitung	14
2.1	Anlass der Untersuchungen	14
2.2	Projektziel	14
2.3	Stand der Technik.....	15
2.3.1	Herstellung und Nutzung der EOS	15
2.3.2	Herstellung und Nutzung des Portlandzements	15
2.3.3	Nutzung von Stahlwerksschlacken für die Zementherstellung.....	16
3.	Vorhabensdurchführung und -ergebnisse	18
3.1	Darstellung der einzelnen Arbeitsschritte sowie der dabei angewandten Methoden und der erzielten Ergebnisse.....	18
3.1.1	Ausgangsstoffe	18
3.1.2	Reduktions- und Modifikationsversuche.....	18
3.1.2.1	Versuche zur Klinkererzeugung in einem Verfahrensschritt.....	18
3.1.2.2	Versuche zur Klinkererzeugung in zwei getrennten Verfahrensschritten.....	20
3.1.2.3	Versuche zur Hüttensanderzeugung	21
3.1.3	Charakterisierung der EOS-Klinker und EOS-Hüttensande	22
3.1.3.1	Charakterisierung der EOS-Klinker	22
3.1.3.2	Charakterisierung der EOS-Hüttensande.....	24
3.1.4	Zementtechnische Untersuchungen.....	25
3.1.4.1	Untersuchungen mit EOS-Klinker.....	25
3.1.4.2	Untersuchungen mit EOS-Hüttensand	27
3.1.5	Untersuchungen zur Metallqualität	28
3.1.6	Anlagenkonzeption	28
3.2	Diskussion der Ergebnisse insbesondere in Hinblick auf die ursprüngliche Zielsetzung.....	29
3.2.1	Schlackenreduktion und -konditionierung.....	29
3.2.2	Fehler! Textmarke nicht definiert.	
3.2.1.1	EOS-Klinker	31
3.2.1.2	EOS-Hüttensand.....	31

3.2.2	Potentielle technische Umsetzung.....	31
3.3	Ausführliche ökologische, technologische und ökonomische Bewertung der Vorhabens- ergebnisse im Abgleich mit dem Stand des Wissens, der Technik, des Handelns und der gesetzlichen Mindestanforderungen	32
3.3.1	Technologische Bewertung	32
3.3.2	Ökologische Bewertung	32
3.3.3	Ökonomische Bewertung.....	33
3.3.3.1	Bewertung der technische Prozesse	33
3.3.3.2	Bewertung der Produktakzeptanz.....	33
3.3.4	Aktuelle Entwicklungen	34
3.4	Darlegung der Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse.....	34
3.5	Fazit	35

Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken

Seite A-

Bild 1: Elektroofen der Georgsmarienhütte	1
Bild 2: Kristallin erstarrte Elektroofenschlacke	1
Bild 3: Weltweite Zement-, Hüttensand- und EOS-Produktion, nach [CEM15, VDZ15]	2
Bild 4: Potentielle künftige zementbedingte CO ₂ -Emissionen, nach [Bat02]	2
Bild 5: Stahlwerksstandorte in Deutschland [VDE16].....	3
Bild 6: Erzeugung verschiedener Zementarten in Deutschland, Inlandsversand nach [VDZ15]	3
Bild 7: Festigkeitsbeitrag der verschiedenen Portlandzementklinkerminerale [Bog54]	4
Bild 8: Potentielle Nutzungsmöglichkeit von Stahlwerksschlacken zur Zementerzeugung	5
Bild 9: "Klinkerkühlung" auf wassergekühlter Metallrampe oben KS5: Zugabe von 20 M.-% Gießpfannenschlacke, niedrige Viskosität unten KS6: Zugabe von 19 M.-% Branntkalk, sehr hohe Viskosität	6
Bild 10: Erstarrter EOS-Klinker KS5 auf der Abkühlrampe (vgl. Bild 9, links).....	7
Bild 11: Reduktionsversuch mit Zugabe von 9 M.-% Sekundäraluminium (EOS-Klinker KS100)	7
Bild 12: Probenpräparation zur Konditionierung der reduzierten EOS bei Trennung der Verfahrensschritte Reduktion und Konditionierung durch Pelletierung (EOS-Klinker KS8)	8
Bild 13: Ablaufschema für die Herstellung der EOS-Klinker KS8-1 und KS8-2 und die Ermittlung der optimalen Sintertemperatur < 1450 °C	8
Bild 14: Probenpräparation zur Konditionierung der reduzierten EOS bei Trennung der Verfahrensschritte Reduktion und Konditionierung durch Aufschlännen (EOS-Klinker KS9-3).....	9
Bild 15: Modifizierte Labor-Brennkurve für EOS-Klinker bei Trennung der Verfahrensschritte Reduktion und Konditionierung	9
Bild 16: Folgen zu hoher Sintertemperatur (1450 °C) bei EOS-Klinker KS8.....	10
Bild 17: Röntgenbeugungsdiagramm des Industrie-Portlandzementklinkers L (vgl. Tabelle 5).....	11
Bild 18: Röntgenbeugungsdiagramm der Original-EOS 1 (Charge 206005) für EOS-Klinker KS1	12
Bild 19: Röntgenbeugungsdiagramm der reduzierten EOS 1 (Charge 206005) für EOS-Klinker KS1....	12
Bild 20: Röntgenbeugungsdiagramm der Original-EOS 1 (Charge 205576) für EOS-Klinker KS2	13
Bild 21: Röntgenbeugungsdiagramm der reduzierten EOS 1 (Charge 205576) für EOS-Klinker KS2....	13
Bild 22: Vergleich der Röntgenbeugungsdiagramme der Original-EOS 1 und der reduzierten EOS 1 (Charge 206005) für EOS-Klinker KS1 und von Industrie-Klinker L	14
Bild 23: Vergleich der Röntgenbeugungsdiagramme der Original-EOS 1 und der reduzierten EOS 1 (Charge 205576) für EOS-Klinker KS2 und von Industrie-Klinker L	14
Bild 24: Röntgenbeugungsdiagramm für EOS-Klinker KS3	15
Bild 25: Röntgenbeugungsdiagramm für EOS-Klinker KS4	15
Bild 26: Röntgenbeugungsdiagramm für EOS-Klinker KS5	16
Bild 27: Röntgenbeugungsdiagramm für EOS-Klinker KS6	16
Bild 28: Röntgenbeugungsdiagramm für EOS-Klinker KS7	17
Bild 29: Röntgenbeugungsdiagramm für die Pellets zum EOS-Klinker KS8-1	17

Bild 30: Röntgenbeugungsdiagramm für die Pellets zum EOS-Klinker KS8-2	18
Bild 31: Röntgenbeugungsdiagramm für EOS-Klinker KS8-2 (10 Minuten bei 1350 °C).....	18
Bild 32: Röntgenbeugungsdiagramm für EOS-Klinker KS9-3	19
Bild 33: Röntgenbeugungsdiagramm für EOS-Klinker KS20	19
Bild 34: Röntgenbeugungsdiagramm für EOS-Klinker KS21	20
Bild 35: Röntgenbeugungsdiagramm für die mit 9 M.-% Sekundäraluminium reduzierte EOS 1	20
Bild 36: EOS-Klinker KS9-3.....	21
Bild 37: Konventionelle Portlandzementklinkerpellets (Industrieklinker L).....	21
Bild 38: Verschiedene Laborklinker	22
Bild 39: Erzeugung von Hüttensand im Schmelzlabor des FEhS-Instituts.....	22
Bild 40: Erzeugung von EOS-Hüttensand KS10	23
Bild 41: Verminderung des Cr ₂ O ₃ -Gehalts in EOS-Klinkern und EOS-Hüttensanden durch die Reduktion der EOS (Reduktionsmittel: C; Ausnahme: KS 100).....	23
Bild 42: EOS-Hüttensand KS10.....	24
Bild 43: EOS-Hüttensand KS11.....	24
Bild 44: EOS-Hüttensand KS12.....	25
Bild 45: Industriell erzeugter Hüttensand.....	25
Bild 46: EOS-Hüttensand KS10 (Fraktion 40-63 µm) im Durchlichtmikroskop	26
Bild 47: EOS-Hüttensand KS13 (Fraktion 40-63 µm) im Durchlichtmikroskop	26
Bild 48: Röntgenbeugungsdiagramm für EOS-Hüttensand KS10.....	27
Bild 49: Röntgenbeugungsdiagramm für EOS-Hüttensand KS11.....	27
Bild 50: Röntgenbeugungsdiagramm für EOS-Hüttensand KS12.....	28
Bild 51: Röntgenbeugungsdiagramm für EOS-Hüttensand KS13.....	28
Bild 52-1: Korngrößenverteilung verschiedener gemahlener Klinker (I)	29
Bild 53: Festigkeitsentwicklung von Zementen mit je 50% Inertmaterial, Industrie- oder EOS-Klinker ...	30
Bild 54: Festigkeitsentwicklung von Zementen mit je 50% Inertmaterial, Industrie- oder EOS-Klinker ...	30
Bild 55: Frischmörtel mit einem Zement aus je 50% EOS-Klinker KS6 und Industrieklinker L (w/z = 0,5)	31
Bild 56: Hydratationswärmeentwicklung von Zementen mit je 50% Industrieklinker L und EOS-Klinker KS6 in Abhängigkeit von SO ₃ -Gehalt und Art der Sulfatträger (vgl. Tabelle 9)	32
Bild 57: Spezifischer Wärmefluss von Zementen mit je 50% Industrieklinker L und EOS-Klinker KS6 in Abhängigkeit von SO ₃ -Gehalt und Art der Sulfatträger (vgl. Tabelle 9)	33
Bild 58: Hydratationswärmeentwicklung und spezifischer Wärmefluss von Zementen mit je 50% Industrieklinker L und EOS-Klinker KS1-KS7.....	34
Bild 59: Korngrößenverteilung verschiedener gemahlener Hüttensande.....	35
Bild 60: Festigkeitsentwicklung von Zementen mit je 50% EOS-Hüttensand KS10 bis KS13 bzw. Industrie-Hüttensand und CEM I 42,5 R.....	35

Verzeichnis von Tabellen

Seite B-

Tabelle 1: Regionale Anteile der verschiedenen Stahlerzeugungsprozesse [Ehr15a]	1
Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der EOS 1 (Charge 206005), des Klinkers L und verschiedener anderer bindemittelrelevanter Stoffe (in M.-%).....	1
Tabelle 3-1: Chemische Zusammensetzung der EOS inkl. Konditionierstoffe und der EOS-Klinker bzw. EOS-Hüttensande (in M.-%).....	2
Tabelle 4-1: Mineralogische Zusammensetzung der EOS inkl. Konditionierstoffe und der EOS-Klinker bzw. EOS-Hüttensande	5
Tabelle 5: Mineralogische Analyse des Klinkers L (in M.-%), vergl. Bild 17	8
Tabelle 6: Zementchemische Kennwerte	8
Tabelle 7: Röntgenographisch ermittelte Mineralphasen nach Variation der Maximaltemperatur und der Haltezeiten bei EOS-Klinkern KS8-1 und KS8-2.....	9
Tabelle 8: Granulometrische Kenndaten der gemahlene Klinker.....	10
Tabelle 9: Variation von Sulfatgehalt und Sulfatträger beim EOS-Klinker KS6 (in M.-%), vergl. Bild 56 und Bild 57	10
Tabelle 10: Über die Reduktion zurückgewonnene Metallgehalte	11
Tabelle 11: Chemische Zusammensetzung der zurückgewonnenen Metallgehalte	11

Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen

Aft-Phase:	z. B. Monosulfathydrat $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$
Afm-Phase:	z. B. Trisulfathydrat, Ettringit $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ CaSO}_4 \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}$
C ₃ S:	Tricalciumsilikat $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$
C ₂ S:	Dicalciumsilikat $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$
C ₃ A:	Tricalciumaluminat $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
C ₄ AF:	Tetracalciumaluminatferrit $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
C ₄ AH ₁₉ :	Tetracalciumaluminathydrat $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$
EOS:	Elektroofenschlacke
GPS:	Gießpfannenschlacke
HBK:	Hartbranntkalk
HM:	Hydraulemodul nach Michaelis $\text{CaO} / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$
HS:	Hüttensand (= wassergranulierte Hochofenschlacke)
KSt:	Kalkstandard II nach Lea/Parker $\text{CaO} / (2,8 \times \text{SiO}_2 + 1,18 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \times \text{Fe}_2\text{O}_3) \times 100\%$
LDS:	LD (Linz-Donawitz)-Schlacke
M.-%:	Masse-%
NWG:	Nachweisgrenze
RBA:	Röntgenbeugungsanalyse
SM:	Silikatmodul nach Kühl $\text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$
SWS:	Stahlwerksschlacke
TM:	Tonerdemodul nach Kühl $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$
Vol.-%:	Volumen-%
WZ:	Walzzunder
w/z-Wert:	Wasser/Zement-Wert

1. Zusammenfassung

1.1 Durchgeführte Untersuchungen, Entwicklungen, Modellanwendungen mit Angabe des Ziels:

Ziel des Projekts war, auf der Basis flüssiger Elektroofenschlacke (EOS) umweltfreundlich ein Material zu erzeugen, das dem hydraulischen Portlandzementklinker vergleichbare Eigenschaften aufweist. Dabei sollte die flüssige EOS unter Verwendung von möglichst sekundären Reduktions- und Konditionierungsstoffen stofflich wie thermisch für die Klinkerphasenbildung genutzt werden. Sowohl aus ökologischer (CO₂-Emission, Rohstoff- und Primärenergiebedarf) wie ökonomischer (erhöhte EOS-Wertschöpfung, Beitrag zur Stahlstandortsicherung) Sicht ist es erforderlich, für die EOS eine Alternative zur Nutzung als Gesteinskörnung zu erschließen. Die Untersuchungen gliederten sich in

- Thermodynamische Berechnungen zur Reduktion der Metalloxide und zur Klinkerphasenbildung
- Reduktion der EOS im Labor des FEhS-Instituts mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln
- Konditionierung der EOS während oder nach der Reduktion mit unterschiedlichen Kalkträgern
- Chemische und mineralogische Charakterisierung des erzeugten Materials
- Ermittlung der zementtechnischen Eigenschaften des erzeugten Materials
- Anlagenkonzeption
- Betrachtung von ökologischen und ökonomischen Aspekten.

1.2 Erzielte Ergebnisse:

Die Laborversuche sowohl zum Reduktionsprozess als auch zur Klinkerphasenbildung verliefen aus technischer Sicht positiv. Die zementtechnische Leistungsfähigkeit der EOS-Klinker entspricht weitestgehend derjenigen von industriell erzeugten Klinkern vergleichbarer Konstitution. Ergänzend konnte aufgezeigt werden, dass auch EOS-Hüttensand erzeugt werden kann, dessen Eigenschaften ebenfalls denen herkömmlicher Hüttensande entsprechen. Kritisch beim EOS-Klinker können die relativ hohen MgO-Gehalte sein, da Periklas die Raumbeständigkeit gefährden kann. Derzeit führt die ökonomische Bewertung der Laborversuche zu dem Schluss, dass das Verfahren unter den gegenwärtigen Rahmenbedingungen nicht wirtschaftlich in die Praxis umzusetzen sein würde, da die Kosten für Energie, Reduktions- und Korrekturstoffe etc. weder im Stahlpreis berücksichtigt werden noch durch den Erlös für EOS-Klinker oder EOS-Hüttensand gedeckt werden können.

1.3 Empfehlungen für das weitere Vorgehen:

Um eine genaue Abschätzung der Anlagen- und Betriebskosten und der spezifischen CO₂-Emissionen vornehmen zu können, sind Versuche im Technikumsmaßstab unabdinglich. Dabei ist auch eine eingehende Charakterisierung der erzeugten EOS-Klinker (quantitative Bestimmung der Mineralphasen und der Glasphase, Klinkermikroskopie etc.) vorzunehmen. Bei erfolgreichem Abschluss der Versuche und deren positiver ökologischer und ökonomischer Einschätzung wäre eine Pilotanlage in einem Elektrostahlwerk zu konzipieren.

1.4 Kooperationspartner:

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

Das Vorhaben wurde gefördert unter dem Aktenzeichen 29689-21/2 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt.

2. Einleitung

2.1 Anlass der Untersuchungen

Neben der Stahlerzeugung über den Hochofen- und Blasstahl-Prozess kommt dem Verfahrensweg über den Elektrolichtbogenofen weltweit immer stärkere Bedeutung zu. Bei diesem wird im Wesentlichen Stahlschrott oder Eisenschwamm unter Einsatz elektrischer Energie aufgeschmolzen (Bild 1). Bedingt durch den Herstellungsprozess ist EOS nicht nur metall- und eisenoxidhaltig (20-30 M.-% Gesamt-Fe), sondern auch sehr CaO- und SiO₂-reich. Typische EOS enthält 20 bis 30 M.-% CaO, 10 bis 15 M.-% SiO₂ und 5 bis 10 M.-% MgO. Heutzutage wird die in Schlackenbeeten kristallin erstarrte EOS (Bild 2) als Mineralstoff im Straßen-, Erd- und Wegebau eingesetzt. Da sie keine (latent) hydraulische Eigenschaft aufweist wie Hüttensand (glasig erstarrte Hochofenschlacke) oder Portlandzementklinker, scheidet eine unmittelbare Anwendung gemahlener EOS als Bindemittelkomponente aus.

Die Zementindustrie trägt weltweit mit rd. 5-8 % zu den anthropogenen CO₂-Emissionen bei [Bat02, Ehr03]. Je Tonne Zement werden 0,73-0,99 t CO₂ emittiert. Vor dem Hintergrund der erwarteten Produktionszunahmen insbesondere in Asien und Südamerika (Bild 3) ist von einer weiteren Zunahme der zementbedingten CO₂-Emissionen zu rechnen (Bild 4). So kalkuliert das Battelle-Institut für 2050 einen Zementbedarf von rd. 5,5 Mrd. t, woraus CO₂-Emissionen in ähnlicher Höhe resultieren würden [Bat02]. Im Zuge der stetig intensiver geführten Diskussionen ist es aus ökologischer Hinsicht bezüglich einer Erhöhung der Ressourceneffizienz (natürliche Rohstoffe, Primärenergie) und der Verminderung von CO₂-Emissionen sinnvoll, die EOS als stofflich dem Portlandzementklinker "verwandtes" System für die Bindemittelherstellung verfügbar zu machen. Gleichzeitig ist es in wirtschaftlicher Hinsicht bezüglich einer Erhöhung des Deckungsbeitrags der Nebenprodukte zum kostenintensiven Stahlerzeugungsprozess sinnvoll, dass alternative hochwertige Anwendungsbereiche auch für die EOS erschlossen werden.

2.2 Projektziel

Ziel des zweijährigen Projekts war , in enger Kooperation mit dem FEhS-Institut sowie mit den Elektro Stahlwerken Benteler Steel/Tube GmbH und Georgsmarienhütte GmbH ein Konzept für ein umweltfreundliches Verfahren zu entwickeln, bei dem die schmelzflüssige EOS in ein Material mit Portlandzementklinkereigenschaften umgewandelt wird. Dieses neue Produkt würde in vielerlei Hinsicht die Umwelt schonen, insbesondere im Hinblick auf die Schonung natürlicher Ressourcen (Rohstoffe, Primärenergie), die Senkung von CO₂-Emissionen bei der Zementherstellung und die Stärkung der Kreislaufwirtschaft (gesicherte EOS-Nutzung). Ergänzend sollte der hohe Eisengehalt der EOS in metallischer Form zurückgewonnen werden, um ihn metallurgischen Prozessen wieder zugänglich zu machen. Es war nicht Ziel des Projekts, auf langfristige Sicht eine eigenständige Bindemittelproduktion innerhalb der Stahlindustrie aufzunehmen. Vielmehr bietet die Konvertierung der EOS den Vorteil, dass standortnahe Zement(mahl)werke ergänzend mit klinkerähnlichem Material versorgt werden könnten oder dass hüttensandähnliches Material auch an Standorten verfügbar wäre, die bisher aus geographischen Gründen (Konzentration der Hochöfen auf nur 5 Standorte in Deutschland) nicht wirtschaftlich mit Hüttensand versorgt werden können.

2.3 Stand der Technik

2.3.1 Herstellung und Nutzung der EOS

Während in Deutschland in den vergangenen Jahrzehnten die Anzahl der produzierenden Hochöfen auf 14 an 5 Standorten reduziert wurde, ist die Anzahl der Elektroofenstandorte aufgrund der guten Schrottbasis und weiterer Vorteile auf 18 gewachsen (Bild 5). In Deutschland beträgt der Anteil an der Rohstahlerzeugung 30 % (2014) [FV15]. Weltweit werden bei regional sehr großen Unterschieden zurzeit rd. 26 % des Rohstahls über diesen Verfahrensweg gewonnen. Dabei ist die Schlacke ein für den metallurgischen Prozess unabdingbares Werkzeug. Etwa 125 kg entstehen je t Elektrostahl und so wurden in den deutschen Elektrostahlwerken 2014 insgesamt ca. 1,7 Mio. t Elektroofenschlacke (EOS) erzeugt. Die weltweite Erzeugung beträgt rd. 55 Mio. t/a. Aus der bisher üblichen Erstarrung der flüssigen EOS an Luft, ggf. unter Verwendung von Kühlwasser, resultiert heute ein dunkelgraues, dichtes Schmelzgestein (Bild 2). Bisher wird die aufbereitete EOS als Mineralstoff z. B. im Straßenbau verwendet. Bereits die Nutzung dieses industriellen Nebenprodukts ist für die Umwelt sinnvoll, denn so werden natürliche Rohstoffressourcen geschont und Deponierung vermieden. Darüber hinaus weist EOS vorteilhafte technische Eigenschaften, wie z. B. einen hohen Abrasionswiderstand und eine hohe Wärmekapazität auf [FE94]. Vor dem Hintergrund geplanter Änderungen in der Umweltgesetzgebung könnte jedoch diese Nutzung der Schlacken als Gesteinskörnung erheblich eingeschränkt und damit eine teilweise Deponierung wieder notwendig werden. Eine stark eingeschränkte Nutzung bzw. eine Deponierung erheblicher EOS-Mengen belastet nicht nur die Umwelt, sondern auch die Wettbewerbsfähigkeit der deutschen Elektrostahlwerke im internationalen Vergleich. Somit könnte die Entwicklung eines Verfahrens zur Erzeugung umweltfreundlicher alternativer Produkte aus der EOS nicht nur Primärressourcen schonen und zur Umweltentlastung beitragen, sondern auch dazu, den Industriestandort Deutschland zu sichern.

2.3.2 Herstellung und Nutzung des Portlandzements

Die klassische Portlandzementklinkererzeugung erfolgt heute in der Regel in Drehrohröfen, in denen aus weitestgehend natürlichen gemahlene Rohstoffen, dem Rohmehl (Kalkstein, Ton), in einem energie- und CO₂-intensiven Sinterprozess der Klinker gebrannt wird [Loc00]. Je Tonne Klinker werden in modernen Anlagen gemäß BAT-Dokument etwa 5.200 MJ elektrische und thermische Energie sowie rd. 1,54 t Rohstoffe benötigt und rd. 1 t CO₂ emittiert [BAT10]. Seit einigen Jahren ist insbesondere die deutsche Zementindustrie (Jahresproduktion 2014: Zement 32,1 Mio. t, Klinker 23,9 Mio. t) intensiv darum bemüht, die zementspezifischen CO₂-Emissionen zu senken. Neben dem Einsatz von Sekundärbrennstoffen, die teilweise als "CO₂-neutral" gelten, steht die Substitution von konventionell erzeugtem Portlandzementklinker durch andere Zementbestandteile im Fokus [VDZ08]. Betrug im Jahr 2000 der Klinker/Zement-Faktor noch 0,81, so ist er bis zum Jahr 2014 auf 0,73 gefallen. Dies konnte überwiegend durch den verstärkten Einsatz von Hüttensand (granulierter Hochofenschlacke) und Kalksteinmehl erreicht werden [VDZ13].

Bild 6 zeigt die Produktionsentwicklung verschiedener Zementarten in Deutschland. Aus der Darstellung geht hervor, dass 2007 erstmals seit der Aufnahme der Produktion hüttensandhaltiger Zemente vor mehr als 100 Jahren ihr Marktanteil höher lag als der des Portlandzements. Ein limitierender Faktor für die

Herstellung von Kompositzementen ist die mit Ausnahme des Kalksteinmehls begrenzte Verfügbarkeit der zementnormgemäßen Kompositmaterialien. So wird beispielsweise die Hüttensandproduktion in Deutschland das heutige Niveau von 6-7 Mio. t/a nicht überschreiten. Ob in Zukunft auch Steinkohlenflugasche verstärkt als Zementbestandteil verwendet werden kann, hängt unter anderem von der Entwicklung des deutschen Kraftwerksparks ab. Darüber hinaus sind bestimmte Kompositzemente hinsichtlich ihrer betontechnischen Anwendung bisher limitiert.

Vor dem Hintergrund der Zementmarktentwicklung, der zunehmenden ökonomischen Bedeutung der CO₂-Diskussion (EU Emission Trading Scheme) sowie des politisch geförderten Trends zum "nachhaltigen Bauen" [BMV11] sind grundsätzlich sehr positive volkswirtschaftliche Randbedingungen für eine spätere wirtschaftliche Umsetzung der angestrebten Projektergebnisse gegeben.

Die chemische und mineralogische Zusammensetzung des Portlandzementklinkers bestimmt in allen Zementarten maßgeblich deren Reaktivität. Bild 7 zeigt, dass die 4 Hauptmineralphasen von Portlandzementklinkern unterschiedlich schnell hydratisieren und unterschiedlich zur Festigkeitsentwicklung beitragen. Bis 180 Tage dominiert der Festigkeitsanteil, der aus der Hydratation des C₃S resultiert. Nach 360 Tagen ist der Festigkeitsbeitrag des C₂S ähnlich. C₃A und C₄AF tragen nur wenig zur Festigkeitsentwicklung bei [Bog54]. Hinsichtlich des C₂S ist zu beachten, dass nur die α- und β-Varianten hydraulisch reagieren. Das sich bei langsamer Abkühlung bei etwa 500 °C bildende γ-C₂S Ziel ist inert. Darüber hinaus zerrieselt bei der β-γ-Umwandlung das Material. Für die Erzeugung eines klinkerähnlichen Materials aus Stahlwerksschlacke muss also vor dem Hintergrund gewünschter hoher Frühfestigkeiten Ziel sein, den C₃S-Anteil gegenüber dem C₂S-Anteil möglichst hoch einzustellen und den C₂S-Zerfall bei der Klinkerkühlung zu vermeiden. Der C₃A-Anteil reagiert zwar sehr schnell, liefert jedoch nur einen geringen Festigkeitsbeitrag. Zur Herstellung eines Portlandzements gehört daher die Zudosierung von Sulfatträgern, da ohne diese Zudosierung das C₃A unmittelbar nach Wasserzugabe reagiert und daher der Zementleim (Mörtel, Beton) unmittelbar danach nicht mehr zu verarbeiten ist. Die Sulfatzugabe ist für die Bildung von Tricalciumaluminatsulfathydrat (Ettringit) bzw. Monocalciumaluminatsulfathydrat verantwortlich, allgemein als AFt- und AFm-Phasen bezeichnet. Erst der Auf- und Abbau dieser Phasen ermöglichen eine technische Anwendung von Portlandzementklinker. Die Art der Sulfatträger und die Höhe des im Zement eingestellten SO₃-Gehalts sind also wichtige Stellparameter dafür, dass zum einen der Zementleim überhaupt für eine bestimmte Zeit (einige Stunden) zu verarbeiten ist und zum anderen für den Zeitpunkt des Erstarrungsbeginns und -endes.

2.3.3 Nutzung von Stahlwerksschlacken für die Zementherstellung

Die Idee, Stahlwerksschlacken (LDS oder EOS) auf verschiedene Weise für die Zementherstellung zu nutzen, ist nicht neu. Sie zielte in der Vergangenheit aber primär auf LDS und nicht auf EOS ab. Grundsätzlich kann man die vier Pfade Zumahlung zu Portlandzement (1), Verwendung als Rohmehlkomponente beim Klinkerbrand (2), Transformation zu Hochofenschlacke bzw. Hüttensand (3) und Transformation in ein klinkerähnliches Material (4) unterscheiden (Bild 8).

Die Zumahlung gemahlener konventioneller LDS, EOS oder auch von sekundärmetallurgischen Schlacken zum Zement (1. Pfad) ist zwar möglich, jedoch mit verschiedenen technischen Nachteilen verbunden [Ado11, Don97, Kol85, Ser86]. Hier sind insbesondere die minimale Reaktivität, der erhöhte Mahl-

energiebedarf und die Gefahr der unzureichenden Raumbeständigkeit durch Freikalk und/oder freies MgO zu nennen. In nicht-europäischen Staaten mit sehr expansiven Zementmärkten wie z. B. in China wird diese Option dennoch gelegentlich genutzt [GB92].

Die Verwendung als kalkreicher, aber CO₂-freier Rohmehlbestandteil für den konventionellen Klinkerbrennprozess (2. Pfad) wird in den USA in geringem Umfang praktiziert [Ami07, WO95]. Dies ist aber nur möglich, wenn nicht die strengen Cr-VI-Grenzwerte der EU für Zement zugrunde gelegt werden (2 ppm [Dir03]). Da der herkömmliche Klinkerbrennprozess oxidierend erfolgt und LDS rd. 1 M.-% Cr-III beinhaltet, wird der Cr-VI-Gehalt des Klinkers bei größeren Gehalten von LDS im Rohmehl signifikant angehoben, was wiederum eine enorm erhöhte Reduktionsmittelzugabe zum Zement erfordern würde.

Die Umwandlung der flüssigen basischen LDS ($\text{CaO/SiO}_2 > 1,5$) in eine flüssige saure "Hochfenschlacke" ($\text{CaO/SiO}_2 < 1,5$) (3. Pfad), die konventionell zum latent-hydraulischen Hüttensand granuliert wird, wurde ebenfalls untersucht. 2004 wurde hierzu der sogenannte ZEWA (Zero waste)-Prozess vorgestellt [CRM04]. Dieser Prozess basiert auf dem Einschmelzen von Mischungen basischer und saurer Komponenten (insbesondere Reststoffe), geeigneter Reduktionsmittel (Kohle, Koks, Ferro-Silizium) sowie Korrekturstoffe (Kalk, Bauxit) in einer elektrisch beheizten Pfanne. Der Prozess sollte je Tonne behandelte Schmelze 0,5-0,8 t CO₂ einsparen und über eine Amortisierungszeit von nur 1 Jahr verfügen, sofern er in einem Stahlwerk implementiert werden würde. Eine Pilotanlage wurde in den Vitkovice Steelworks (Tschechien) installiert. Problematisch war jedoch der sehr hohe Energiebedarf und die Tatsache, dass trotz hohen Konditionieraufwands nur auf einen zementtechnischen Vergleich mit Hüttensand abgestellt wurde [Fle04]. In [Muh09] wird die Behandlung und Wasserabkühlung von flüssiger EOS zu teils glasigem, teils kristallinem Material diskutiert. Man stellte fest, dass der Ersatz von 15 M.-% Klinker durch die behandelte EOS nicht zu einem Festigkeitsverlust führte, der Ersatz von 30 M.-% hingegen aber schon. Demnach erscheint das Verhältnis vom Aufwand zur Erzeugung der behandelten EOS zum zementtechnischen Nutzen als sehr ungünstig. In [Mef03] wird beschrieben, dass neben der Erzeugung künstlicher Hochfenschlacke auf Basis von LDS, Stäuben, Walzzunder u. v. a. in einem Elektroofen mit Hohlelektrode auch die Einstellung einer dem Klinker ähnlichen Chemie verfolgt wurde. Jedoch wurde kein Klinker tatsächlich hergestellt.

Auch die Transformation der flüssigen LDS (4. Pfad) wurde untersucht. Bereits 1967 beschrieb v. Ende sowohl theoretische Möglichkeiten als auch erste Tests im technischen Maßstab [End67]. LD- und LD-AC-Schlacken wurden mit Bauxit behandelt. Es wurden sowohl der Abkühleffekt durch die Al₂O₃-Zugabe als auch die Bildung hydraulischer Phasen (primär C₄(A, F)) und die Vermeidung von Freikalk beschrieben. Das Fazit war aber, dass diese modifizierte LDS nicht gleichwertig zu konventionell erzeugten Klinkern sei. 1984 beschrieb Piret die Behandlung flüssiger LDS in einem separaten 2 t-Elektrolichtbogenofen [Pir84]. Der Prozess gliederte sich in fünf Teilschritte auf: Zugabe von Al₂O₃ (Bauxit, Rotschlamm, Flugasche), Fe₂O₃- und FeO-Reduktion mit Kohlenstaub (20 min, 1650 °C), ggf. Anhebung der Basizität durch Zugabe von gemahlenem Kalk, Abguss der Schmelze in eine Pfanne und eine kontrollierte Kühlung bis 1264 °C. Der resultierende Klinker wurde zwar als nicht optimal, aber durchaus reaktiv und somit nutzbar beschrieben. Die Amortisierungszeit der Anlage wurde seinerzeit mit 3-11 Jahren angegeben, abhängig von der Produktionskapazität. In jüngerer Zeit gibt es für LDS wieder eine vergleichbare Entwicklung, die unter 3.3.4 diskutiert wird.

3. Vorhabensdurchführung und -ergebnisse

Nachfolgend werden die im Rahmen des Projekts ausgeführten Arbeiten detailliert beschrieben. Sie teilen sich auf in die Konzeption, Durchführung und Bewertung der labortechnischen Untersuchungen sowie die Konzeption der potentiell notwendigen Anlagentechnik. Beide werden abschließend im Hinblick auf die Zielsetzung des Projekts eingehend bewertet.

3.1 Darstellung der einzelnen Arbeitsschritte sowie der dabei angewandten Methoden und der erzielten Ergebnisse

3.1.1 Ausgangsstoffe

Als stoffliche Basis der Versuche wurden zwei betrieblich erzeugte Elektroofenschlacken verwendet. Die meisten Versuche wurden unter Verwendung der EOS 1 (Charge 206005) aus Georgsmarienhütte durchgeführt. In Tabelle 2 und Tabelle 3 ist deren chemische Zusammensetzung wiedergegeben. Tabelle 2 beinhaltet auch die Zusammensetzung weiterer bindemittelrelevanter Stoffe, wie z. B. von Portlandzementklinker oder wassergranulierter Hochofenschlacke (Hüttensand). Die Charge 206005 der EOS 1 wurde gewählt, da sie vom CaO-Gehalt (vergleichsweise niedrig) und vom FeO-Gehalt (relativ hoch) her eher pessimale Voraussetzungen mitbrachte. Die EOS 1 wurde aber exemplarisch auch an einer zweiten Charge (205576) mit eher durchschnittlicher chemischer Zusammensetzung untersucht (EOS-Klinker KS2), vgl. Tabelle 3. Orientierende Versuche wurden mit der EOS 2 aus Lingen durchgeführt (EOS-Klinker KS21).

Der stoffliche Nachteil der EOS im Vergleich zur LDS ist im Hinblick auf die Erzeugung klinkerähnlichen Materials insbesondere in den hohen MgO- und Fe-Oxid-Gehalten und den zu niedrigen CaO- und SiO₂-Gehalten zu sehen. Denn daraus folgt einerseits, dass erhebliche Reduktionsmittel- und Konditioniermittelmengen erforderlich sind und andererseits, dass ein Auftreten von freiem MgO (Periklas) in den Klinkerphasen nicht zu vermeiden sein wird. Ob sich dies kritisch auf die Raumbeständigkeit des erhärteten Zementsteins bzw. Mörtels/Betons auswirkt, hängt von der Menge und der Verteilung des gebildeten Periklas ab und ist zu überprüfen.

3.1.2 Reduktions- und Modifikationsversuche

3.1.2.1 Versuche zur Klinkererzeugung in einem Verfahrensschritt

Um die Metalloxide in der EOS zu verringern und dadurch theoretisch bereits deutlich in den Bereich eines Klinkers zu gelangen, wurde zunächst eine *klassische* Kohlenstoffreduktion durchgeführt, gefolgt von einer moderaten Abkühlung im Laborofen, für die EOS-Klinker KS1 bis KS4. Diese Versuche dienten primär dazu, die Verfahrensschritte Reduktion und Konditionierung zu optimieren. Auf besondere Maßnahmen für eine ausreichend schnelle Klinkerkühlung wurde dabei zunächst kein Wert gelegt, da es aufgrund der chemischen und physikalischen Unterschiede der Klinkerschmelzen im Vergleich zu konventionellem Portlandzementklinker denkbar war, dass darauf verzichtet werden kann. Es zeigte sich jedoch, dass dies nicht der Fall war.

Nach dem Erkalten der Schlacke war bereits optisch durch die helle Farbe erkennbar, dass u. a. Eisen und Mangan ausreduziert wurden. Innerhalb weniger Stunden konnte weiterhin eine Volumenexpansion, gefolgt von einem feinkörnigen Zerfall, beobachtet werden. Dieser Vorgang ist bereits von Schlacken aus der Sekundärmetallurgie als Dicalciumsilikatzerfall bekannt. Bedingt war dies durch die vergleichsweise

langsame Ofenabkühlung, wodurch es unterhalb von 500 °C zu einer Mineralphasenumwandlung kommt. Die monokline beta-Modifikation des Dicalciumsilikats (Larnit) wandelt sich zur rhombischen gamma-Modifikation (Calcio-Olivins), verbunden mit einer Volumenexpansion von etwa 12 %. Dieses Kristallwachstum führt dann zu einem Zerfall. Da das Calcio-Olivin nicht zur Hydraulizität beiträgt, ist deshalb die Stabilisierung des Larnits gewünscht.

Es ist bekannt, dass eine schnelle Abkühlung die Modifikationsumwandlung thermodynamisch unvorteilhaft werden lässt und den Larnit stabilisiert. Deshalb wurden die nachfolgenden Versuche so durchgeführt, dass nach Aufschmelzen und Reduktion eine schnelle „Klinkerkühlung“ durch das Ausgießen der Schmelze aus dem C-Tiegel auf eine indirekt mit Wasser gekühlte Stahlplatte stattfindet (Bild 9). Modifikationswechsel und Zerfall konnten dadurch verhindert werden.

Nach diesen ersten Optimierungen wurde angestrebt, die Verfahrensschritte Reduktion und Konditionierung in einem einzigen Prozess durchzuführen. Hintergrund war, dass die thermische Energie der flüssigen EOS maximal genutzt und der Prozess "einfach" ausgelegt werden sollte. Die schlackenmetallurgischen Versuche erfolgten im Schmelzlabor des FEhS-Instituts bei 1650 °C, da diese den betrieblichen Verhältnissen entspricht. Ab etwa 1420 °C trat der Schmelzbeginn ein.

Als Reduktionsmittel diente bei den meisten Versuchen der Kohlenstofftiegel, in dem die EOS in Kombination mit unterschiedlichen Zusätzen aufgeschmolzen wurden. Letztere waren insbesondere Kalkträger wie z. B. Gießpfannenschlacke. Ihr Anteil, bezogen auf die EOS, betrug 20-25 M.-% und war insbesondere dem CaO-Defizit der EOS geschuldet. Nachteilig bei der Nutzung des Kohlenstofftiegels war, dass der eigentliche Reduktionsmittelbedarf nicht gemessen werden konnte. Anhand der chemischen Analyse vor und nach der Reduktion sowie dem ermittelten Gewichtsverlust durch den in die Gasphase übergehenden Sauerstoff in Form von CO₂ konnte thermodynamisch jedoch der Kohlenstoffbedarf auf 2 Arten berechnet werden. Dire Reduktion der reinen EOS 1 (KS1) verbrauchte demnach etwa 12 % Kohlenstoff, bezogen auf die Ausgangsmenge Schlacke.

Neben Kohlenstoff, der eine endotherme Reduktionsreaktion bewirkt und somit den Energiebedarf des gesamten Prozesses maßgeblich beeinflusst, wurde auch preiswertes Sekundäraluminium als Reduktionsmittel untersucht, wobei diese Schmelzen in einem keramischen Tiegel ohne Kohlenstoff stattfanden. Der Vorteil von Aluminium als Reduktionsmittel ist, dass eine exotherme Reduktionsreaktion bewirkt wird. Diese war durch das sehr helle Leuchten der Schmelze erkennbar (Bild 11, rechts) und den Ausfall des Thermoelements des Tammannofens, welches bei über 1700 °C versagte. Die Reduktionswirkung war insgesamt jedoch unbefriedigend, insbesondere in Hinblick auf das Chrom(III)-oxid, welches in folgenden Prozessen zu Chrom-VI aufoxidiert würde, weshalb dieser Ansatz nicht weiter verfolgt wurde.

Aus technischer Sicht ist das oft unterschätzte Hauptproblem aller Ansätze zur Konditionierung flüssiger Schlacken die homogene Lösung der benötigten Korrekturstoffe. Schlacken neigen aufgrund ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit dazu, schnell einen "Deckel" zu bilden bzw. in den heterogenen Phasenbereich zu gelangen (Entmischung und partielle Kristallisation), was durch den extremen Viskositätsanstieg der flüssigen Schlacke die Zugabe und Auflösung von Additiven sowie die gesamte Schlackenhandhabung extrem behindert. Eine deutliche Temperaturerhöhung zur Behebung dieses

Problems ist zwar im Labormaßstab möglich, kann jedoch für einen betrieblichen Prozess nicht wirtschaftlich sein.

Auch bei den EOS-Versuchen ergab sich schnell, dass nach dem Reduktionsschritt die Viskosität der reduzierten flüssigen EOS so deutlich anstieg, dass das Auflösen der Korrekturstoffe und die weitere Handhabung der konditionierten Schlacke sehr erschwert wurde. So ist im Bild 9 (links) beim EOS-Klinker KS5 zu erkennen, dass zunächst noch eine ausreichend niedrige Viskosität vorlag. Allerdings wies dieser Klinker mit 45 M.-% CaO und 17 M.-% SiO₂ noch eine für die Klinkerphasenbildung unzureichende chemische Zusammensetzung auf. Im Bild 9 (rechts) ist beim EOS-Klinker KS6 zu erkennen, dass die Viskosität deutlich angestiegen war, obwohl die chemische Zusammensetzung mit 51 M.-% CaO und 17 M.-% SiO₂ immer noch vom anzustrebenden Wert entfernt war. Auch wurde die Reduktionswirkung beeinträchtigt, wie die Analyse der EOS KS7 zeigt (Tabelle 3) sowie die Segregation des flüssigen Metalls durch die Schlacke. Zur Verringerung der Viskosität die Schmelztemperatur auf 1700-1800 °C anzuheben, wie es für die erwähnte aktuelle Entwicklung zur LDS beschrieben wird [Lud15], schied aus ökonomischen Gründen aus.

3.1.2.2 Versuche zur Klinkererzeugung in zwei getrennten Verfahrensschritten

Es wurde daher entschieden, die weiteren Laborversuche in zwei voneinander losgelösten Verfahrensschritten durchzuführen. Zunächst wurde die EOS reduziert. Die im Tiegel erkaltete Schlacke wurde dann vom metallischen Anteil befreit und fein zerkleinert. In den Versuchen zum EOS-Klinker KS8 wurde die gemahlene reduzierte EOS mit ebenfalls feinen Korrekturstoffen (Ca(OH)₂, GPS) versetzt und zu Pellets geformt (Bild 12, Bild 13). Bei der Sinterung der Pellets im Muffelofen zeigte sich, dass die übliche Maximaltemperatur von 1450 °C zu hoch war. Bei diesen Versuchen wurden die verwendeten Al₂O₃-Tiegel völlig zerstört (Bild 16). Die zugehörigen Kalkulationen zeigten, dass bei der anstehenden chemischen Zusammensetzung und 1450 °C ein wesentlich höherer Anteil von Schmelzphase zu erwarten ist, als es für Portlandzementklinker üblich ist (39 M.-% statt 15-25 M.-%). Dies ist nicht nur nachteilig hinsichtlich der Versuchsdurchführung, sondern auch im Hinblick auf einige Klinkereigenschaften wie z. B. eine erhöhte Krustenbildung und eine geringere Kornporosität.

Ergänzende Sinterversuche an den Pellets zur Herstellung der EOS-Klinker KS8-1 (Zugabe von 30 M.-% CaO über Ca(OH)₂) und KS8-2 (Zugabe von 27,5 M.-% CaO über Ca(OH)₂ und 12,5 M.-% GPS), die sowohl Maximaltemperatur als auch Haltezeit variierten, ergaben, dass eine Sintertemperatur von 1350 °C ausreichend ist, um die angestrebten Klinkerphasen einzustellen. Die Sintertemperatur konnte demnach um 100 °C niedriger angesetzt werden, als es für die Herstellung von Klinker üblich ist, was aus ökologischer Sicht positiv zu bewerten ist. Sie wurde dann auch für die EOS-Klinker KS9-3, KS20 und KS21 festgelegt.

Bei den folgenden Versuchen wurde die aus labortechnischer Sicht einfachere Vorgehensweise des gemeinsamen Aufschlammens von EOS und Korrekturstoffen gewählt (Bild 14). Die getrockneten Mischungen wurden anschließend nach einem konventionellen Klinkerbrennprogramm bei 1350 °C für 1 h gesintert (Bild 15).

Es muss darauf hingewiesen werden, dass die vorstehend beschriebene Vorgehensweise nur eine Labormethode ist und nicht einer späteren industriellen Umsetzung entspricht. Bei dieser würde in einer

Hitze gearbeitet werden, d. h. die reduzierte heiße EOS würde in ein geeignetes Aggregat, z. B. ein Drehrohr, überführt, dort stofflich konditioniert und auch gesintert werden. Dies entspricht etwa einem verkleinerten herkömmlichen Klinkerdrehrohrföfen, der allerdings nicht mit nur im Calzinätor vorgewärmtem, sondern mit heißem Aufgabegut beschickt wird.

Die "Klinkerkühlung" im Labor erfolgte durch die Aufgabe des gesinterten Materials in eine indirekt mit Wasser gekühlte Auffangvorrichtung. Auf diese Weise entstand z. B. EOS KS9-3 (Tabelle 3). Die zugehörige Röntgenbeugungsanalyse (Bild 32) wies die Mineralphasen nach, die auch für Portlandzementklinker typisch sind, insbesondere C_3S , C_2S und C_3A . Allerdings wurden auch noch Gehalte an freiem CaO und MgO detektiert.

Bild 36 zeigt den Klinker KS 9-3, der – nach dem fehlgeschlagenen Sinterversuch mit dem EOS-Klinker KS8 (Bild 16) – der erste erfolgreich in zwei separaten Verfahrensschritten erzeugte EOS-Klinker des Projekts war. Mineralogisch war dieser Klinker jedoch noch nicht optimal eingestellt, da er z. B. noch Freikalk aufwies. Im Bild 36 sind die hellen Freikalkausscheidungen deutlich erkennbar. Der Kornhabitus unterscheidet sich natürlich herstellbedingt deutlich von dem üblicher Portlandzementklinkerpellets (Bild 37). Weitere Laborklinker zeigt Bild 38.

Das chemische Grundproblem der EOS, zu niedrige CaO -und zu hohe MgO-Gehalte, macht sich im hohen Anteil zuzugebender Korrekturstoffe bemerkbar. So wurde beim EOS-Klinker KS9-3 zunächst die EOS 1 unter Zugabe von 20 M.-% GPS reduziert und vorkonditioniert. Diese Schlacke wurde dann vor der Sinterung mit 42 M.-% weiterer Korrekturstoffe (36 M.-% CaO, 4 M.-% Quarzsand und 2 M.-% Fe_2O_3) versetzt. Zusammengefasst bedeutet dies, dass im EOS-Klinker KS9-3 noch 70 M.-% des ursprünglichen mineralischen Anteils der EOS 1 enthalten waren. Bezogen auf alle Einsatzstoffe (EOS 1, GPS, weitere Korrekturstoffe) betrug dieser Anteil nur noch 51 %.

Um einen spezifischen Einfluss der oben geschilderten Vorgehensweise und des Laborsinterprozesses auf die Leistungsfähigkeit der EOS-Klinker auszuschließen oder zumindest aufzuzeigen, wurden in gleicher Weise Referenzklinker hergestellt, die entweder eine typische Portlandzementklinkerzusammensetzung aufwiesen oder einen erhöhten MgO-Gehalt, so, wie er bei den EOS-Klinkern auftritt. Bild 38 zeigt den Referenz-Laborklinker KS R1 mit üblicher chemischer Zusammensetzung.

3.1.2.3 Versuche zur Hüttensanderzeugung

Aus der in Tabelle 2 bzw. Tabelle 3 gezeigten Zusammensetzung lässt sich ableiten, dass die Original-EOS 1 und die reduzierte EOS KS1 eine Basizität $((CaO+MgO)/SiO_2)$ von 2,5 aufwiesen. Für Hochofenschlacken bzw. Hüttensande liegt dieser Wert in Mitteleuropa zwischen 1,0 bis 1,5. Die Anforderung der Zementnorm DIN EN 197-1 an die Basizität von Hüttensand beträgt lediglich 1,0. Höhere Basizitäten sind grundsätzlich positiv einzuschätzen in Bezug auf die Reaktivität eines Hüttensands im Sinne der Festigkeitsentwicklung von damit hergestellten Zementen [Ehr06]. Ab Basizitäten > 3 , wie sie für LDS typisch sind, ist allerdings davon auszugehen, dass auch bei schneller Abkühlung unter üblichen Bedingungen kein weitestgehend glasiger Zustand erreicht werden kann, der jedoch Voraussetzung für das latent hydraulische Verhalten von Hüttensand ist.

Da Elektroofenschlacke eine Basizität < 3 aufweist, war es also naheliegend, als Alternative zu den vorstehend diskutierten Untersuchungen zur Erzeugung klinkerähnlichen Materials auch der Frage nachzugehen, ob es durch Reduktion sowie SiO_2 -Konditionierung der EOS und anschließender Nassgranulation möglich ist, ein hüttensandähnliches Material zu erzeugen. Diese Vorgehensweise verzichtet vollständig auf den oben beschriebenen zweiten Verfahrensschritt Konditionierung und Sinterung. Jedoch ist zu beachten, dass auch "nur" ein Material erzeugt wird, dessen Hydraulizität geringer als die des Portlandzementklinkers ist. Dessen ungeachtet sind hüttensandhaltige Zemente in Deutschland seit 1909 genormt, seit vielen Jahrzehnten erprobt und hatten 2014 einen Marktanteil am Inlandsversand von immerhin 39 % (vgl. Bild 6).

Um sicherzustellen, dass aus der reduzierten EOS 1 durch Nassgranulation tatsächlich ein glasiges Material erzeugt werden kann, wurde die flüssige EOS im Gegensatz zu den Versuchen zur Klinkerherstellung mit Si-Trägern (FeSi75 und Quarzsand) nicht basisch, sondern sauer konditioniert. Vorteilhaft dabei war, dass nur relativ geringe Si-Zugaben notwendig waren.

Zudem hatte die Konditionierung mit Si-Trägern noch mehrere Vorteile. Das Absenken der Basizität durch einen höheren SiO_2 Anteil führte, im Gegensatz zu Kalkträgern, zu einer Verringerung der Viskosität, sodass die Konditionierung gemeinsam mit der Reduktion in einem Prozessschritt erfolgen konnte, ohne dass es zu Handlings-Problemen kam. Weiterhin ist Quarzsand deutlich kostengünstiger als die Nutzung von Hartbranntkalk.

Zur Herstellung eines Hüttensands wurden die verschiedenen Einrichtungen wie die Nassgranulationsapparatur im Schmelzlabor des FEHS-Instituts für diese Versuche genutzt. Die Versuche zeigten, dass es problemlos möglich war, aus der reduzierten EOS mittels Nassgranulation (Bild 39, Bild 40) ein hüttensandähnliches Material zu erzeugen (EOS KS10 bis KS13).

3.1.3 Charakterisierung der EOS-Klinker und EOS-Hüttensande

3.1.3.1 Charakterisierung der EOS-Klinker

Neben der geeigneten chemischen Zusammensetzung ist die Einstellung der für die hydraulische Reaktivität relevanten Klinkerphasen wesentliche Voraussetzung für die Erzeugung eines klinkerähnlichen Materials auf Basis der Elektroofenschlacke. Bild 17 zeigt die Röntgenbeugungsanalyse für den industriell erzeugten Portlandzementklinker L, der für die zementtechnischen Untersuchungen verwendet wurde. Die quantitative mineralogische Analyse des Klinkers L findet sich in Tabelle 5. Sie stimmt relativ gut mit den nach Bogue berechneten Werten überein. Die Art und das Mengenverhältnis der Mineralphasen wurden als Zielgröße für die EOS-Klinker definiert.

Eine Übersicht über die chemische Zusammensetzung der EOS-Klinker und ihre röntgenographisch ermittelten Mineralphasen findet sich in Tabelle 3 und Tabelle 4. Im Rahmen des Projekts war es nicht vorgesehen, die gebildeten Klinker- und Glasphasen quantitativ zu bestimmen oder z. B. C_3A -Modifikationen auszuweisen. Dies wäre jedoch im Rahmen eines möglichen Folgeprojekts angebracht, um die Qualität der EOS-Klinker optimieren zu können.

Bei allen EOS-Klinkern finden sich mehr oder weniger hohe Gehalte an freiem MgO (Periklas), die durch den hohen MgO-Gehalt der Basis-Elektroofenschlacken bedingt sind. Die Zementnorm DIN EN 197-1 begrenzt den MgO-Gehalt für Klinker auf 5 M.-%, da Periklas mit Wasser unter erheblicher

Volumenzunahme zu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Brucit) reagiert und daher sowie aufgrund der nur langsam erfolgenden Reaktion potentiell die Raumbeständigkeit des erhärteten Zementsteins bzw. Mörtels/Betons gefährdet.

Es ist gerade im Hinblick auf eine zementtechnische Anwendung und die Umweltverträglichkeit der EOS-Klinker wichtig zu erwähnen, dass durch den Reduktionsschritt der größte Teil des sich in der Original-EOS befindlichen Chroms in die metallische Phase übergeleitet wurde (Bild 41). Darüber hinaus lag der geringe im EOS-Klinker verbliebende Chromgehalt nur zu maximal 0,2 mg/kg als Cr-VI (Chromat) vor (EOS-Hüttensand KS13), das für seine allergene Wirkung bekannt ist. In den meisten Fällen lag er bei 0,1 mg/kg (EOS-Klinker KS4 und KS6 sowie EOS-Hüttensand KS10 und KS12) oder darunter (EOS-Klinker KS 3, KS5, KS7 und EOS-Hüttensand KS13). EOS-Klinker und -Hüttensande erfüllen somit das in Europa geltende Limit von 2 mg/kg Cr-VI [DIR05], ohne dass Chromreduktionsmittel, wie z. B. Eisen (II)-Sulfat, zugegeben werden müssen. Herkömmliche Klinker hingegen weisen in Deutschland rohstoffbedingt Cr-VI-Gehalte zwischen 1 mg/kg und 30 mg/kg auf [VDZ1999].

Grundsätzlich funktionierte der Versuchsansatz, die Verfahrensschritte Reduktion und Konditionierung in einem einzigen Gefäß durchzuführen. Dies zeigt die chemische Analyse z. B. für die reduzierte EOS KS1 im Vergleich zur Analyse der Original-EOS 1 (Tabelle 3).

Bild 18 und Bild 19 bzw. Bild 20 und Bild 21 zeigen die Röntgenbeugungsdiagramme für die EOS 1 vor und nach der Reduktion für zwei verschiedene betriebliche Chargen der EOS 1. Der signifikante Abbau der Fe-Oxide durch die Reduktion findet sich in den Diagrammen wieder. Die Gegenüberstellung der Diagramme für die reduzierten EOS mit dem Röntgenbeugungsdiagramm für den Industrieklinker L zeigt aber auch, dass die angestrebten Mineralphasen zunächst nicht eingestellt wurden (Bild 22, Bild 23). Dies gilt in gleicher Weise für die EOS-Klinker KS3 und KS4 (Tabelle 4).

Der EOS-Klinker KS5 entsprach chemisch dem EOS-Klinker KS3, war jedoch auf einer indirekt mit Wasser gekühlten Metallrampe schnell abgekühlt worden (Bild 9, links). Bild 26 zeigt das zugehörige Röntgenbeugungsdiagramm. Man erkennt, dass zwar im Gegensatz zum EOS-Klinker KS3 C_2S erzeugt wurde, jedoch kein C_3S , C_3A oder C_4AF . Der gebildete Gehlenit ($2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) steht für eine Hydratationsreaktion nicht zur Verfügung. Gehlenithydrat ($2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) bildet sich bei der Zementhydratation nur unter extremen Bedingungen, z. B. bei sehr hoher Alkalihydroxidkonzentration in der Porenlösung [Loc00].

Betrachtet man das Röntgenbeugungsdiagramm für den EOS-Klinker KS6 (Bild 27) so erkennt man, dass die angestrebten Mineralphasen C_3S , C_2S und C_3A eingestellt wurden. Jedoch erkennt man auch, dass der C_3A -Anteil relativ hoch war und dass auch noch metallisches Eisen detektiert wurde. Dies belegt, dass die beobachtete hohe Viskosität der Klinkerschmelze (Bild 9, rechts) eine völlige Abtrennung des reduzierten Eisens verhinderte.

Der EOS-Klinker KS7 wies bereits alle 4 typischen Klinkerphasen auf (Tabelle 4), allerdings nur in geringen Anteilen (Bild 28). Im Röntgenbeugungsdiagramm ist außerdem ein hoher Anteil von Freikalk zu erkennen.

Bild 29 und Bild 30 zeigen die Röntgenbeugungsdiagramme der für die Sinterung der EOS-Klinker KS8-1 und KS8-2 vorbereiteten Pellets. Diese wurden unter Zugabe von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Portlandit) als Kalkträger hergestellt, woraus die deutlich erkennbaren $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Peaks resultierten. Die Sinterung dieser Pellets

erfolgte bei zu hoher Temperatur (vgl. Bild 16), weshalb zementtechnische Untersuchungen unterbleiben mussten. Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse an den Proben, die bei der Ermittlung der optimalen Sintertemperatur entstanden, sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Sie zeigen, dass bei einer Sintertemperatur von 1300 °C bis 1350 °C die angestrebten Klinkermineralphasen eingestellt werden können. Dass in den Röntgenbeugungsanalysen der gesinterten Proben ebenfalls Portlandit nachgewiesen wurde (, wenn auch nur in geringere Mengen), obwohl sich Portlandit bis 1000 °C thermisch zersetzt, ist darauf zurückzuführen, dass sich der im Sinterprozess gebildete Freikalk nicht vollständig zu anderen Mineralphasen umgesetzt hat. Dies belegen ja auch die z. T. ermittelten CaO-Peaks, wie z. B. beim EOS-Klinker KS8-2, der 10 Minuten bei 1350 °C gesintert wurde (Bild 31). Dieser Freikalk ist sehr reaktiv und die analysenfein gemahlene Proben reagieren erfahrungsgemäß bereits mit der Luftfeuchte schnell wieder zu "sekundärem" Ca(OH)_2 .

Für die in den getrennten Verfahrensschritten Reduktion und Konditionierung/Sinterung erzeugten EOS-Klinker KS9-3, KS20 und KS21 zeigen die zugehörigen Röntgenbeugungsdiagramme (Bild 32, Bild 33, Bild 34), dass die Hauptklinkerphasen eingestellt werden konnten.

Während der EOS-Klinker KS9-3 mit 7,50 M.-% noch einen relativ hohen Freikalkgehalt aufwies, betrug dieser bei den EOS-Klinkern KS20 (aus EOS 1) und KS21 (aus EOS 2) nur noch 1,49 M.-% bzw. 0,53 M.-%. Dies korreliert mit dem aus den chemischen Analysen berechneten Kalkstandard KSt II (107%, 94%, 94%). Der Kalkstandard ist aufgrund theoretischer Überlegungen ein Maß dafür, ob das Rohmehl so zusammengesetzt ist, dass in einem Portlandzementklinker alles vorhandene CaO in die 4 Hauptphasen C_3S , C_2S , C_3A und C_4AF eingebunden werden kann. Werte > 100% weisen auf einen Kalküberschuss hin, der sich im Auftreten von Freikalk niederschlägt. Ein Wert von 102% sollte nicht überschritten, ein Wert von 0,66 nicht unterschritten werden [Küh58]. Kleine KSt II-Werte weisen darauf hin, dass zu wenig C_3S gebildet wird, das den größten Anteil an der Festigkeitsbildung hat (Bild 7), und zuviel C_2S , das weniger reaktiv und auch schwerer mahlbar ist [Loc00].

Der für 1450 °C berechnete Schmelzphasenanteil lag für diese 3 EOS-Klinker bei 42%, 45% und 54%. Diese Werte liegen deutlich über denen konventioneller Klinker (15-25 M.-%, siehe oben). Obwohl die EOS-Klinker nur bei 1350°C gesintert wurden, ist davon auszugehen, dass ihr Schmelzphasen- bzw. Glasanteil dennoch über dem konventioneller Klinker liegt.

Der Vollständigkeit halber sind Kalkstandard und Schmelzphasenanteil, aber auch weitere in der Zementchemie übliche Kennwerte in Tabelle 6 zusammengestellt. Im direkten Vergleich mit den Werten für den Portlandzementklinker L erkennt man die z. T. deutlichen Unterschiede.

Bild 35 zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm für die mit 9 M.-% Sekundäraluminium reduzierte EOS 1 zur Herstellung des EOS-Klinkers KS100 (Bild 11). Man erkennt, dass auch nach der Reduktion erhebliche Anteile von FeO (Wüstit) vorlagen. Die chemische Analyse wies einen FeO-Gehalt von 14,8 M.-% auf und einen metallischen Fe-Anteil von immerhin 1,46 M.-%. Auch der Cr_2O_3 -Gehalt der reduzierten EOS lag noch deutlich über dem der anderen EOS-Klinker. Da bei diesem Versuch keine weitere stoffliche Modifikation der EOS erfolgte, wurden natürlich auch keine Klinkerphasen gebildet. Daher war es nicht sinnvoll, zementtechnische Untersuchungen mit dem Material durchzuführen.

3.1.3.2 Charakterisierung der EOS-Hüttensande

Bild 42 bis Bild 44 zeigen die reduzierte und mit Sand modifizierten EOS-Hüttensande KS11, KS12 und KS13, die durch Laborgranulation abgekühlt worden waren. Diese sind optisch nicht von industriell erzeugtem Hüttensand (Bild 45) zu unterscheiden. Lediglich die Sieblinie der Labor-Hüttensande ist etwas gröber als die der meisten industriell erzeugten Hüttensande. Dies ist auf die spezifischen Eigenschaften der Laborgranulationsanlage zurückzuführen (Geometrie, Wasserdruck etc.) und spielt für die Bewertung der zementtechnischen Eigenschaften keine Rolle.

Der Glasgehalt der EOS-Hüttensande war sehr hoch, entsprach dem konventioneller Hüttensande und stellt somit die notwendige Grundlage für deren latent-hydraulisches Verhalten dar. Er betrug beim KS10 und KS11 jeweils 99 Vol.-%, beim KS12 100 Vol.-% und beim KS13 98 Vol.-%. Bild 46 zeigt die Fraktion 40-63 µm des EOS-HS KS10, die zur optischen Bestimmung des Glasgehalts im Durchlichtmikroskop verwendet wird [Dri94]. Bild 47 zeigt den EOS-Hüttensand KS13. Die geringen kristallinen Anteile erscheinen im Polarisationsmikroskop als farbig leuchtende Bestandteile. Auch die Röntgenbeugungsdiagramme zeigen für die EOS-Hüttensande KS10 bis KS13 aufgrund ihrer amorphen Struktur im Wesentlichen den typischen "Glasbuckel" (Bild 48 bis Bild 51). EOS-Hüttensand KS13 weist einen geringen Anteil an Merwinit ($3 \text{ CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{ SiO}_2$) auf. Ein geringer Anteil Quarz beim EOS-Hüttensand KS12 muss verunreinigungsbedingt aufgetreten sein.

In Tabelle 3-3 ist die chemische Zusammensetzung der EOS-Hüttensande aufgeführt. Ihre Basizität ($\text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2$) lag bei 1,57 (KS10), 1,67 (KS11), 1,15 (KS12) und 1,86 (KS13). Die Spannweite bei üblichen mitteleuropäischen Hüttensanden liegt zwischen 1,0 und 1,5. Die EOS-Hüttensande KS10, KS11 und KS13 waren also auf eine überdurchschnittliche hohe Basizität eingestellt worden, was vorteilhaft für deren Reaktivität ist [Ehr06].

Als nachteilig wird im Allgemeinen ein erhöhter MnO-Gehalt angesehen. Die EOS-Hüttensande wiesen mit 2,0 M.-% bis 5,14 M.-% deutlich höhere MnO-Gehalte auf, als es bei Hüttensanden üblich ist (Mittelwert 0,7 M.-%). Es ist jedoch bis heute unklar, ob dies einem tatsächlichen chemischen Einfluss zuzurechnen ist oder aber der Tatsache, dass bei früheren Hochofenschlacken erhöhte MnO-Gehalte ein Indiz für eine geringere Ofentemperatur waren und eigentlich diese für eine geringere Reaktivität des Hüttensands verantwortlich sind [Ehr06].

Ein weiterer chemischer Parameter, der sich bereits bei Gehalten ab 1 M.-% negativ auf die Hüttensandreaktivität auswirkt, ist TiO_2 . Mit 0,53 M.-% bis 0,59 M.-% lagen aber die Gehalte der EOS-Hüttensande im unkritischen Bereich.

3.1.4 Zementtechnische Untersuchungen

3.1.4.1 Untersuchungen mit EOS-Klinker

Da die Schmelz- und Konditionierungsversuche sehr aufwändig waren, stand nur wenig Probenmaterial für zementtechnische Untersuchungen zur Verfügung. Für diese wurden die Klinkerproben in einer Scheibenschwingmühle auf Zementfeinheit (rd. 4000 cm^2/g nach Blaine) zerkleinert. Zur vergleichenden Beurteilung der Reaktivität verschiedener Klinker ist es natürlich wichtig, dass vergleichbare Feinheiten eingestellt werden, die durch den Blainewert nach DIN EN 196-6 und die mittels Lasergranulometrie ermittelte Korngrößenverteilung gekennzeichnet werden. Bild 52 zeigt die Korngrößenverteilungen für die

verschiedenen gemahlene Klinker und das Inertmaterial Quarzmehl. Man erkennt, dass bei allen Proben der $d_{50\%}$ -Wert bei 10-12 μm liegt. Die granulometrischen Kennwerte sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Die EOS-Klinker wurden in Mischungen mit 50 M.-% eines industriell hergestellten und auf rd. 4200 cm^2/g gemahlene Portlandzementklinkers L (vgl. Tabelle 2) sowie mit Anhydrit als Sulfatträger gemäß DIN EN 196-1 untersucht. Es wurde auch ein Laborzement nur unter Verwendung des Klinkers L hergestellt. Der Gesamtsulfatgehalt aller Laborzemente wurde auf 3,5 M.-% eingestellt. Dies ist in der Zementnorm DIN EN 197-1 der maximale Wert für die Festigkeitsklassen bis 42,5 N. Für höhere Festigkeitsklassen sind 4,0 M.-% gestattet. In Bild 53 und Bild 54 sind die Festigkeitsentwicklungen der Zemente dargestellt, bei denen je 50 M.-% Klinker L mit inertem Material, Referenz- bzw. EOS-Klinkern kombiniert wurden. Einige Zemente wurden ergänzend auch mittels Wärmeflusskalorimetrie untersucht.

Die Grafiken zeigen, dass es mit der beschriebenen Vorgehensweise unter Trennung der Verfahrensschritte Reduktion und Klinkerbrand grundsätzlich möglich ist, Laborklinker herzustellen, deren Leistungsfähigkeit derjenigen von Industrieklinkern entspricht. Ein spezifischer Einfluss der gewählten Vorgehensweise beim Laborklinkerbrand gemäß Bild 15 war nicht zu erkennen.

Da die mineralogischen Analysen gezeigt hatten, dass aufgrund der Konditionierung und/oder der ungenügenden Kühlung die angestrebte Klinkerzusammensetzung bei den EOS-Klinkern KS1 bis KS5 nicht erreicht wurde, verwundert es nicht, dass die in Bild 53 und Bild 54 dargestellten Festigkeitsentwicklungen für diese EOS-Klinker signifikant hinter derjenigen von Zementen mit Industrie- oder Laborklinkern zurückblieben und maximal denjenigen entsprachen, die mit Inertmaterial erreicht wurden.

Mit EOS KS2 wurde kein Zement hergestellt, da die mineralogische Zusammensetzung überhaupt keine hydraulische Phase aufwies.

Der EOS-Klinker KS6 war beim Standard-w/z-Wert von 0,5 nicht zu verarbeiten (Bild 55), weshalb auch keine Festigkeitsuntersuchungen mit diesem Klinker erfolgen konnten. Ursache für das negative Verarbeitungsverhalten war die unzureichende, dem vorhandenen (hohen) C_3A -Gehalt nicht angemessene Sulfatdosierung. Sie führte mutmaßlich dazu, dass neben AFt- und AFm-Phasen auch Tetracalciumaluminathydrat (C_4AH_{19}) gebildet wurde, dessen große tafelförmige Kristalle zu einem schnellen Ansteifen bzw. Erstarren führen [Loc00]. Da allerdings die Zementnorm DIN EN 197-1 den Sulfatgehalt auf maximal 4,0 M.-% begrenzt und 3,5 M.-% bereits eingestellt waren, wäre eine höhere als die gewählte Dosierung auch nicht sinnvoll gewesen.

Mit dem EOS-Klinker KS6 wurden Sulfatoptimierungsversuche durchgeführt (Tabelle 9). Die mittels Wärmeflusskalorimetrie über eine Hydratationszeit von 168 h bei einem w/z-Wert von 0,5 hinweg erfasste Hydratationswärmeentwicklung zeigte erwartungsgemäß eine deutliche Abhängigkeit der Klinkerreaktion von Art und Menge der Sulfatträger (Bild 56, Bild 57). In die Grafiken wurde zum Vergleich die Hydratationswärmeentwicklung des bei den Versuchen mit EOS-Hüttensand verwendeten Portlandzements CEM I 42,5 R aufgenommen. Die Maxima der Kurven kennzeichnen die Reaktion des C_3S . Man erkennt, dass gegenüber dem Portlandzement die Maxima für den EOS-Klinker KS6 generell bei späteren Hydratationszeitpunkten auftraten, was ein Indiz für eine niedrigere Reaktivität des C_3S , das aus dem EOS-Klinker stammte, sein könnte. Ursache hierfür können z. B. der Einbau von Fremdionen in

das Kristallgitter des C_3S sein. Weitergehende Analysen konnten jedoch im Rahmen des Projekts nicht durchgeführt werden. Die Zemente reagierten bei Verwendung eines Gemischs aus Anhydrit und Gipsstein früher als bei Verwendung von reinem Anhydrit, was auf die unterschiedliche Lösungsgeschwindigkeit der Sulfatträger zurückzuführen ist. Die Intensität der Reaktion wurde maßgeblich von der Höhe des Sulfatgehalts beeinflusst; je höher der Sulfatgehalt des Zements war, desto höher war auch das Maximum des Wärmeflusses. Grundsätzlich kann die Reaktion von EOS-"Klinkern" auf die gleiche Weise gesteuert werden wie die konventioneller Portlandzementklinker.

Der EOS-Klinker KS7, bei dem zum ersten Mal alle 4 mineralogischen Klinkerhauptphasen eingestellt worden waren, lieferte immerhin ab einem Alter von 7 Tagen einen geringen Festigkeitsbeitrag.

In Bild 58 ist die Hydratationswärmeentwicklung der vorstehend diskutierten Zemente mit den EOS-Klinkern KS1 bis KS7 dargestellt, dazu im Vergleich die Wärmeentwicklung des Labor-Portlandzements bzw. von dessen Mischung mit 50 M.-% Inertmaterial (Quarzsandmehl). Man erkennt deutlich, dass die Wärmeentwicklung bei Ersatz von 50 M.-% Portlandzementklinker durch die EOS-Klinker signifikant verringert wird. Allerdings liegt sie stets über derjenigen der Mischung mit Inertmaterial. Insbesondere bei der Betrachtung der Kurven für die EOS-Klinker KS1, KS3 und KS5, die keinen eigenen Festigkeitsbeitrag erkennen ließen (Bild 53 und Bild 54), wird deutlich, dass Wärmeentwicklung und Festigkeitsentwicklung nicht korrelieren müssen, wenn man das stoffliche System des Zements verändert.

EOS-Klinker KS8 stand aufgrund des beschriebenen Problems zu hoher Schmelzphasenanteile (Bild 16) für zementtechnische Untersuchungen nicht zur Verfügung.

Der Festigkeitsbeitrag der EOS-Klinker KS9-3 und KS20 war bereits nach 2 Tagen signifikant. Er entsprachen demjenigen, der mit dem unter gleichen Bedingungen gesinterten Laborklinker mit erhöhtem MgO-Gehalt erhalten wurde.

Der EOS-Klinker KS21 wurde aus der 2. im Projekt verwendeten EOS hergestellt. Man erkennt einen etwas geringeren Festigkeitsbeitrag, der auf die mit 54 M.-% (berechnet für 1450°C) sehr hohe Schmelz- bzw. Glasphase dieses "Klinkers" zurückzuführen ist (Tabelle 6), die naturgemäß keine hydraulische Phase enthält.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass die Trennung der Verfahrensschritte Reduktion und Klinkerbrand zu EOS-Klinkern führte (KS9-3, KS20, KS21), deren Leistungsfähigkeit (im Sinne von Festigkeitsentwicklung) mit der von herkömmlichen Portlandzementklinkern vergleichbar ist.

3.1.4.2 Untersuchungen mit EOS-Hüttensand

Die Hüttensandproben wurden, wie für die Klinkerproben bereits beschrieben, in der Scheibenschwingmühle aufbereitet. Bild 59 zeigt die zugehörigen Korngrößenverteilungen. Man erkennt, dass die gegenüber Klinker schwerer mahlbaren EOS-Hüttensande in der Scheibenschwingmühle nur auf eine etwas geringere Feinheit gemahlen werden konnten als in der 10 kg-Kugelmühle. Darüber hinaus wiesen die in der Kugelmühle gemahlene Industrie-Hüttensande eine etwas steilere Korngrößenverteilung auf, was sich im höheren Steigungsmaß n bemerkbar machte.

Die Mehle wurden, wie in der Hüttensandmehlnorm DIN EN 15167-1 beschrieben, in Kombination mit 50 M.-% CEM I 42,5 R (ebenfalls hergestellt mit Klinker L) untersucht. Der Zement erfüllte die Anforderungen der DIN EN 15167-1 an einen Prüfzement (Blainwert $\geq 3000 \text{ cm}^2/\text{g}$, C_3A -Gehalt 6-12 M.-%, Na_2O -Äquivalent 0,5-1,2 M.-%).

Bild 60 zeigt, dass der Festigkeitsbeitrag der glasigen EOS demjenigen entsprach, den auch konventionelle Hüttensande mit vergleichbarer chemischer Zusammensetzung und Glasgehalt aufwiesen (HSD 253 bzw. HSD 394). Dabei ist zu beachten, dass in der Scheibenschwingmühle nur etwas geringere Feinheiten eingestellt werden konnten ($3690\text{-}3930 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach Blaine), als es für Hüttensande in der 10 kg-Kugelmühle des FEhS-Instituts üblich ist (rd. $4200 \text{ cm}^2/\text{g}$). Da die Feinheit des gemahlene Hüttensands eine wesentliche Rolle für dessen Reaktivität spielt, wäre demzufolge bei vergleichbarer spezifischer Oberfläche noch eine entsprechend höhere Festigkeit zu erwarten.

Untersuchungen zum Verarbeitungsverhalten der mit EOS-Hüttensand hergestellten Zemente wurden nicht durchgeführt, da diese primär von der Korngrößenverteilung des gemahlene glasigen Materials abhängen, aber nicht von dessen Ursprung (Elektro- bzw. Hochofenschlacke).

3.1.5 Untersuchungen zur Metallqualität

Nach erfolgreicher Reduktion der EOS wurde das rückgewonnene Metall abgetrennt. Tabelle 10 zeigt den Anteil des Metallgehalts, der bei den verschiedenen Versuchen erzeugt wurde.

Nach Reduktion der EOS 1 lagen z. B. bei der EOS KS5 immerhin 28,8 M.-% des Materials in metallischer Form vor. Im Hinblick auf eine ökonomische Bewertung des Prozesses kommt daher der Metallqualität große Bedeutung zu. Die chemischen Analysen zeigen, dass z. B. die Gehalte an P, Mn oder Cr deutlich über den Anforderungen liegen, die an die Rohstahlqualität gestellt werden. Auch Cu-Gehalte von bis zu 0,06 M.-%, die metallurgisch nicht entfernt werden können, lassen nur einen begrenzten werksinternen Einsatz zu. Daher ist der ökonomische Wert des rückgewonnenen Metalls nur als begrenzt anzusehen, insbesondere vor dem Hintergrund der derzeit wirtschaftlich bedingten äußerst niedrigen Schrottpreise.

3.1.6 Anlagenkonzeption

Grundsätzlich können für die Reduzierung einer EOS verschiedene Ofenanlagen, wie z. B. der Reduktionsofen (submerged arc furnace), der EAF (electric arc furnace) oder der LF (ladle furnace/Pfannenofen) eingesetzt werden. Da der Bau einer größeren Versuchsanlage im Rahmen des Vorhabens nicht vorgesehen war, wurde die Anlagenkonzeption basierend auf den Anforderungen, die von der FEhS während der Laborversuche ermittelt wurden, ausgewählt. Hierbei wurden auch allgemeine Erfahrungen aus der Stahlherstellung und dem Anlagenbau berücksichtigt.

Das Anlagenkonzept basiert auf folgenden Annahmen:

1. Schlackenmenge je Behandlung	17 t
2. Gamma der Schlacke	3
3. Aufschäumverhalten der Schlacke	bis 3 fach
4. Verhältnis Badhöhe zu Baddurchmesser	möglichst groß
5. Anteil Metall nach der Reduktion	30 %
6. Menge der Reduktionskohle	ca. 10 %
7. Temperatur der angelieferten Schlacke	1200 – 1400 °C
8. Anteil der Schlackenschollen bei der Anlieferung	ca. 20 %
9. Benötigte Temperatur im Reduktionsgefäß	größer/gleich 1500 °C
10. Energiebedarf	ca. 1100 kWh/t

Unter diesen Annahmen bietet sich ein Pfannenofen an. Um die erforderliche Energiezufuhr sicherzustellen, sollte er über einen 25 MVA-Transformator verfügen. Die notwendige intensive Baddurchmischung wird mit einer Spüllanze von oben und zwei Bodenspülsteinen von unten sichergestellt. Um die Reduktionskohle möglichst effektiv einzusetzen, wird diese über eine Kohleeinblaslanze, die von oben in die EOS eintaucht, eingeblasen. Die Temperaturkontrolle und Beobachtung der Badspiegel von Schlacke und Metall erfolgt über eine automatische Temperatur- und Badspiegelmessung. Das Reduktionsgefäß sollte über eine Innenhöhe von ca. 3,9 m und einen Innendurchmesser unten/oben von ca. 3,0 m / 3,1 m und die notwendigen Abstichöffnungen verfügen.

3.2 Diskussion der Ergebnisse insbesondere in Hinblick auf die ursprüngliche Zielsetzung

3.2.1 Schlackenreduktion und -konditionierung

Es konnte gezeigt werden, dass trotz des hohen Wärmeinhalts der Schlacke noch viel Energie benötigt wird, um diese mittels Kohlenstoff vollständig auszureduzieren. Die neben der *klassischen* Kohlenstoffreduktion durchgeführten Versuche mit anderen Reduktionsmitteln erwiesen sich aus unterschiedlichen Gründen nicht als lohnende Alternativen.

Vergleichsweise kostengünstiges Sekundäraluminium aus der Hausmüllverbrennung konnte die Schlacke nur zu einem begrenzten Anteil reduzieren. Da insbesondere die Reduktion des Chrom(III)-oxid nicht ausreichend erfolgen konnte, würde dieses im weiteren Prozessverlauf, welcher prozessbedingt unter oxidierender Atmosphäre stattfindet, zu Chrom(VI) aufoxidieren, was in Hinblick auf Ökologie und Regelwerke vermieden werden muss.

Im Rahmen der Laborversuche wurde als weiteres Reduktionsmittel Silizium in Form von FeSi75 eingesetzt, welches gute metallurgische Ergebnisse in Hinblick auf den Reduktionsgrad lieferte und dabei noch exotherm wirkt. Die Bildung von SiO₂ verringert jedoch die Basizität der Schlacke, wodurch sie sich chemisch noch weiter vom Klinkerbereich entfernt. Als vorteilhaft ist dies nur für die Erzeugung eines Hüttensandes zu werten, da dafür eine saurere Schlacke benötigt wird. Die dadurch bedingte verringerte Viskosität vereinfacht das Schlackehandling, insbesondere in Hinblick auf eine betriebliche Umsetzung.

Somit kann die Reduktion mittels FeSi75 den Anteil von Kohlenstoff an der Reduktion substituieren und den Energiebedarf mindern. Aufgrund des spezifisch höheren Gewichts von Silizium gegenüber Kohlenstoff bei gleicher benötigter Mol-Anzahl für die Reduktion wird die etwa 2,5fache Menge an

Silizium und damit die mehr als 4fache Menge an FeSi75 benötigt, um den Kohlenstoff vollständig zu substituieren. Der hohe Preis von über 1000 €/t relativiert jedoch die zuvor genannten Vorteile.

Mittels klassischer Kohlenstoffreduktion ist eine Konditionierung mit preisgünstigem Quarzsand für den *Hüttensandweg* notwendig, welche jedoch problemlos in einem Prozessschritt mit der Reduktion erfolgen kann, da die Verringerung der Viskosität durch das Absenken der Basizität Vorteile beim Schlackehandling bringt.

Ganz im Gegensatz dazu erhöhte die Konditionierung der EOS mit Kalk, hin zu einem Klinker, die Viskosität so sehr, dass ein Handling nicht mehr möglich war. Aufgrund energetischer und betrieblicher Vorteile bot sich Reduktion und Konditionierung in einem Aggregat vom Grundsatz her an. Die Entkopplung der zwei Schritte Reduktion und Konditionierung macht den Prozess an sich deutlich anspruchsvoller, da sich dadurch große Aufwendungen für die Stahlwerke ergeben würden. Weiterhin verschlechtert sich die Energiebilanz dieses Prozesses drastisch, auch in Hinblick auf die große Menge an zuzugebenden Konditionierungsstoffen.

Die Zugabe von Gießpfannenschlacke zur EOS bei der Reduktion brachte hingegen deutliche Vorteile. Neben der sich bietenden Möglichkeit, die GPS werksintern nutzen zu können, erhöht diese den CaO-Gehalt der Schlacke und verringert durch ihren Tonererdeanteil die Viskosität im schmelzflüssigen Zustand. Als Zugabemenge der GPS wurde 20 % gewählt, da das Verhältnis der erzeugten Mengen EOS/GPS etwa 80/20 ist und so die Prozessentwicklung anwendungsnah erfolgt.

Die dadurch eingebrachte Menge an CaO ist für die Herstellung eines Klinkers jedoch unzureichend, sodass auch hier zusätzlich Kalk mit den damit verbundenen Nachteilen in Hinblick auf die Viskosität eingebracht werden muss. Lediglich eine Temperaturerhöhung auf deutlich über 1650 °C würde die Viskosität ausreichend verringern, jedoch mit negativen Einflüssen auf die Ökobilanz, aufgrund der großen Menge an einzubringender Energie, sowie hohem Verschleiß am Feuerfestmaterial.

Aus diesem Grund muss der Prozess zwangsläufig in die zwei Verfahrensschritte Reduktion und Konditionierung getrennt werden. Der Wärmeinhalt der ausreduzierten Schlacke aus dem 1. Verfahrensschritt kann für die Konditionierung im Drehrohrföfen genutzt werden, in dem die Additive mit der Schlacke zusammensintern und bei schneller Abkühlung klinkertypische Mineralphasen bilden. Eine zu langsame Abkühlung führt zum beschriebenen Dicalciumsilikatzerfall und zur Bildung nicht bzw. nur bedingt reaktiver Mineralphasen.

Der beschriebene *Hüttensandweg* bedarf keiner zwei Prozessschritte, da die Schlacke zu einem saureren Basengrad hin konditioniert wird, ohne negativen Einfluss auf die Viskosität, sodass die Zugabe von SiO₂-Trägern während der Reduktion erfolgen kann.

Eine im Hochofenbereich bereits etablierte Technik einer Wassergranulation ist für die anschließende Erzeugung eines glasigen Materials notwendig, welche als Verfahren deutlich *robuster* eingeschätzt wird als eine Feinkonditionierung im Drehrohrföfen beim *Klinkerweg*.

3.2.2 Zementtechnische Leistungsfähigkeit

3.2.2.1 EOS-Klinker

Aus den im Abschnitt 3.1.4.1 diskutierten zementtechnischen Untersuchungen lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass im zweistufigen Verfahrensweg (Reduktion + Klinkerbrand) aus beiden im Projekt verwendeten Elektroofenschlacken MgO-reiche EOS-Klinker hergestellt werden konnten, die bei Vermeidung zu hoher Schmelzanteile im Klinker als Zementbestandteil einen signifikanten Festigkeitsbeitrag liefern konnten. Dieser entsprach demjenigen, der mit dem unter gleichen Bedingungen gesinterten Laborklinker mit erhöhtem MgO-Gehalt erhalten wurde. Das technische Ziel, EOS zu einem klinkerähnlichen Material zu transformieren, wurde also erreicht.

Dass die MgO-Gehalte der EOS-Klinker gegenüber den meisten konventionellen Portlandzementklinkern erhöht sind, liegt in der chemischen Zusammensetzung der EOS begründet; sie lassen sich nicht mit vertretbarem Aufwand auf das Niveau der Portlandzementklinker absenken.

3.2.2.2 EOS-Hüttensand

Aus den im Abschnitt 3.1.4.2 diskutierten zementtechnischen Untersuchungen geht hervor, dass der Festigkeitsbeitrag der glasigen EOS demjenigen entsprach, den auch konventionelle industriell erzeugte Hüttensande mit vergleichbarer chemischer Zusammensetzung und vergleichbarem Glasgehalt aufweisen. Da Hüttensand latent-hydraulisch reagiert und mit Klinker nur insoweit vergleichbar ist, als bei der Reaktion mit Wasser in beiden Fällen Calciumsilikathydrate gebildet werden, wurde mit dem EOS-Hüttensand ein technisches Ziel erreicht, das ursprünglich gar nicht angestrebt worden war.

3.2.3 Potentielle technische Umsetzung

Für die technische Umsetzung in einer Produktionsanlage ist es erforderlich, eine Versuchsanlage im industriellem Maßstab zu bauen. Diese Anlage sollte vorzugsweise in ein bestehendes Stahlwerk eingebaut werden, um die Infrastruktur eines solchen Werks nutzen zu können. Hierbei sind die Wege für den EOS-Transport so kurz wie möglich zu halten, um den Temperaturverlust und die damit verbundene Schollenbildung zu minimieren.

Folgender Prozessablauf würde sich in einer derartigen Anlage anbieten:

1. Das Reduktionsgefäß wird ca. 1 m hoch mit Metallschmelze gefüllt, um den Gefäßboden zu schützen und um über einen Energiepuffer zu verfügen. Diese Schmelze sollte bei gleichzeitigem Spülen über die Bodenspülsteine auf 1600 – 1650 °C aufgeheizt werden.
2. Auf die heiße Schmelze wird die Schlacke (17 t) eingefüllt. Hierbei sollten die Schollen aufweichen oder schmelzen.
3. Die Elektroden werden gezündet und der Inhalt des Reduktionsgefäßes auf 1550 – 1600 °C aufgeheizt.
4. Bei Erreichen der Temperatur wird bei abgeschalteten Elektroden die Kohle über eine Toplanze eingeblasen und gleichzeitig über zwei Bodenspülsteine und, falls erforderlich, zusätzlich über eine Spüllanze von oben gespült. Hierdurch wird eine sehr intensive Durchmischung der Schmelz mit der Reduktionskohle erreicht. Möglicherweise muss der Vorgang der Kohleeinblasung in zwei Schritten erfolgen, um eine Zwischenaufheizung zu ermöglichen.
5. Abschließend wird wieder auf 1600 – 1650 °C aufgeheizt.

6. Danach wird die zweite Schlacke (17 t) eingefüllt und der Prozess wiederholt sich.
7. Nach 2 Schlackenpfannen muss das Reduktionsgefäß bis auf den Metallsumpf entleert werden.

Je nach Verfahrensweg wird aus der reduzierten Schlacke im Drehrohrofen ein Klinker hergestellt oder in einer Granulationsanlage zu Hüttensand granuliert; beides fände Anwendung in der Zementindustrie.

3.3 Ausführliche ökologische, technologische und ökonomische Bewertung der Vorhabensergebnisse im Abgleich mit dem Stand des Wissens, der Technik, des Handelns und den gesetzlichen Mindestanforderungen

3.3.1 Technologische Bewertung

Bei der technologischen Bewertung ist festzuhalten, dass die einzelnen Komponenten, die zum Errichten einer EOS-Behandlungsstation erforderlich sind, bekannt und somit verfügbar sind. Die Schwierigkeiten sind in der Dimensionierung und Anordnung der einzelnen Komponenten zu sehen. Dies betrifft insbesondere die Dimensionierung des Reduktionsgefäßes, die Anordnung der Abstichöffnungen, die Anordnung der Spüleinrichtungen sowie der Kohleinblaslanze und die Optimierung des Prozessablaufs.

Auf Grund der baulichen Gegebenheiten bei Benteler in Lingen und bei der GMH in Georgsmarienhütte wäre der Bau einer komplett neuen Halle für die gesamte Anlagentechnik erforderlich. Diese umfasst im Wesentlichen den Pfannenofen, den Drehrohrofen bzw. die Granulationsanlage mit sämtlichen Nebenaggregaten, die für die Produktion erforderlich sind. Diese Halle wäre somit auch baulich von der Stahlwerkshalle getrennt, sodass der Hintransport der unbehandelten Schlacke als auch der Rücktransport des Metalls zum Elektrolichtbogenofen zusätzliche Zeit benötigen würde. Diese Zeit muss zur eigentlichen Behandlungszeit der Schlacke hinzugerechnet werden. Diese wird nach Berechnungen mehr als eine Stunde betragen und somit länger als die tap-to-tap-Zeit des Elektrolichtbogenofens. Das bedeutet, dass zwei Behandlungsstände nötig wären. Die technische Umsetzung des Prozesses ist prinzipiell denkbar, jedoch mit erheblichem Aufwand verbunden und sehr stark von den jeweiligen Gegebenheiten im Stahlwerk abhängig. Aus diesen Gründen erachten die Stahlwerke den dargestellten Prozess als derzeit nicht wirtschaftlich.

3.3.2 Ökologische Bewertung

Bei der ökologischen Bewertung ist zwischen Erzeugungsprozess der EOS-Klinker bzw. -Hüttensande und deren stofflichen Eigenschaften zu unterscheiden.

Hinsichtlich der stofflichen Eigenschaften ist festzustellen, dass diese sich in ökologischer Sicht nicht signifikant von denen konventioneller Klinker oder Hüttensande unterscheiden. Bei den EOS-Klinkern ist besonders darauf hinzuweisen, dass die nicht unerheblichen Chromgehalte der Basis-EOS durch den Reduktionsschritt fast vollständig in die metallische Phase überführt werden. Die in den EOS-Klinkern verbleibenden sehr geringen Chromgehalte lagen nicht als Cr-VI vor, für das in Zementen ein europäischer Grenzwert von 2 ppm einzuhalten ist. Dieser Wert wird in der Praxis im Regelfall nur durch die Zugabe von Chromreduktionsmitteln zum Zement erreicht.

3.3.3 Ökonomische Bewertung

3.3.3.1 Bewertung der technische Prozesse

Eine Reduktionsstation, wie sie unter 3.1.5 beschrieben wurde, erfordert etwa Investitionskosten in der Höhe von 15 - 20 Mio. €. Hierin enthalten sind der Pfannenofen, die Entstaubungsanlage, die Wasserrückkühlanlage und die Kohleenblasanlage. Die erforderliche Halle wurde als gegeben vorausgesetzt. Ebenso wurde ein möglicherweise nachgeschalteter Drehtrommelofen nicht berücksichtigt.

Die Betriebskosten je t EOS Einsatz wurden wie folgt abgeschätzt:

1. Energieverbrauch	1000 kWh/t x 5 Ct/kWh	50,00 €
2. Verbrauch Graphitelektroden	14 gr/kWh x 1100 kWh x 4 €/kg	61,60 €
3. Verbrauch Reduktionskohle	100 kg/t x 170 €/t	17,00 €
4. Kosten für Ausmauerung Abschreibung I + R Kosten		60,00 €
5. Personalkosten	3 Pers. x 50 €/Std. x 1 Std./17 t	8,80 €
Kosten je t EOS Einsatz		202,40 €

Hieraus ergeben sich die folgenden Kosten je t reduzierter EOS Schlacke

1. Kosten /t EOS Einsatz		202,40 €
2. Gutschrift für das red. Metall	0,3 t x 40,00 €/t	-12,00 €
3. Zwischensumme		190,40 €
Kosten je t red. Schlacke	bei 0,6 t Ausbringen/t Einsatz	317,00 €

Zusammenfassend kann abgeschätzt werden, dass zur Erzeugung von 1 Tonne EOS-„Basismaterial“ im Stahlwerk, welches für die notwendige Konditionierung mittels Drehrohrföfen geeignet wäre, Kosten in Höhe von ca. 320 € (Behandlungszeit = 1 Stunde) anfallen werden. Die Kosten für 1 Tonne EOS-Hüttensand lägen in einem ähnlichen Bereich; jedoch würde hier das fertige vermarktbare Produkt erzeugt werden, welches jedoch einen geringeren Benefit besitzt als der Klinker. In einer Gesamtwirtschaftlichkeitsbetrachtung eines Stahlwerks ist einerseits zu berücksichtigen, welche Kosten bzw. Erlöse bei der bisher üblichen Anwendung von EOS anfallen, andererseits aber auch, welche Kosten ggf. künftig bei einer eventuellen Deponiepflicht anstehen würden.

3.3.3.2 Bewertung der Produktakzeptanz

Wie bereits unter 2.2 ausgeführt, war es nicht Ziel des Projekts, dass Stahlerzeuger künftig auch Bindemittel auf der Basis von EOS-Klinker oder EOS-Hüttensand produzieren werden. Dem steht allein schon die begrenzte Verfügbarkeit von EOS an einem einzelnen Standort entgegen. Vielmehr ist es eine realistische Option, dass die Zementindustrie diese Produkte übernimmt, sofern die technischen (Reaktivität, Festigkeitsbeitrag, Mahlbarkeit) und ökologischen (CO₂- und Energie“rucksack“) Eigenschaften ihren Anforderungen entsprechen und der Produktpreis in einem angemessenen Verhältnis zu diesen Eigenschaften steht.

Hinsichtlich des Produktpreises ist zu beachten, dass in modernen Klinkerwerken die derzeitigen Klinkerelbstkosten durch den hohen Einsatz von Sekundärbrennstoffen vergleichsweise niedrig liegen. Hier kann man von rd. 30 €/t ausgehen. Dies kann sich künftig natürlich deutlich ändern, wenn z. B. die Kosten für die Zuteilung von CO₂-Emissionsrechten in Europa deutlich ansteigen würden. Darüber hinaus gibt es auch eine Reihe von Zementwerken ohne eigene Klinkerproduktion (Mahlwerke). Diese erhalten ihren Klinker angeliefert, so dass sich die Klinkerelbstkosten um die Transportkosten erhöhen.

Auch wenn die Relation zwischen erzeugtem Zement und verfügbarer EOS (Bild 3) zeigt, dass es niemals möglich sein wird, im Mittel einen größeren Anteil des weltweiten Zementbedarfs durch EOS zu decken, so zeigt doch die Erfahrung, dass Aspekte wie die regionale Verfügbarkeit eines Klinkersubstituts elementare Bedeutung für die Zementindustrie haben. Generell gilt, dass die Produktakzeptanz dann am größten ist, wenn der Transportweg vergleichsweise kurz ist und/oder Schiffstransporte möglich sind.

3.3.4 Aktuelle Entwicklungen

Die Transformation von EOS zu einem (latent) hydraulischen Portlandzementklinkersubstitut wurde bisher kaum thematisiert. Dies ist bei der LDS anders, die sich von der chemischen Zusammensetzung her durch deutlich höhere CaO- und geringere MgO-Gehalte auszeichnet, daher dem Klinker ähnlicher ist als die EOS und demzufolge auch weniger chemischen Korrekturbedarf aufweist. Auf die bereits in den 1980er-Jahren im Pilotmaßstab durchgeführten Untersuchungen in Belgien wurde bereits hingewiesen [Pir84].

2012 wurde zum ersten Mal über aktuelle Untersuchungen der Loesche GmbH zur Transformation von LDS berichtet [Lud12]. Derzeit kooperieren Loesche GmbH und Primetals Technologies mit dem Ziel, die in den bisherigen (Labor-)Untersuchungen erzielten positiven Ergebnisse, die grundsätzlich die in [Pir84] dargestellte Realisierbarkeit der LDS-Transformation bestätigen, in einer Pilotanlage verifizieren zu können [Wim15]. Die genannten Unternehmen beanspruchen für sich einen Prozess entwickelt zu haben, der aus technischer, energetischer und ökonomischer Sicht bereits unter den jetzigen Rahmenbedingungen vorteilhaft in die Praxis umzusetzen sei. Jedoch erscheinen daran auf Basis der im Rahmen des EOS-Projekts gewonnenen Erfahrungen und der zwischenzeitlich publizierten hohen Prozesstemperatur von 1700-1800°C [Lud15] erhebliche Zweifel angebracht zu sein. Derzeit ist zumindest in Europa nicht von der Realisierung einer Pilotanlage auszugehen.

3.4 Darlegung der Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse

Das Projekt wurde während der gesamten Laufzeit ausführlich in den Arbeitskreisen "Baustoffe" und "Sekundärrohstoffe und Schlackenmetallurgie" des FEHS-Instituts diskutiert. In diesen Arbeitskreisen sind Vertreter der schlackenerzeugenden wie auch der schlackenverarbeitenden Industrien vertreten.

Die Projektergebnisse wurden der Fachöffentlichkeit zeitnah noch während der Projektlaufzeit präsentiert. Die 1. Präsentation fand während der 19. Internationalen Baustoffkonferenz "ibausil" in Weimar statt (16.-18.09.15). In den zugehörigen Proceedings sind die seinerzeit vorliegenden Ergebnisse beschrieben [Ehr15a]. Die Teilnehmer der Konferenz stammten überwiegend aus dem akademischen und industriellen Umfeld der Bindemittel-, insbesondere der Zementindustrie. Dieser Industrie kommt die Schlüsselrolle bei der Nutzung eines aus EOS erzeugten Portlandzementklinker- oder Hüttensandsubstituts zu.

Eine weitere Publikation erschien im "Report des Forschungsinstituts", Ausgabe Nr. 2/2015, im Dezember 2015 (online + print) [Ehr15b]. Zielgruppen dieser Publikation sind wiederum die schlackenerzeugenden wie auch der schlackenverarbeitenden Industrien, aber auch Universitäten und Behörden.

Mehrere Publikationen seitens GMH über ihre „NoWaste“-Strategie beinhalteten ebenfalls das Thema Klinkererzeugung aus Elektroofenschlacke und haben direkten Bezug auf dieses Projekt. Dazu zählt die Berliner Recycling- und Rohstoffkonferenz mit Vertretern von Behörden, Instituten und der Industrie aus dem Bereich Rohstoffrecycling [Alg16]. Im internationalen Bereich wird das Thema auf der 11th European Electric Steelmaking Conference & Expo in Venedig (I) mit Teilnehmern aus der Elektrostahlerzeugung aus ganz Europa erörtert [Sch16].

Weitere Präsentationen der Ergebnisse sind geplant, so z. B. für die nächste European Slag Conference, die vermutlich 2017 stattfinden wird. Eine weitere Möglichkeit bietet sich ggf. auf dem nächsten International Congress on the Chemistry of Cements, der 2019 in Prag stattfinden wird.

3.5 Fazit

Bisher hat sich kein Prozess zur Behandlung flüssiger Stahlwerksschlacke mit dem Ziel der Transformation in ein portlandzementklinkerähnliches Material durchsetzen können. Bisher wurde jedoch auch meist diesbezüglich nur LDS untersucht. Hierbei muss aber stets eine große Schlackenmenge, die im LD-Konverter je Abguss ansteht, behandelt werden (25 t je Abguss in 5 min). Vorteilhaft bei EOS ist daher, dass nur etwa 10 t je Abguss in 15 min zu reduzieren, zu konditionieren und zu klinkerähnlichem Material bzw. zu granulieren und zu hüttensandähnlichem Material zu transformieren sind. Dies wirkt sich vorteilhaft auf die Anforderungen an eine geeignete Anlagentechnik aus.

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

Nachteilig und der typischen chemischen Zusammensetzung der EOS (geringer CaO-Gehalt) geschuldet ist der relativ hohe Mengenbedarf an Konditionierstoffen. Dieser kann nur bedingt durch Sekundärstoffe, die ohnehin in einem Elektrostahlwerk zur Verfügung stehen, gedeckt werden, da diese zu wenig CaO beinhalten.

Natürlich ist das für die Laborversuche gewählte Vorgehen zur Erzeugung von EOS-Klinker über Aufschlämmen der gemahlene reduzierten EOS und der gemahlene Korrekturstoffe in dieser Form keine Option für einen betrieblichen Prozess, sondern den im Rahmen des Projekts begrenzten labortechnischen Möglichkeiten geschuldet. Aus jetziger Sicht muss man aber davon ausgehen, dass Reduktion und Konditionierung wegen des deutlichen Viskositätsanstiegs der reduzierten EOS nicht in einer Schmelze möglich sind oder aber, z. B. durch Temperaturerhöhung, zu sehr hohen Prozesskosten führen würden. Basis für die aktuellen Überlegungen einer technischen Umsetzung ist daher der Ansatz,

die reduzierte und heiße EOS (Verfahrensstufe 1) in ein weiteres Aggregat zu überführen, in dem sie mit den Konditionierungsstoffen versetzt und zu klinkerähnlichem Material gesintert wird (Verfahrensstufe 2).

Aus verfahrenstechnischer Sicht sind u. a. das Schäumen der Schlacke während des Reduktionsprozesses, ein vermutlich relativ großer Elektrodenverschleiß und die Anpassung der Reduktions-/Konditionierzeiten an die Abstichzeiten zu berücksichtigen. Sowohl aus verfahrenstechnischer wie ökonomischer Sicht ist zu beachten, dass zur EOS-Klinker-Erzeugung erhebliche Mengen an Konditionierungsstoffen benötigt werden (ca. 1/3 bezogen auf die reduzierte EOS). Eine EOS-"Hüttensand"-Erzeugung hingegen erfordert einen deutlich geringeren Konditionieraufwand. Es ist auch davon auszugehen, dass der verfahrenstechnische Aufwand (klassische Nassgranulation vs. Verfahrensstufe 2) deutlich geringer ist.

Aus ökonomischer Sicht kommt in allen Verfahrensvarianten insbesondere dem Energiebedarf, aber auch der Qualität des zurückgewonnenen Metalls große Bedeutung zu.

C hat sich als Reduktionsmittel bewährt, wirft aber natürlich insbesondere im Zusammenhang mit dem Bedarf an elektrischer (endotherme Reduktion) und thermischer Energie (Klinkerphasenbildung) Fragen hinsichtlich der CO₂-Bilanz des Prozesses und seiner möglichen ökologischen Vorteile gegenüber dem klassischen Klinkerbrennprozess auf. Die Verwendung von Sekundäraluminium führte nur zu einer unzureichenden Reduktion der EOS.

Um sowohl eine genaue Abschätzung der Anlagen- und Betriebskosten sowie der spezifischen CO₂-Emissionen als auch eine eingehende Charakterisierung und Optimierung der erzeugten EOS-Klinker (quantitative Bestimmung der Mineralphasen und der Glasphase, Klinkermikroskopie etc.) vornehmen zu können, sind in einem 2. Schritt Versuche im Technikumsmaßstab unabdingbar. Diese sind als Vorstufe einer Pilotanlage in einem Elektrostahlwerk zu sehen (3. Schritt). Ob eine solche Pilotanlage realisiert werden würde, hängt von vielen derzeit nicht zielsicher einzuschätzenden Randbedingungen ab. Dazu zählen die bereits erwähnten Anlagen- und Betriebskosten, aber auch die finale Produktqualität, deren Akzeptanz in der Zementindustrie, die Entwicklung der bisherigen Anwendungsgebiete für EOS sowie die wirtschaftspolitischen Rahmenbedingungen in Deutschland bzw. Europa (Rohstoff- und Energiesituation, Stahlmarktentwicklung, CO₂-Emission Trading u.v.a.).

Literaturverzeichnis

- [Ado11] Adolfsson, D. et al.: Cementitious phases in ladle slags, Steel Research 82 (2011) Nr. 4, S. 398-403
- [Alg16] Algermissen, D. et al.: NoWaste Strategie im Stahlwerksbereich am Beispiel der Georgsmarienhütte, Recycling und Rohstoffe, Band 9, S. 469-481 (2016)
- [Ami07] d'Amico, P. E.: Slag for cement making - USA experience, 5th European Slag Conference, Luxemburg, 19.-21.09.2007
- [Bat02] Battelle Memorial Institute (Hrsg.): Toward a sustainable cement industry, Substudy 8, Climate change, Richland, 2002
- [BAT10] European Commission (Hrsg.): Reference Document on Best Available Techniques in the Cement, Lime and Magnesium Oxide Manufacturing Industries, Brüssel, 2010
- [BMV11] Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung, Referat Nachhaltiges Bauen (Hrsg.): Leitfaden Nachhaltiges Bauen, Berlin, 2011
- [Bog54] Bogue, R. H.: Chemistry of Portland Cement, 2. Auflage, New York, 1954
- [CEM15] CEMBUREAU (Hrsg.): Activity report 2014, Brüssel, 2015
- [CRM04] CRM et al.: A new metallurgical route for the on-line conversion of by-products into valuable mineral and metallic products with a reduction of CO₂ emissions, Fifth Framework Programme G5RD-CT-2000-00307, 2004
- [DIR05] DIRECTIVE 2003/53/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 18 June 2003 amending for the 26th time Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations, 17.01.2005
- [Don97] Dongxue, L., et al.: Durability study of steel slag cement, Cement and Concrete Research 27 (1997) Nr. 7, S. 983-987
- [Dri94] Drissen, P.: Glasgehaltbestimmung von Hüttensand, Zement-Kalk-Gips 47 (1994) Nr. 11, S. 658-661
- [Ehr03] Ehrenberg, A.: CO₂ emissions and energy consumption of granulated blastfurnace slag, 3rd European Slag Conference, Keyworth, 02.-04.10.2002, Euroslag Publication No. 2, 2003, S. 151-166
- [Ehr06] Ehrenberg, A.: Hüttensand - Ein leistungsfähiger Baustoff mit Tradition und Zukunft, Beton-Informationen 46 (2006) Nr. 4, S. 35-63, Nr. 5, S. 67-95
- [Ehr15a] Ehrenberg, A. et al.: Die Verwendung von Elektroofenschlacke für hochwertige Bindemittel, Proceedings 19. Internationale Baustofftagung ibausil, Weimar, 16.-18.09.2015, S. 363-370
- [Ehr15b] Ehrenberg, A., Algermissen, D., Feldrappe, V.: Elektroofenschlacke als Basis (latent) hydraulischer Bindemittel, Report des FEhS – Institut für Baustoff-Forschung 22 (2015) Nr. 2, S. 20-23
- [End67] v. Ende, H., Grebe, K. Jäger, W.: Die Herstellung von Zement aus Eisenhüttenschlacken, Stahl und Eisen (1967) Nr. 5, S. 246-255
- [FE94] Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken (Hrsg.): Elektroofenschlacke - ein hochwertiger Mineralstoff für den Verkehrsbau, Schriftenreihe der Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken, Heft 3, 1994
- [Fle04] Fleischanderl, A. et al.: ZEWA - ein neues metallurgisches Verfahren zur Herstellung von Wertstoffen aus industriellen Reststoffen, Stahl und Eisen 124 (2004) Nr. 12, S. 123-131

- [FV15] Angaben des Fachverbands Eisenhüttenschlacken, Duisburg, 2015
- [GB92] GB 13590-92 (Volksrepublik China): Steel and iron slag cement, 1992
- [Kol85] Kollo, H.: Untersuchungen zur Frage der zementtechnologischer Eignung einer LD-Konverterschlacke als latent-hydraulischer Zusatzstoff, Dissertation, München, 1985
- [Küh58] Kühl, H.: Zement-Chemie, Band II, 3. Auflage, Berlin, 1958
- [Loc00] Locher, F. W.: Zement, Düsseldorf, 2000
- [Lud12] Ludwig, H.-M., Wulfert, H.: Aufbereitete Stahlwerksschlacke als reaktiver Zementhauptbestandteil, 18. Internationale Baustofftagung ibausil, Weimar, 12.-15.09.2012
- [Lud15] Ludwig, H.-M., Zhang, W.: Research review of cement clinker chemistry, 14th International Congress on the Chemistry of Cements, Peking, 13.-16.10.2015
- [Mef03] MEFOS, CRM, CSM, FEhS-Institut: The in-plant by-product melting (IPBM) process, ECSC Steel RTD programme 7215-AA/903, 1992; vgl. auch Scandinavian Journal of Metallurgy 32 (2003) Nr. 1, S. 7-14
- [Muh09] Muhmood, L. et al.: Cementitious and pozzolanic behaviour of electric arc furnace steel slags, Cement and Concrete Research 39 (2009) 2, S. 102-109
- [Pir84] Piret, J., Dralants, A.: Verwertung von LD-Schlacke zur Erzeugung von Portlandzementklinker und Roheisen, Stahl und Eisen 104 (1984) Nr. 16, S. 42-46
- [Sch16] Schliephake, H. et al.: The NoWaste strategy of Georgsmarienhütte, Proceedings 11th European Electric Steelmaking Conference & Expo (EEC), Venice Italy, 25th -27th May 2016
- [Ser86] Sersale, R. et al.: Characterization and potential uses of a steel slag, Silicates Industriels 51 (1986) Nr. 11/12, S. 163-170
- [VDE16] Stahlinstitut VDEh (Hrsg.): Die bedeutendsten Stahlstandorte in Deutschland, Düsseldorf, 2016
- [VDZ08] Verein Deutscher Zementwerke (Hrsg.): CEM II- und CEM III/A-Zemente im Betonbau - Nachhaltige Lösungen für das Bauen mit Beton, Düsseldorf, 2008
- [VDZ13] Verein Deutscher Zementwerke (Hrsg.): Verminderung der CO₂-Emissionen - Monitoring-Abschlussbericht 1990-2012, Düsseldorf, 2013
- [VDZ15] Verein Deutscher Zementwerke (Hrsg.): Zahlen und Daten 2015, Düsseldorf, 2015
- [VDZ99] Verein Deutscher Zementwerke (Hrsg.): Sachstandsbericht Die Bedeutung des Chromates in Zementen und zementhaltigen Zubereitungen, Düsseldorf, 1999
- [Wim15] Wimmer, G., Wulfert, H., Ludwig, H.-M.: A new process for production of cement clinker from converter steelmaking slags, 8th European Slag Conference, Linz, 21.-23.10.2015
- [WO95] World patent WO 95/19324: Method and apparatus for using steel slag in cement clinker production, 1995

Anhang A (Grafiken)



Bild 1: Elektroofen der Georgsmarienhütte



Bild 2: Kristallin erstarrte Elektroofenschlacke

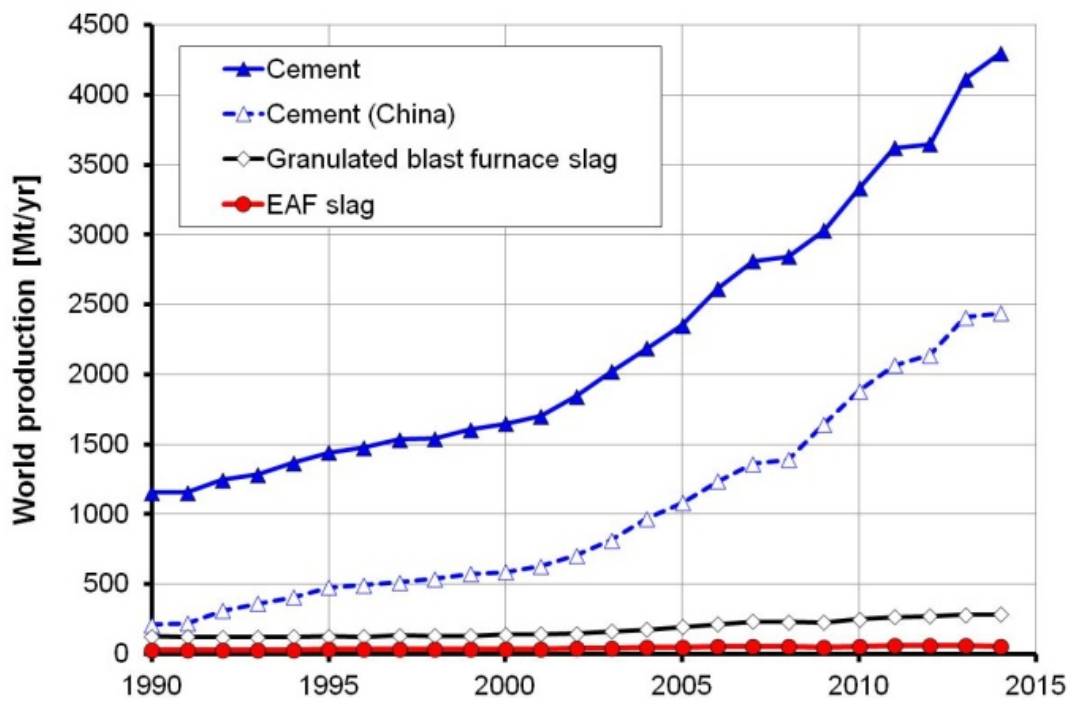


Bild 3: Weltweite Zement-, Hüttensand- und EOS-Produktion, nach [CEM15, VDZ15]

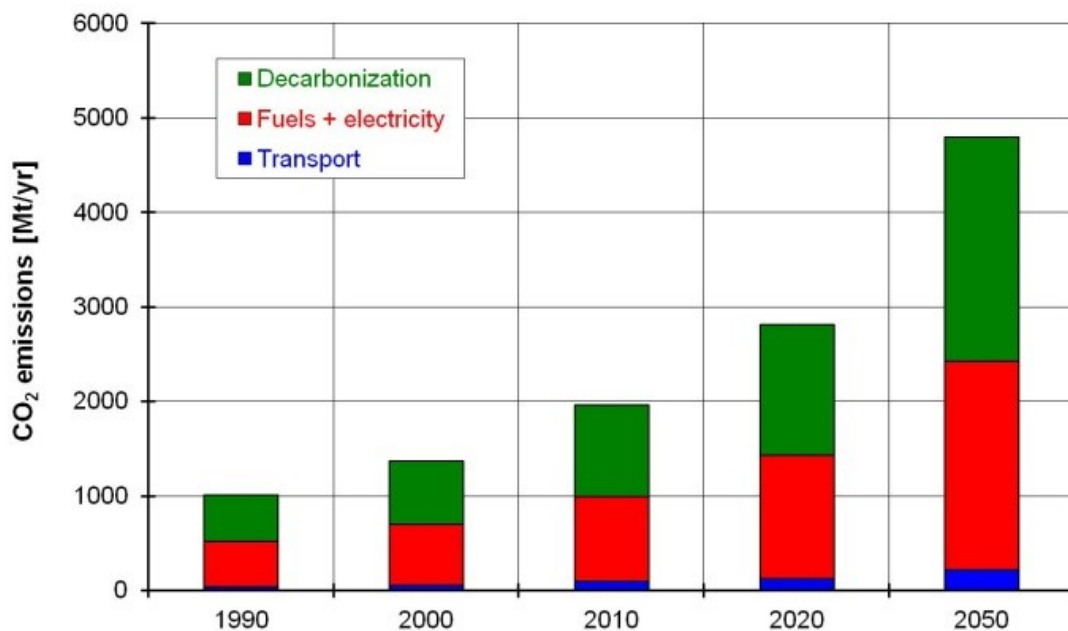


Bild 4: Potentielle künftige zementbedingte CO₂-Emissionen, nach [Bat02]

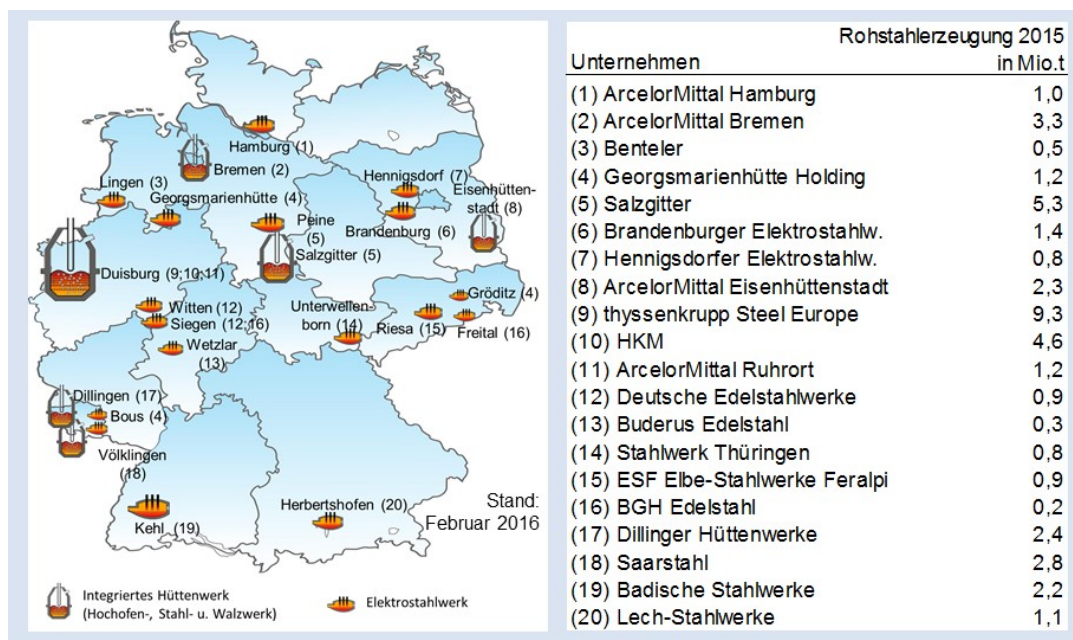


Bild 5: Stahlwerksstandorte in Deutschland [VDE16]

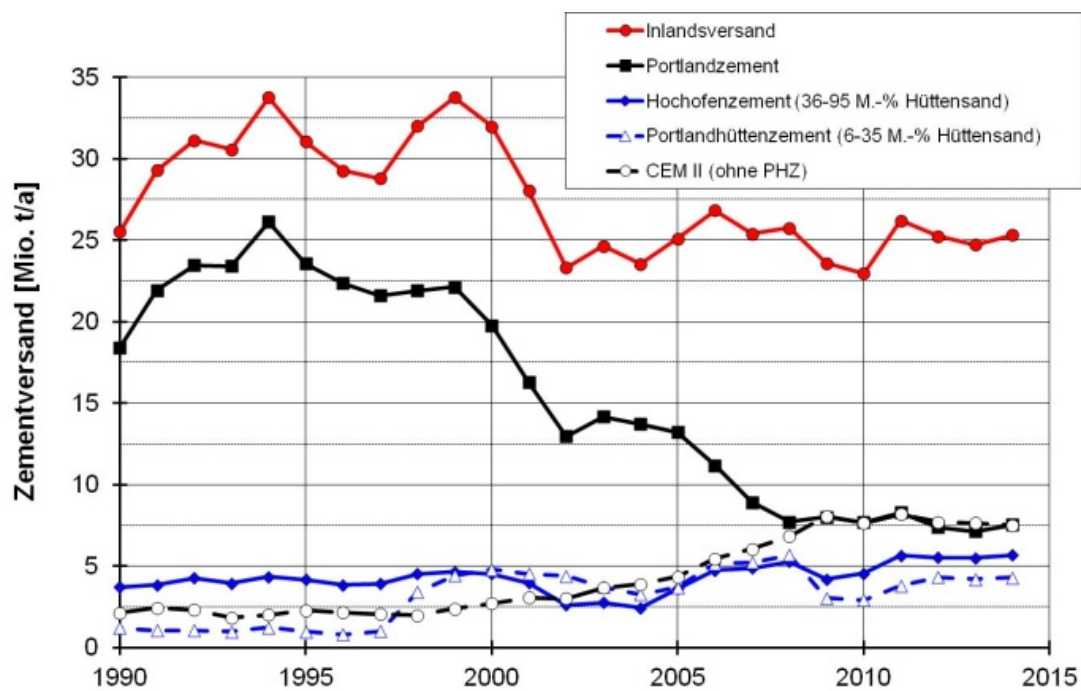


Bild 6: Erzeugung verschiedener Zementarten in Deutschland, Inlandsversand nach [VDZ15]

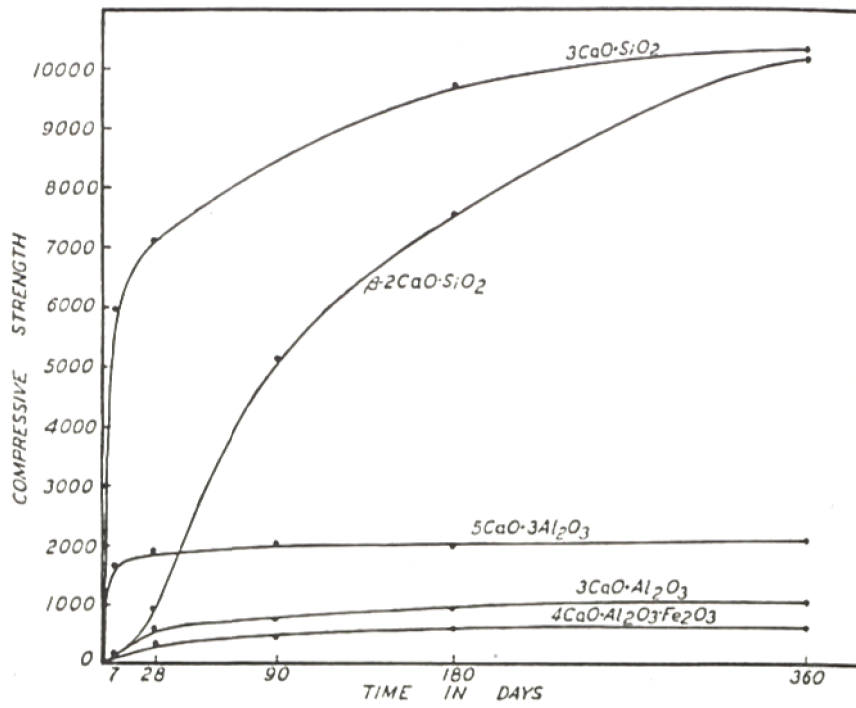


Bild 7: Festigkeitsbeitrag der verschiedenen Portlandzementklinkerminerale [Bog54]

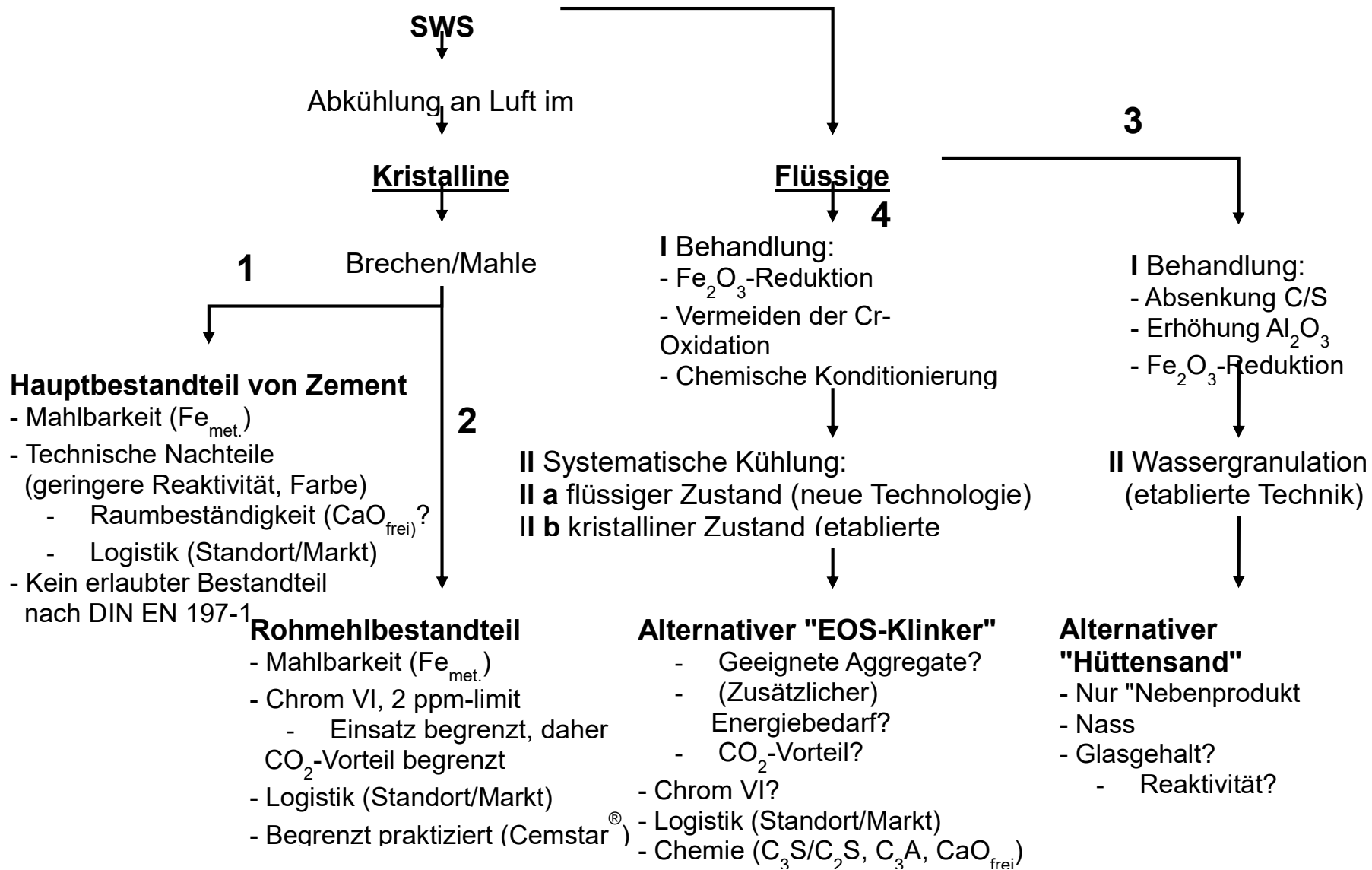


Bild 8: Potentielle Nutzungsmöglichkeit von Stahlwerksschlacken zur Zementerzeugung



Bild 9: "Klinkerkühlung" auf wassergekühlter Metallrampe
oben KS5: Zugabe von 20 M.-% Gießpfannenschlacke, niedrige Viskosität
unten KS6: Zugabe von 19 M.-% Branntkalk, sehr hohe Viskosität



Bild 10: Erstarter EOS-Klinker KS5 auf der Abkühlrampe (vgl. Bild 9, links)



Bild 11: Reduktionsversuch mit Zugabe von 9 M.-% Sekundäraluminium (EOS-Klinker KS100)



Bild 12: Probenpräparation zur Konditionierung der reduzierten EOS bei Trennung der Verfahrensschritte Reduktion und Konditionierung durch Pelletierung (EOS-Klinker KS8)

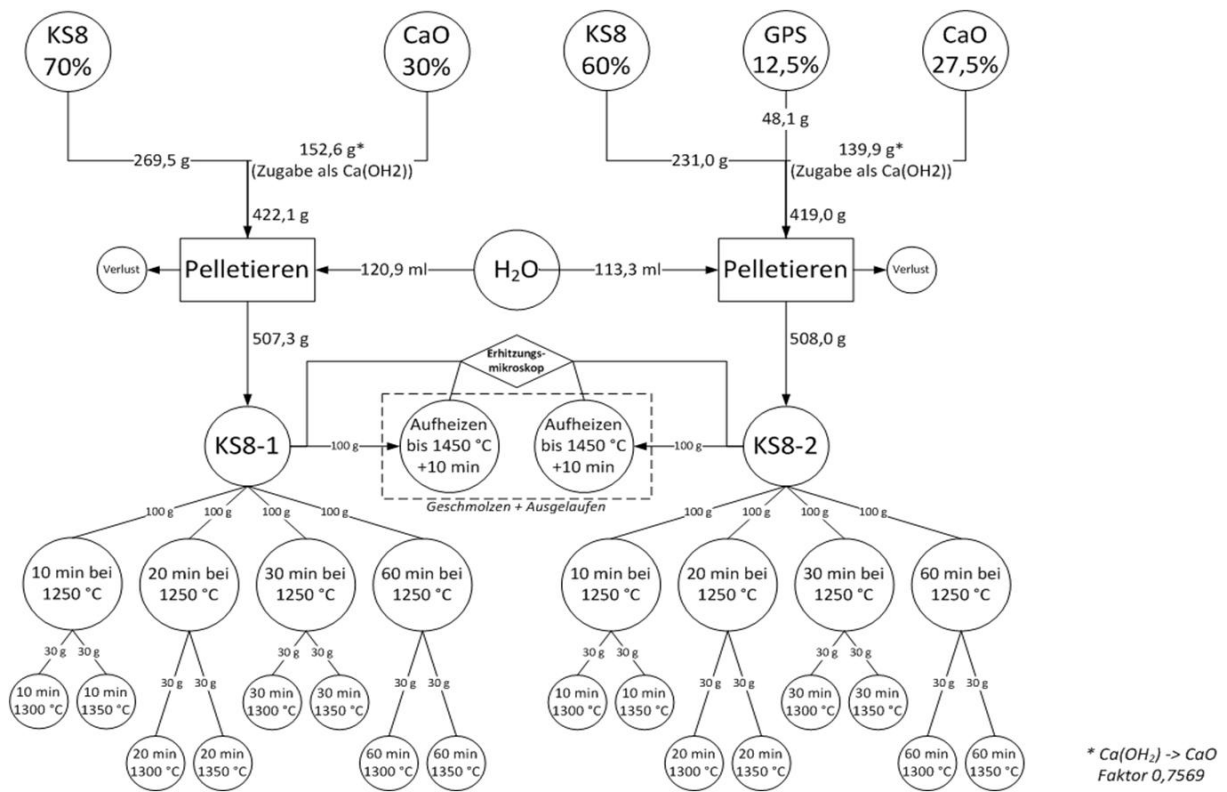


Bild 13: Ablaufschema für die Herstellung der EOS-Klinker KS8-1 und KS8-2 und die Ermittlung der optimalen Sintertemperatur < 1450 °C



Schlamm aus gemahlener reduzierter EOS, Kalkhydrat, Sand und reinem Fe₂O₃



Getrockneter Schlamm



Muffelofen (insgesamt etwa 6 h)

Bild 14: Probenpparation zur Konditionierung der reduzierten EOS bei Trennung der Verfahrensschritte Reduktion und Konditionierung durch Aufschlämmen (EOS-Klinker KS9-3)

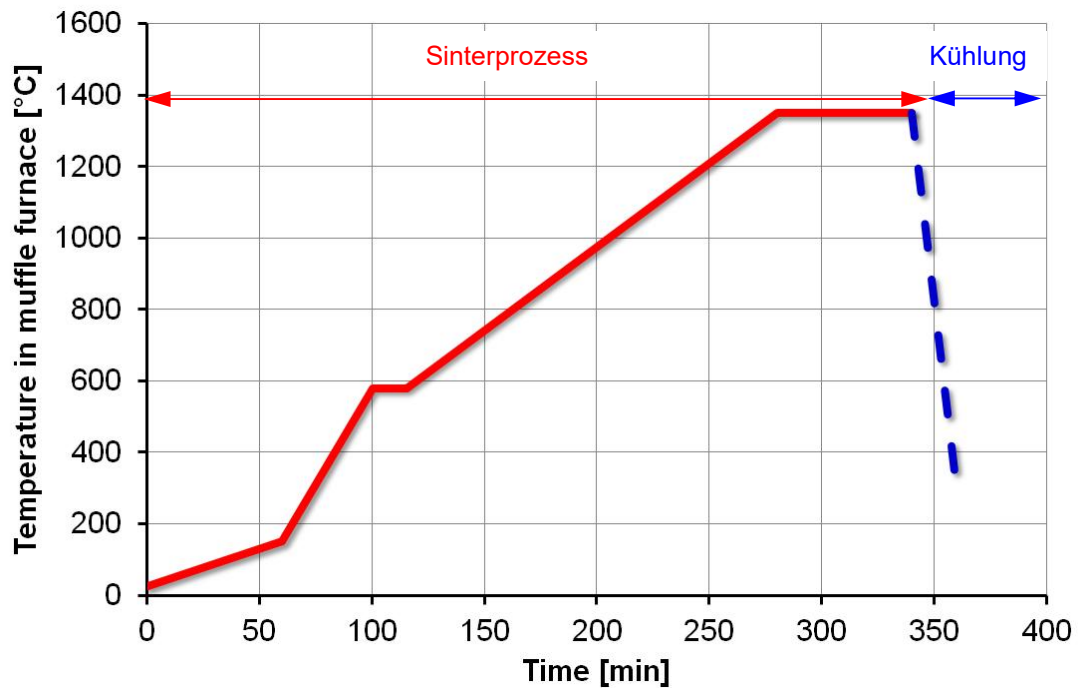


Bild 15: Modifizierte Labor-Brennkurve für EOS-Klinker bei Trennung der Verfahrensschritte Reduktion und Konditionierung

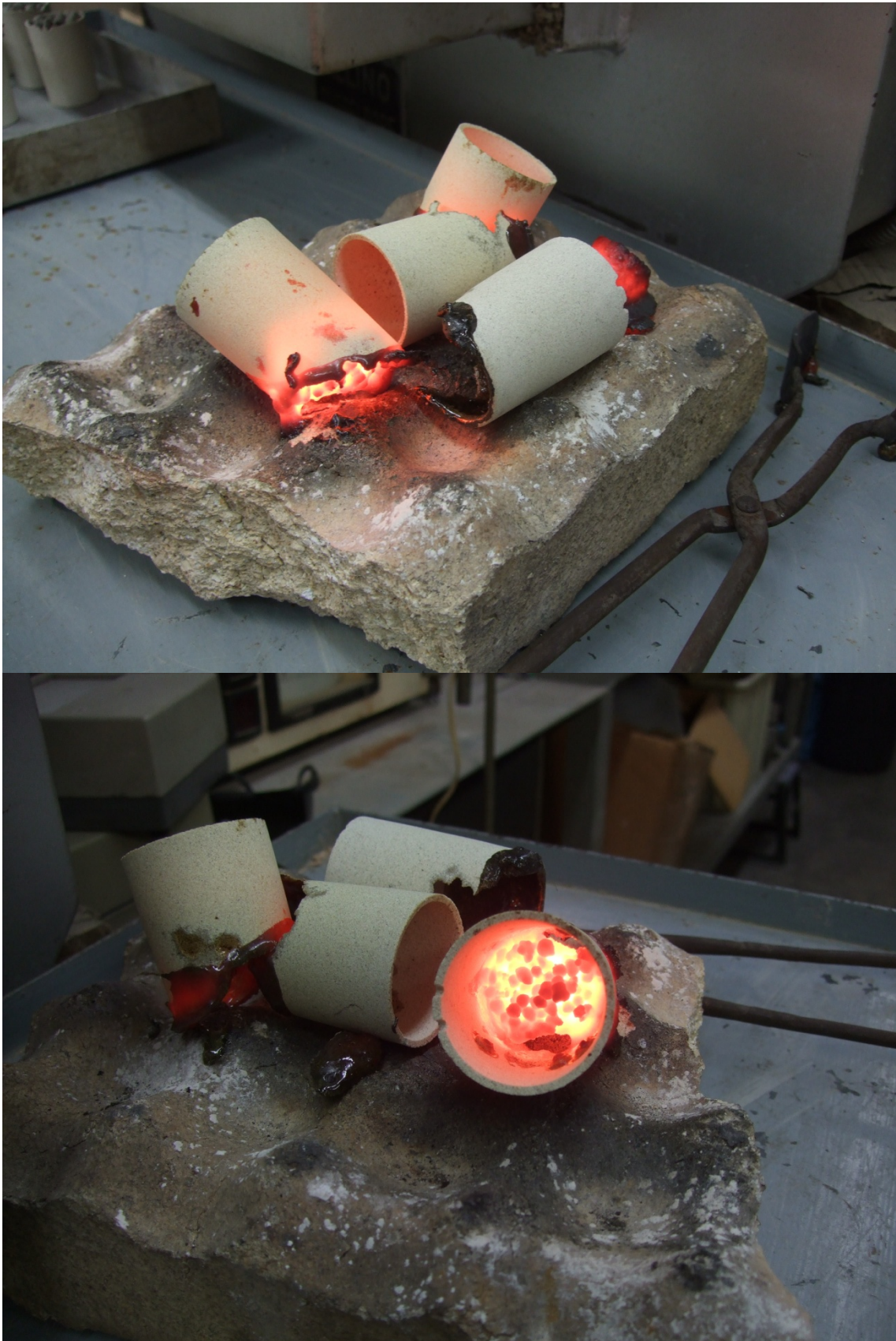


Bild 16: Folgen zu hoher Sintertemperatur (1450 °C) bei EOS-Klinker KS8

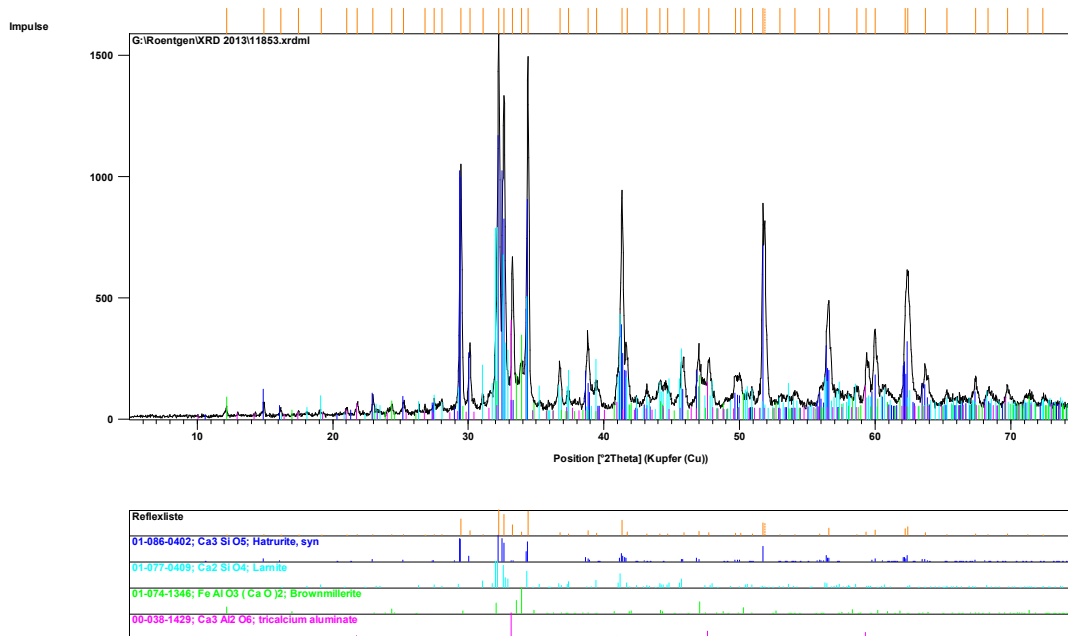


Bild 17: Röntgenbeugungsdiagramm des Industrie-Portlandzementklinkers L (vgl. Tabelle 5)

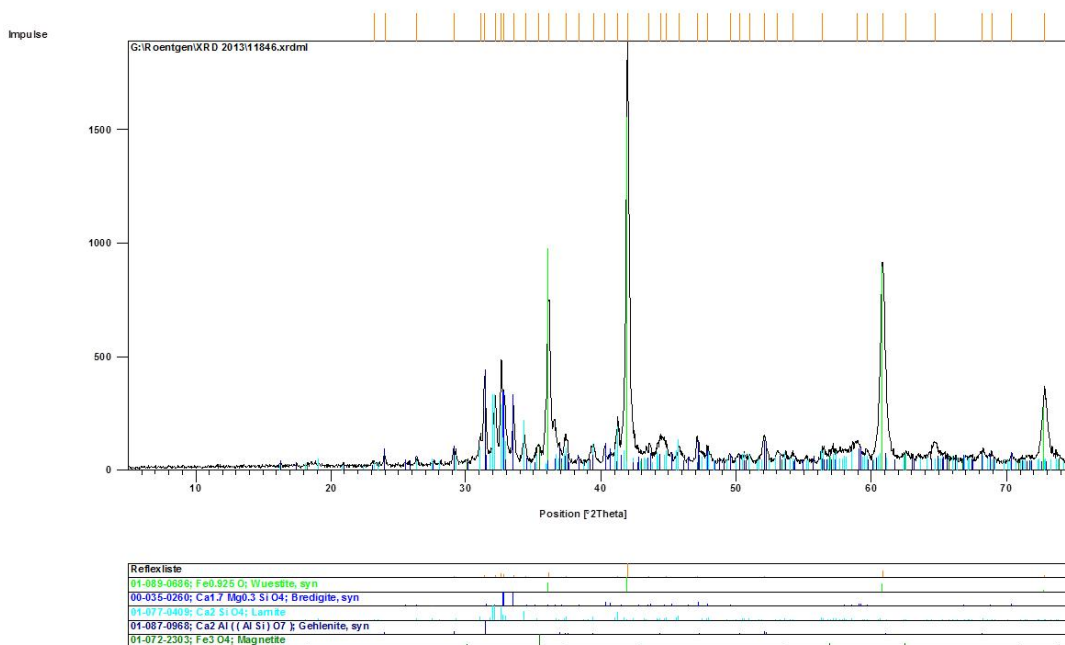


Bild 18: Röntgenbeugungsdiagramm der Original-EOS 1 (Charge 206005) für EOS-Klinker KS1

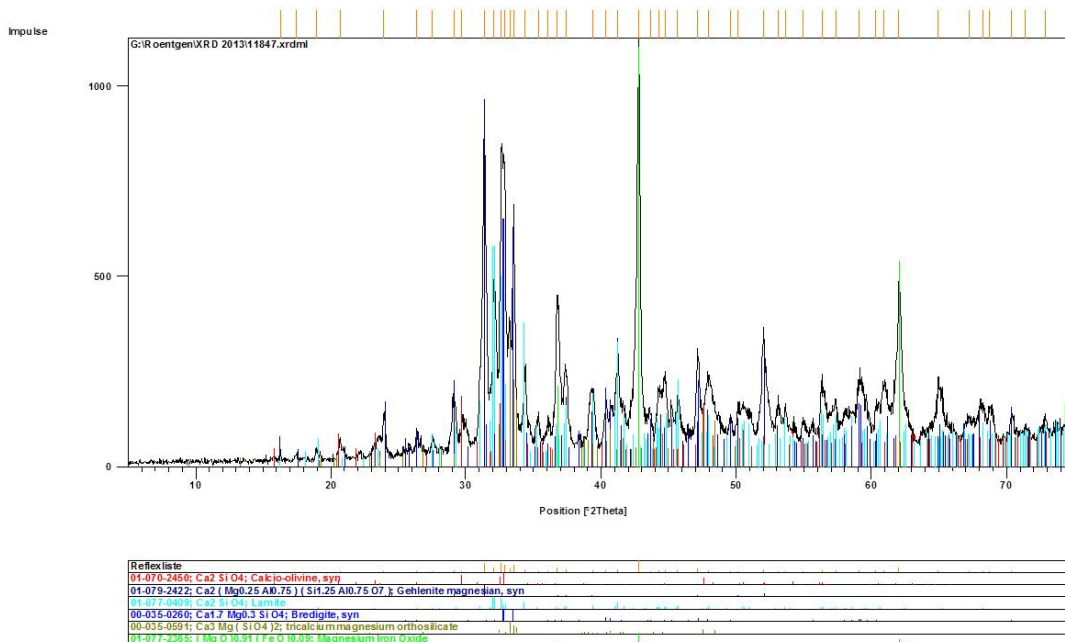


Bild 19: Röntgenbeugungsdiagramm der reduzierten EOS 1 (Charge 206005) für EOS-Klinker KS1

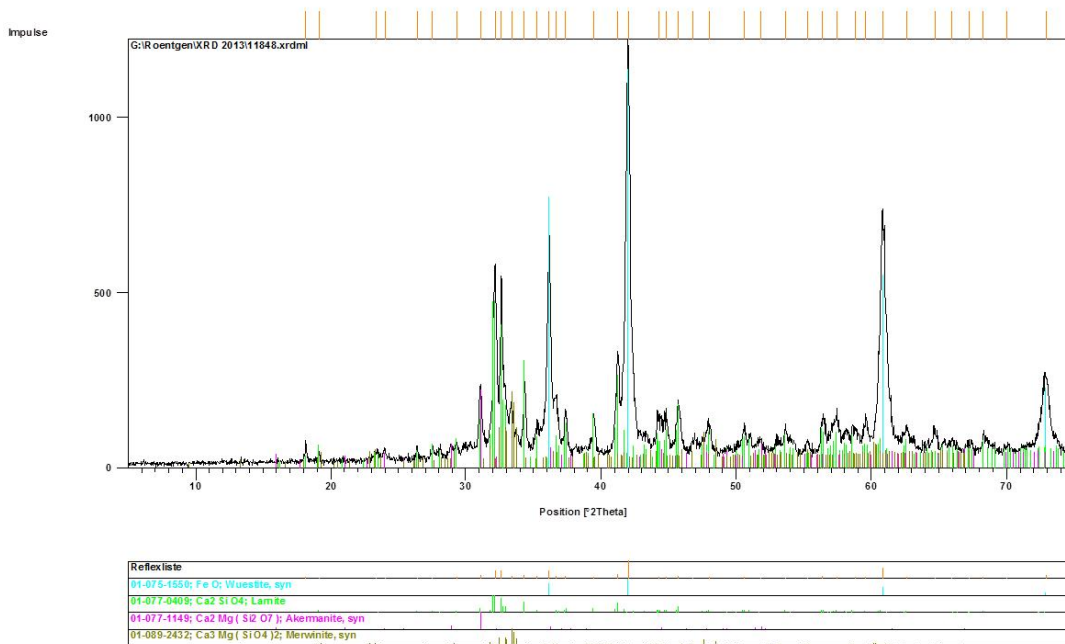


Bild 20: Röntgenbeugungsdiagramm der Original-EOS 1 (Charge 205576) für EOS-Klinker KS2

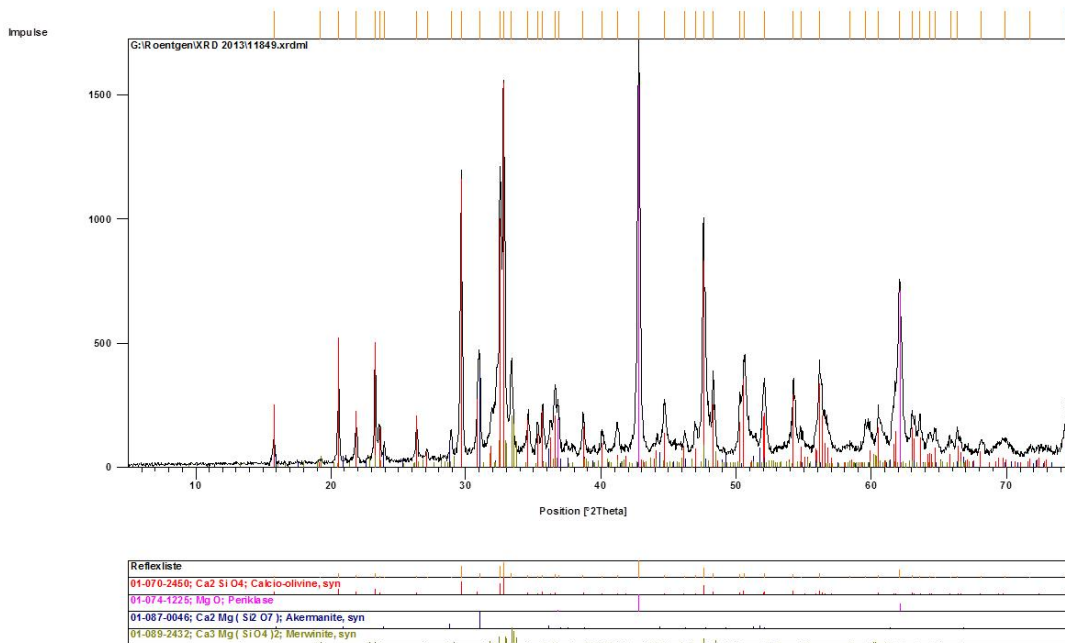


Bild 21: Röntgenbeugungsdiagramm der reduzierten EOS 1 (Charge 205576) für EOS-Klinker KS2

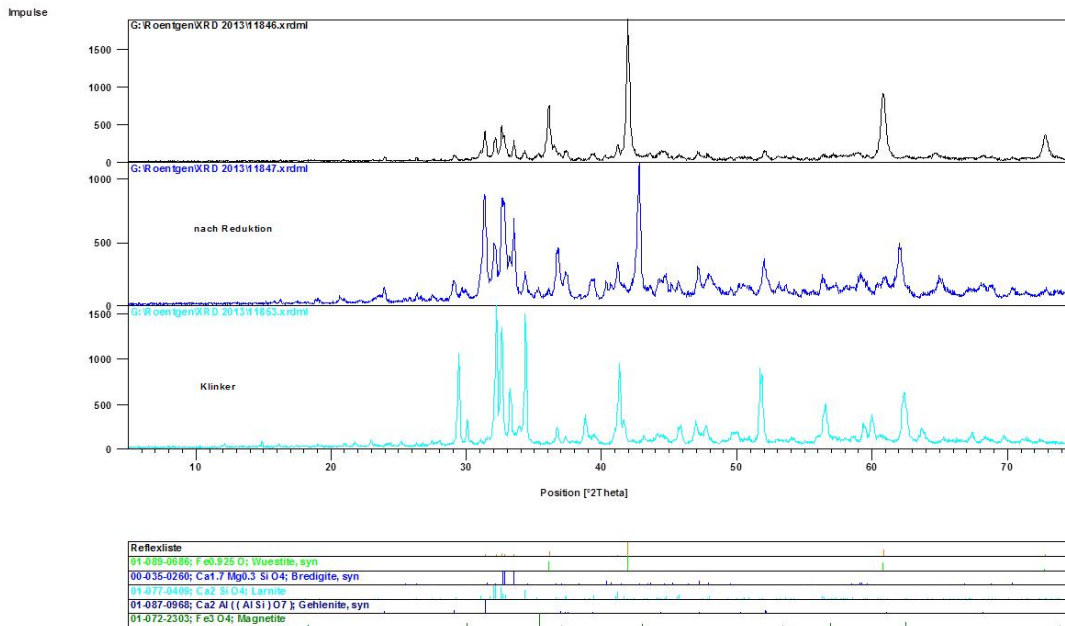


Bild 22: Vergleich der Röntgenbeugungsdiagramme der Original-EOS 1 und der reduzierten EOS 1 (Charge 206005) für EOS-Klinker KS1 und von Industrie-Klinker L

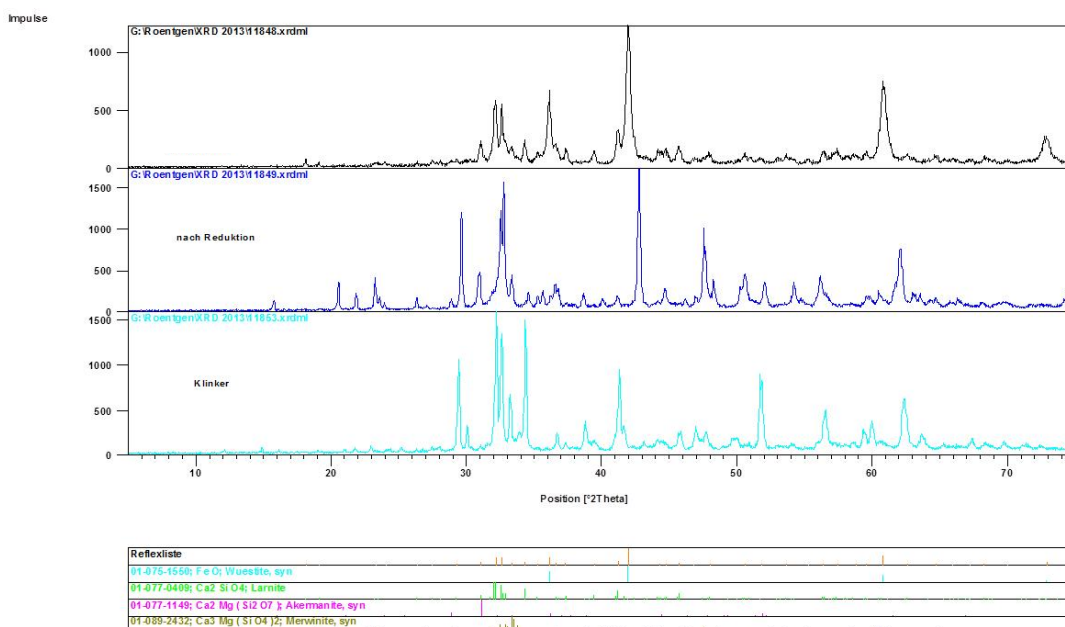


Bild 23: Vergleich der Röntgenbeugungsdiagramme der Original-EOS 1 und der reduzierten EOS 1 (Charge 205576) für EOS-Klinker KS2 und von Industrie-Klinker L

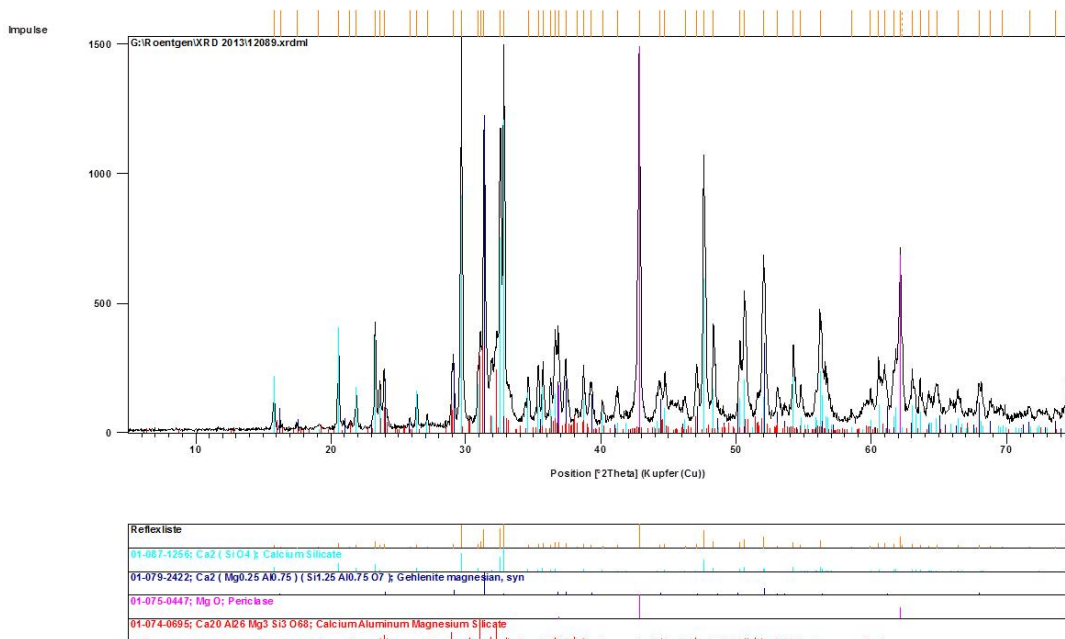


Bild 24: Röntgenbeugungsdiagramm für EOS-Klinker KS3

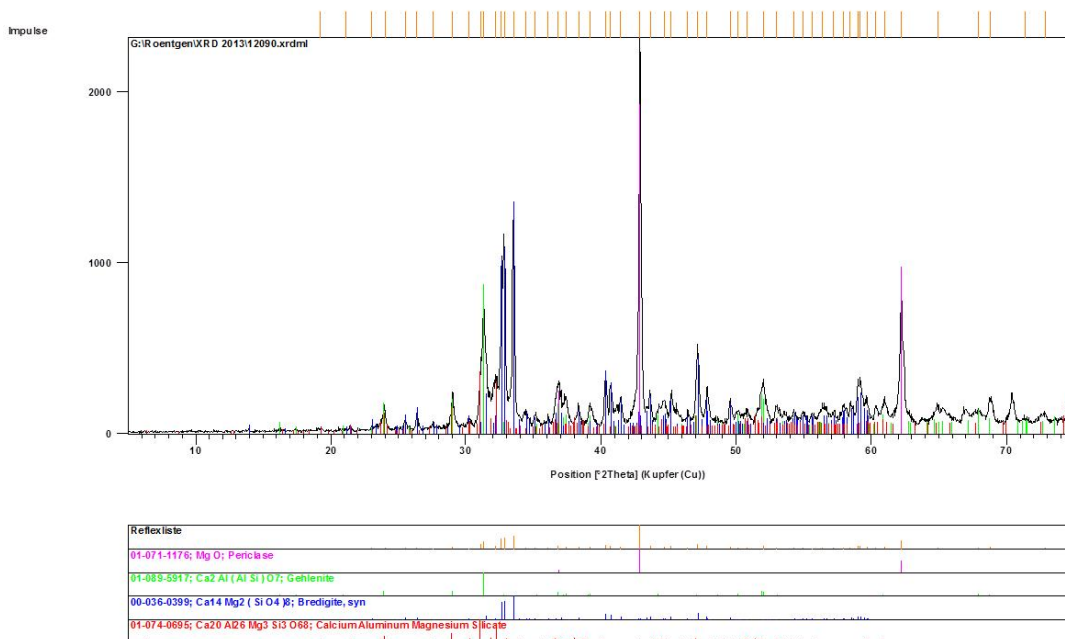


Bild 25: Röntgenbeugungsdiagramm für EOS-Klinker KS4

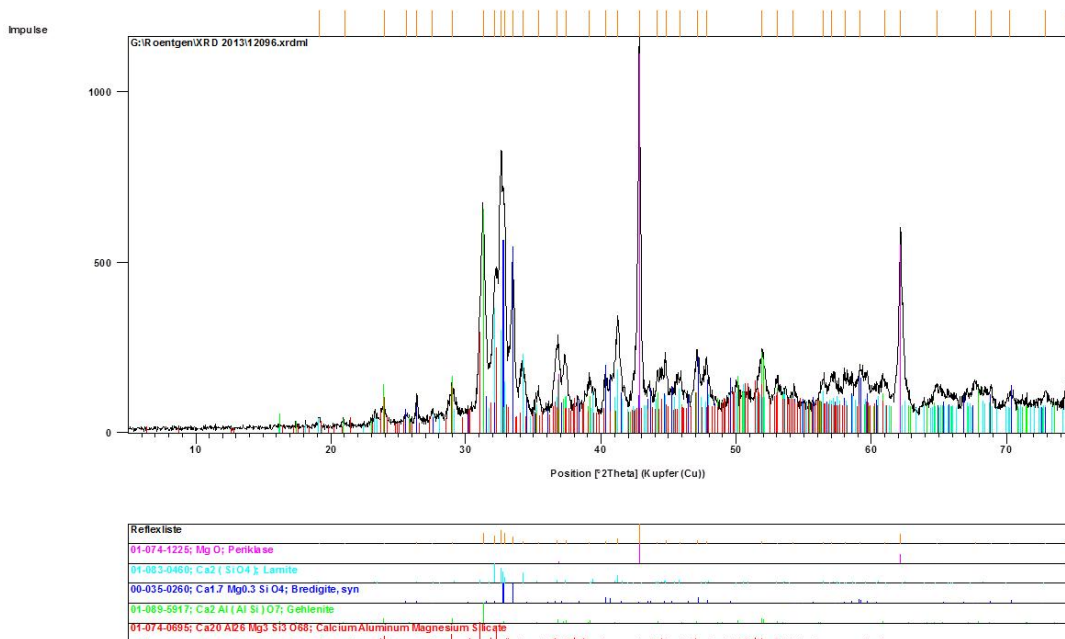


Bild 26: Röntgenbeugungsdiagramm für EOS-Klinker KS5

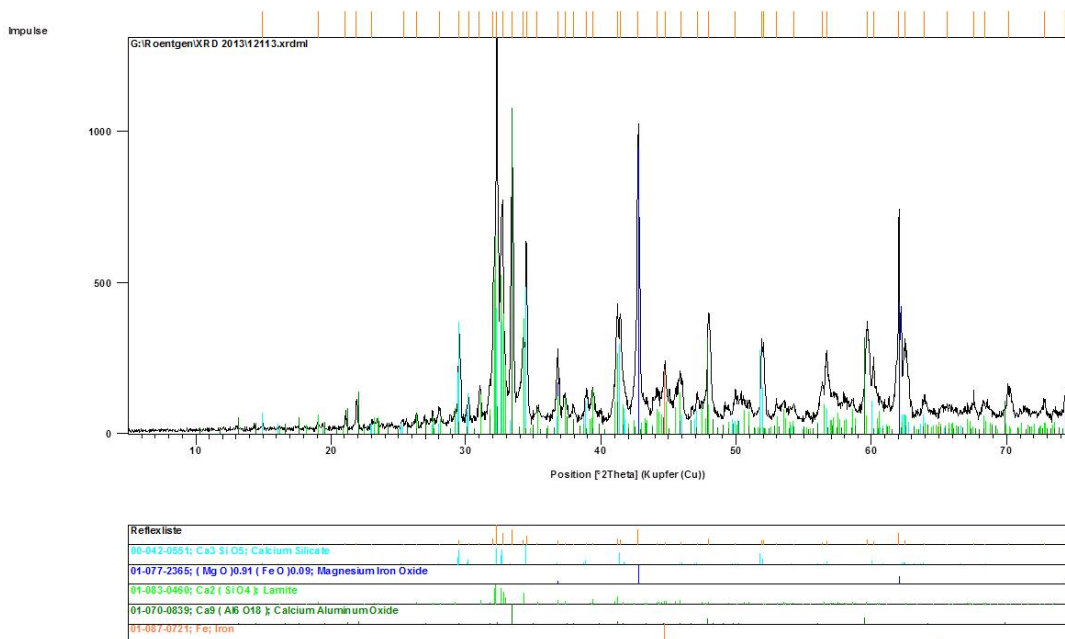


Bild 27: Röntgenbeugungsdiagramm für EOS-Klinker KS6

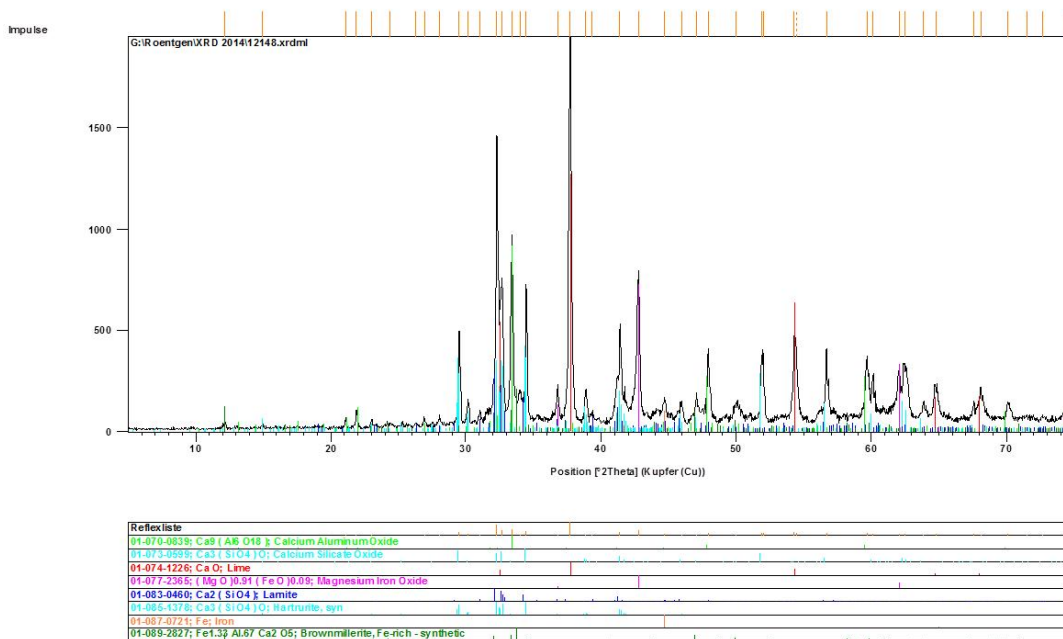


Bild 28: Röntgenbeugungsdiagramm für EOS-Klinker KS7

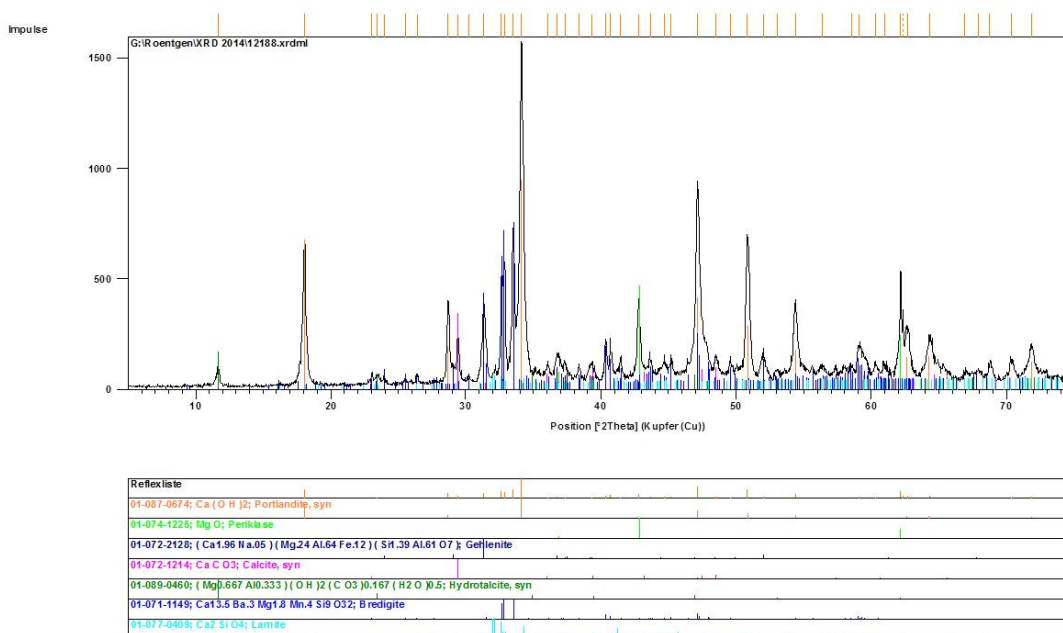


Bild 29: Röntgenbeugungsdiagramm für die Pellets zum EOS-Klinker KS8-1

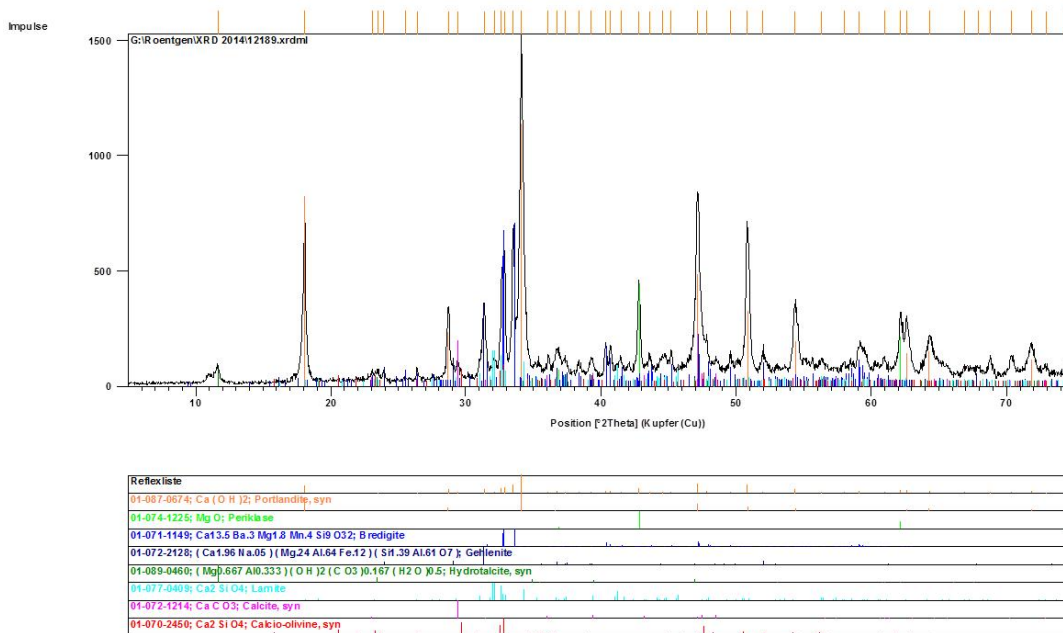


Bild 30: Röntgenbeugungsdiagramm für die Pellets zum EOS-Klinker KS8-2

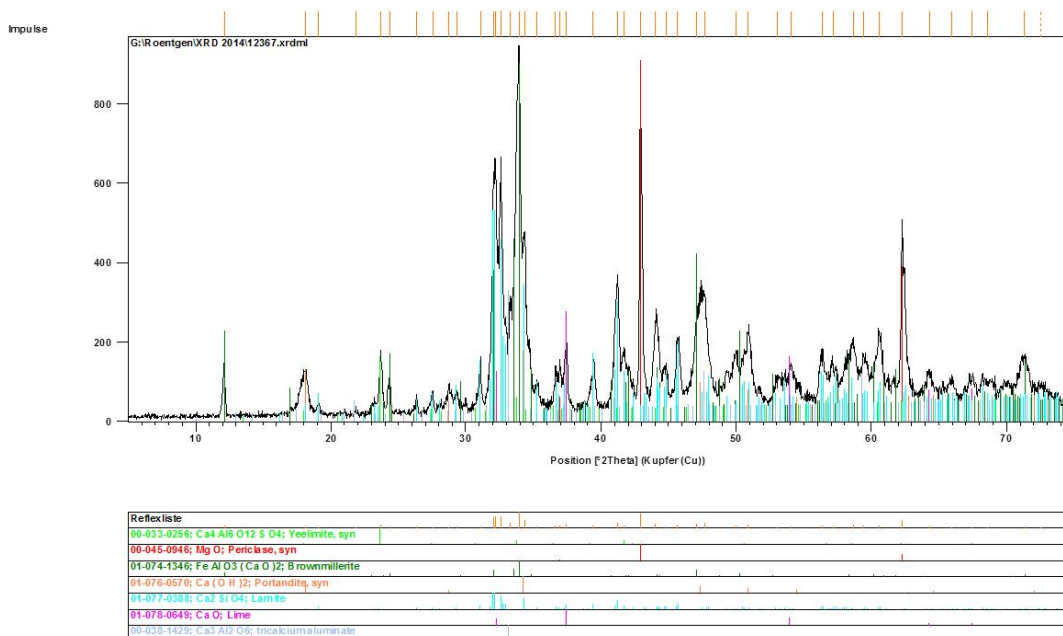


Bild 31: Röntgenbeugungsdiagramm für EOS-Klinker KS8-2 (10 Minuten bei 1350 °C)

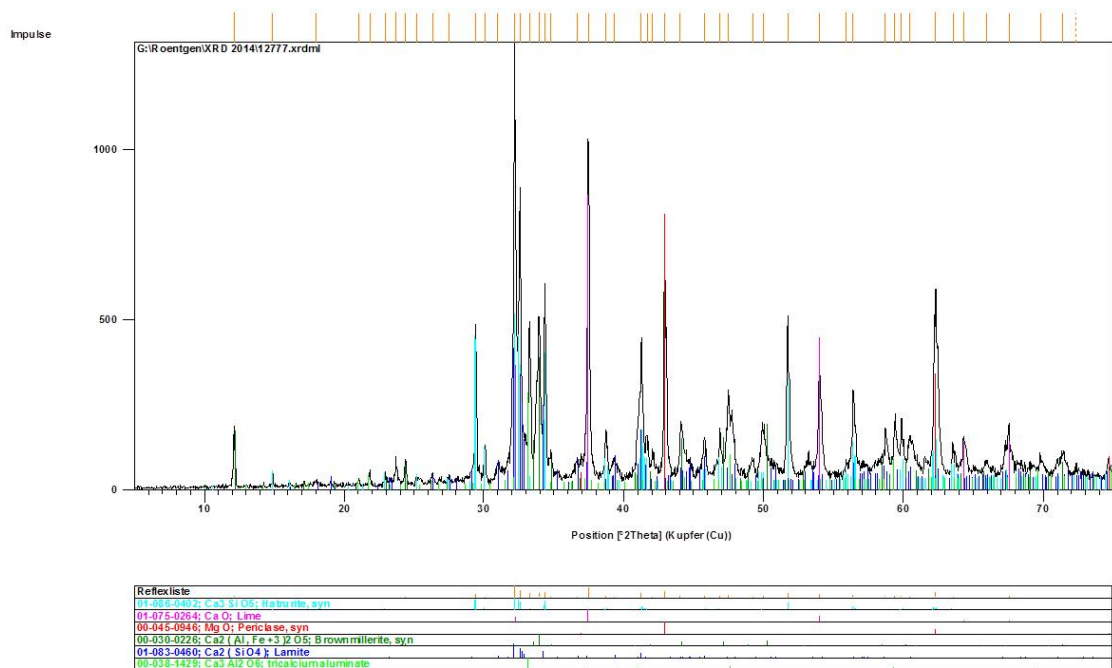


Bild 32: Röntgenbeugungsdiagramm für EOS-Klinker KS9-3

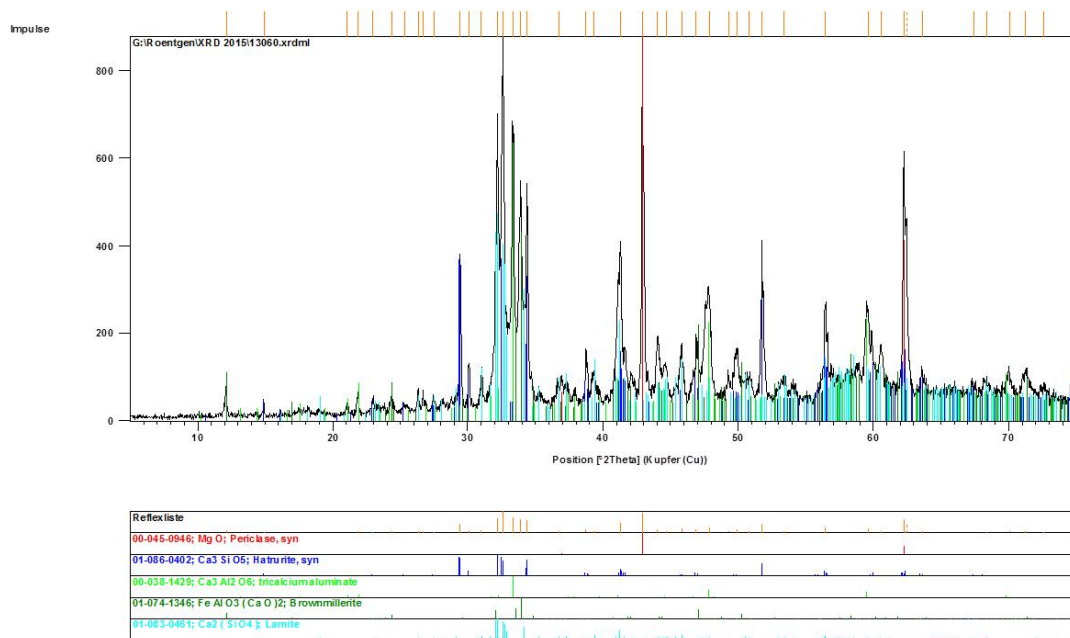


Bild 33: Röntgenbeugungsdiagramm für EOS-Klinker KS20

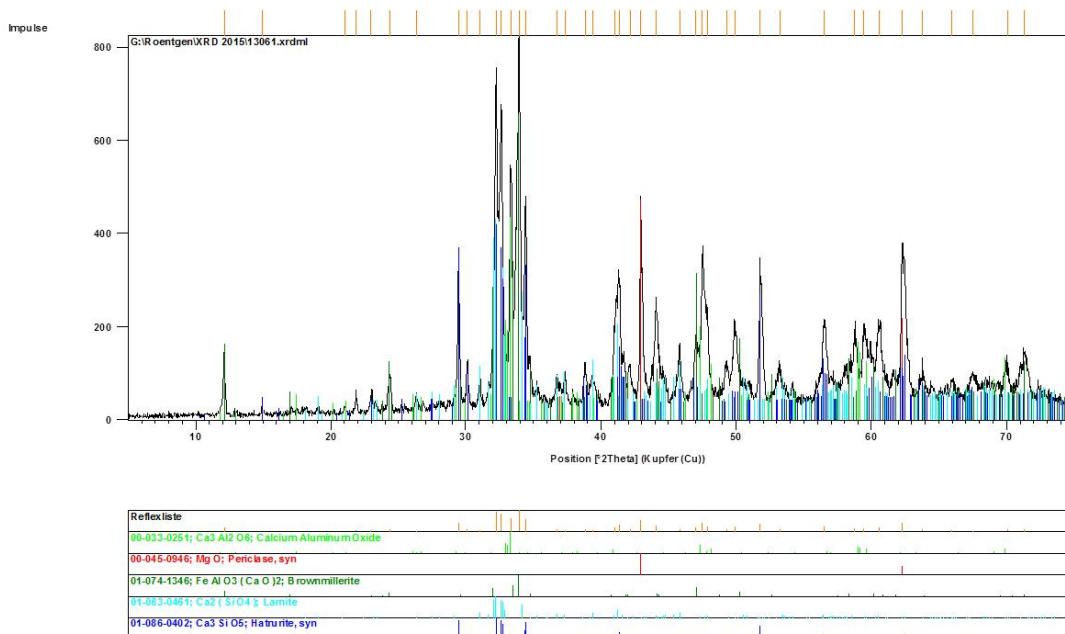


Bild 34: Röntgenbeugungsdiagramm für EOS-Klinker KS21

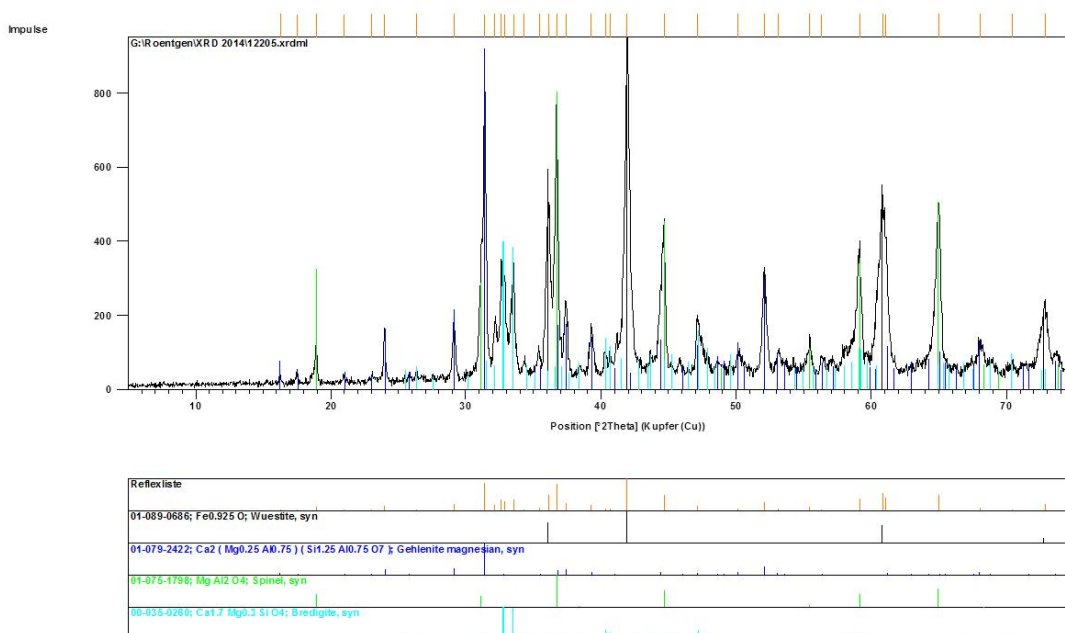


Bild 35: Röntgenbeugungsdiagramm für die mit 9 M.-% Sekundäraluminium reduzierte EOS 1



Bild 36: EOS-Klinker KS9-3



Bild 37: Konventionelle Portlandzementklinkerpellets (Industrieklinker L)



EOS 1-Klinker KS 9-3



EOS 1-Klinker KS 20



EOS 2-Klinker KS 21



Referenz-Laborklinker R1 (MgO normal)

Bild 38: Verschiedene Laborklinker



Bild 39: Erzeugung von Hüttensand im Schmelzlabor des FEhS-Instituts



Bild 40: Erzeugung von EOS-Hüttensand KS10

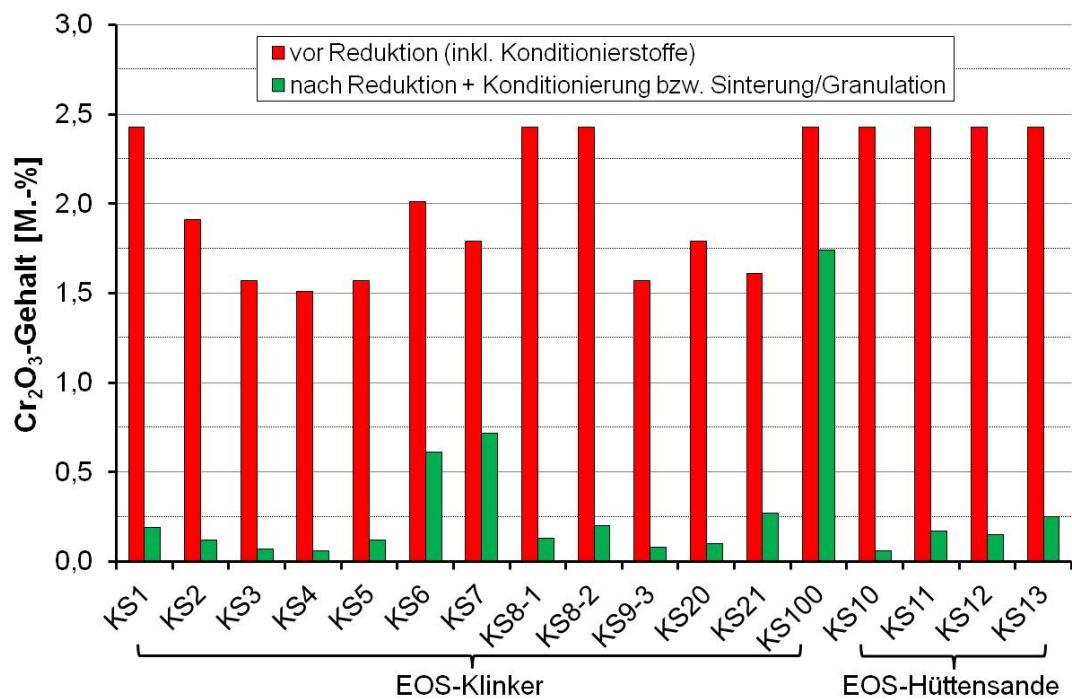


Bild 41: Verminderung des Cr_2O_3 -Gehalts in EOS-Klinkern und EOS-Hüttensanden durch die Reduktion der EOS (Reduktionsmittel: C; Ausnahme: KS 100)



Bild 42: EOS-Hüttensand KS10



Bild 43: EOS-Hüttensand KS11



Bild 44: EOS-Hüttensand KS12



Bild 45: Industriell erzeugter Hüttensand

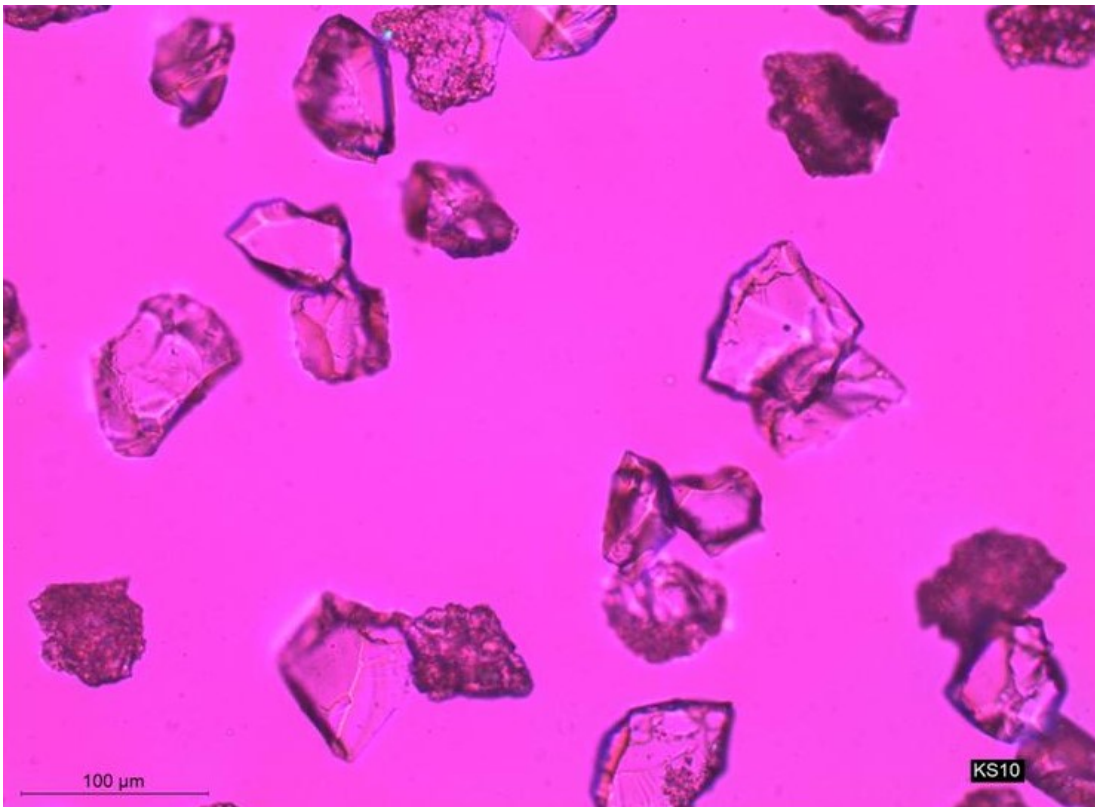


Bild 46: EOS-Hüttensand KS10 (Fraktion 40-63 µm) im Durchlichtmikroskop

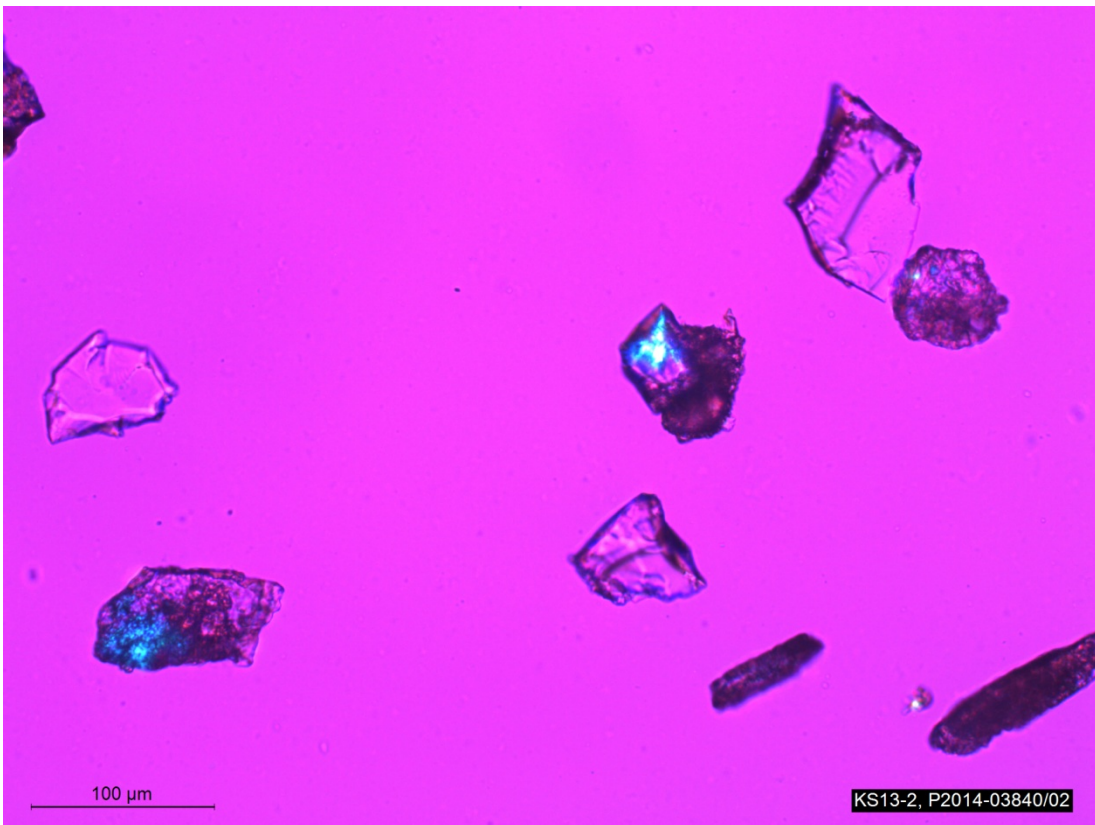


Bild 47: EOS-Hüttensand KS13 (Fraktion 40-63 µm) im Durchlichtmikroskop

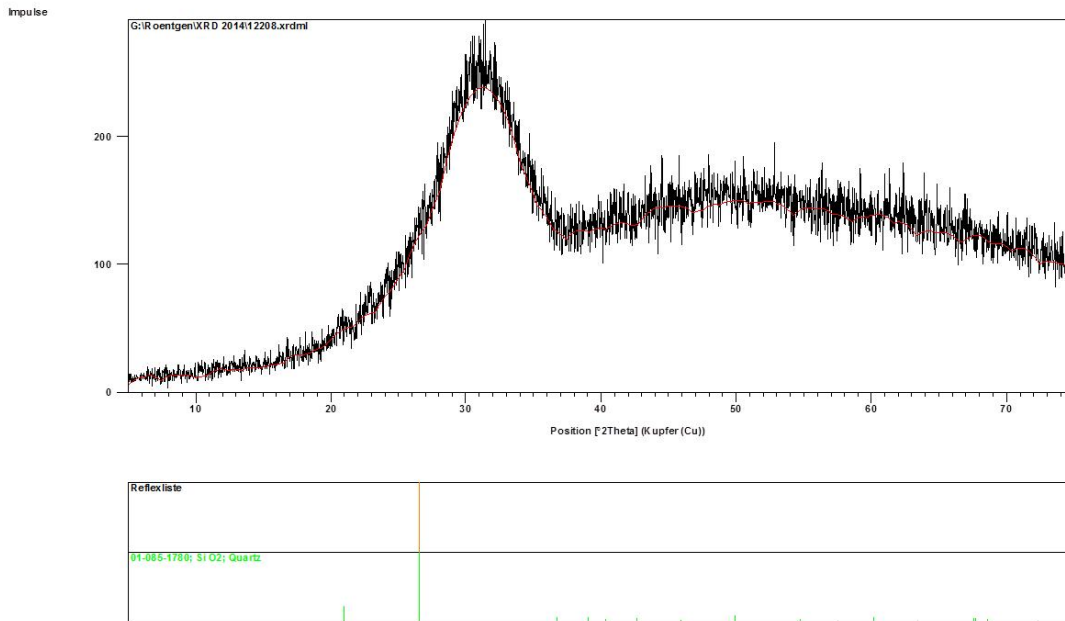


Bild 48: Röntgenbeugungsdiagramm für EOS-Hüttensand KS10

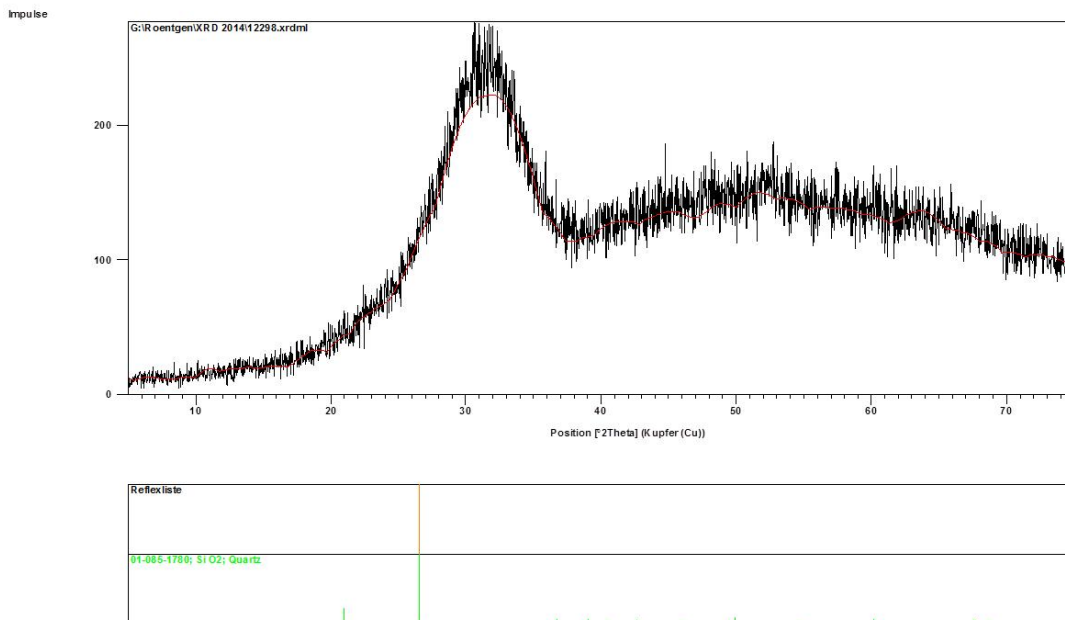


Bild 49: Röntgenbeugungsdiagramm für EOS-Hüttensand KS11

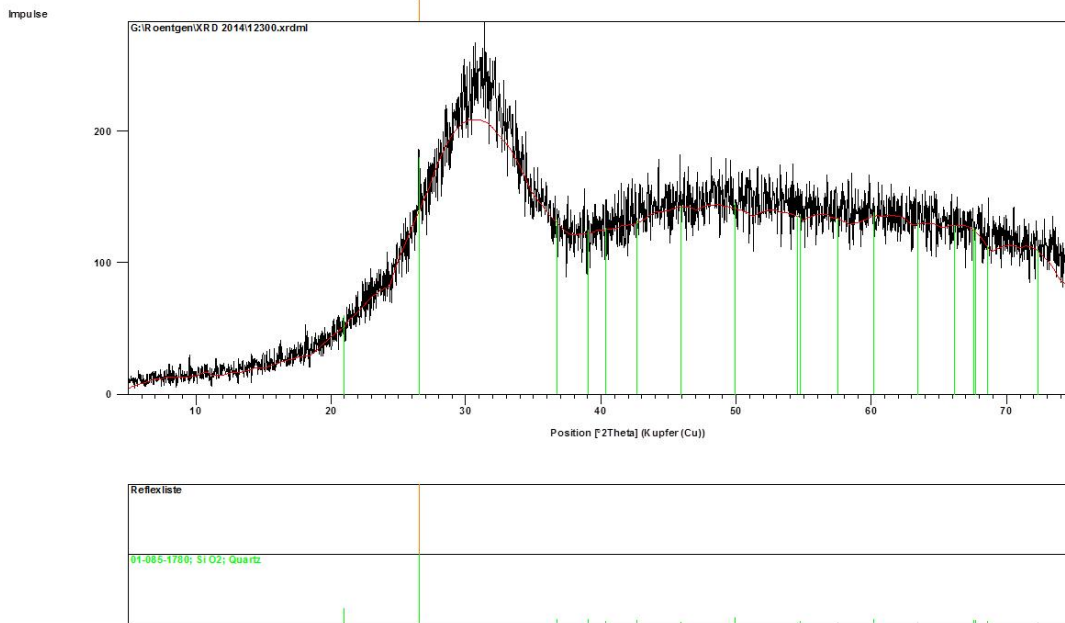


Bild 50: Röntgenbeugungsdiagramm für EOS-Hüttensand KS12

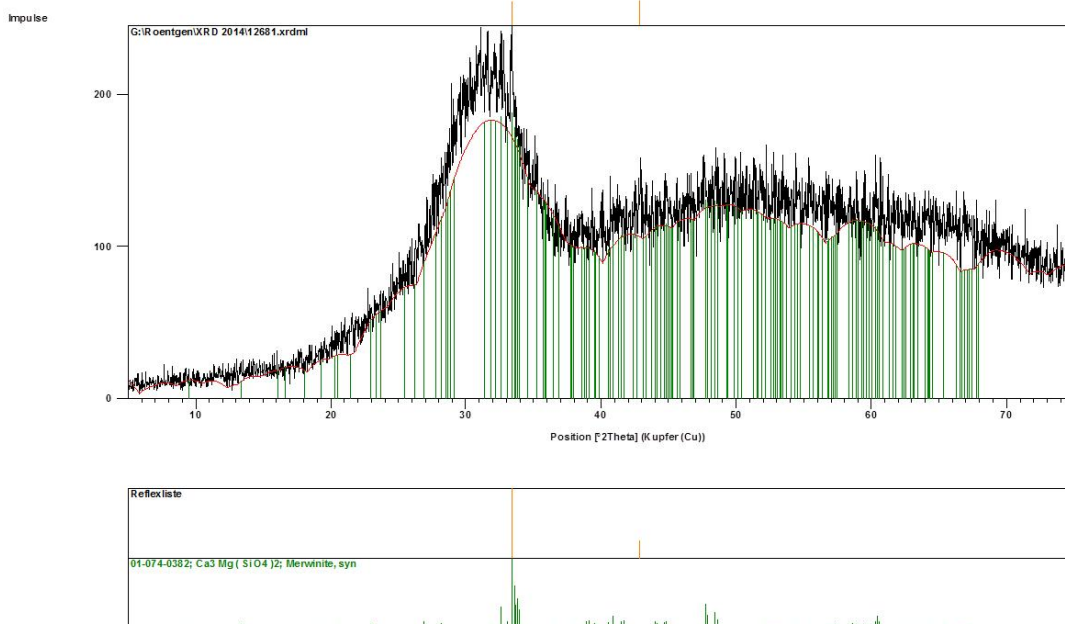


Bild 51: Röntgenbeugungsdiagramm für EOS-Hüttensand KS13

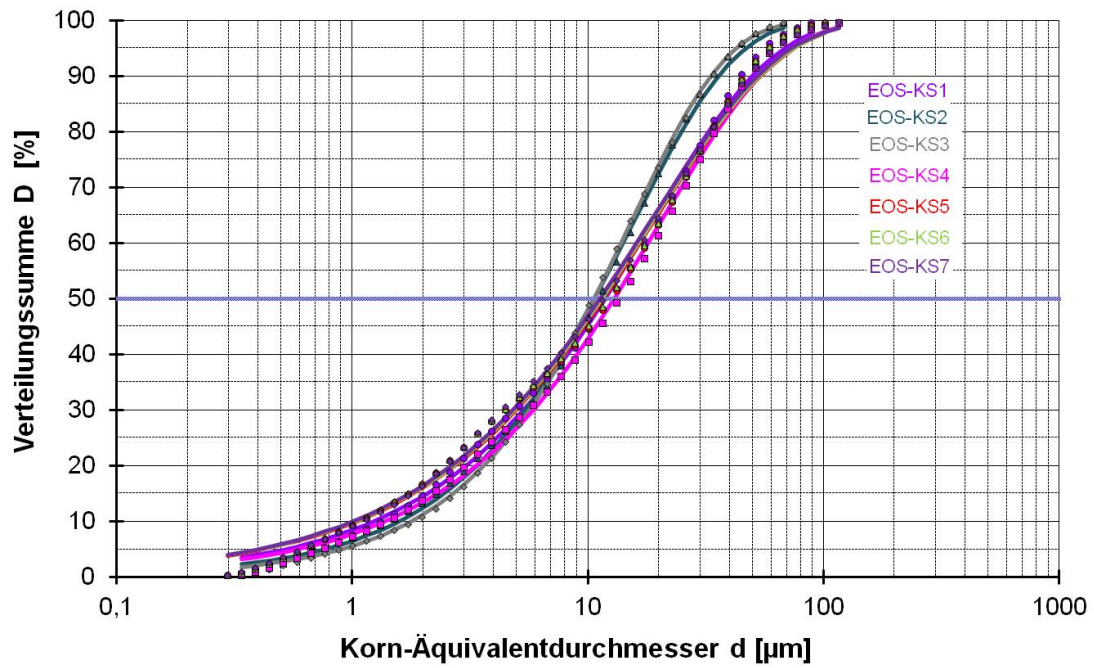


Bild 52-1: Korngrößenverteilung verschiedener gemahlener Klinker (I)

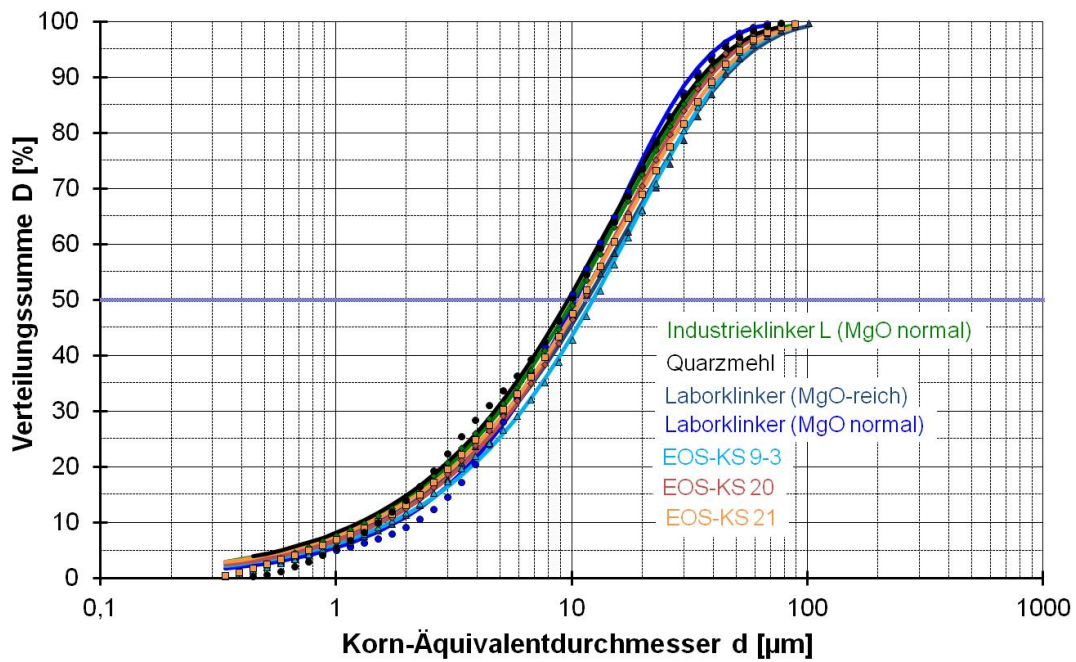


Bild 52-2: Korngrößenverteilung verschiedener gemahlener Klinker (II)

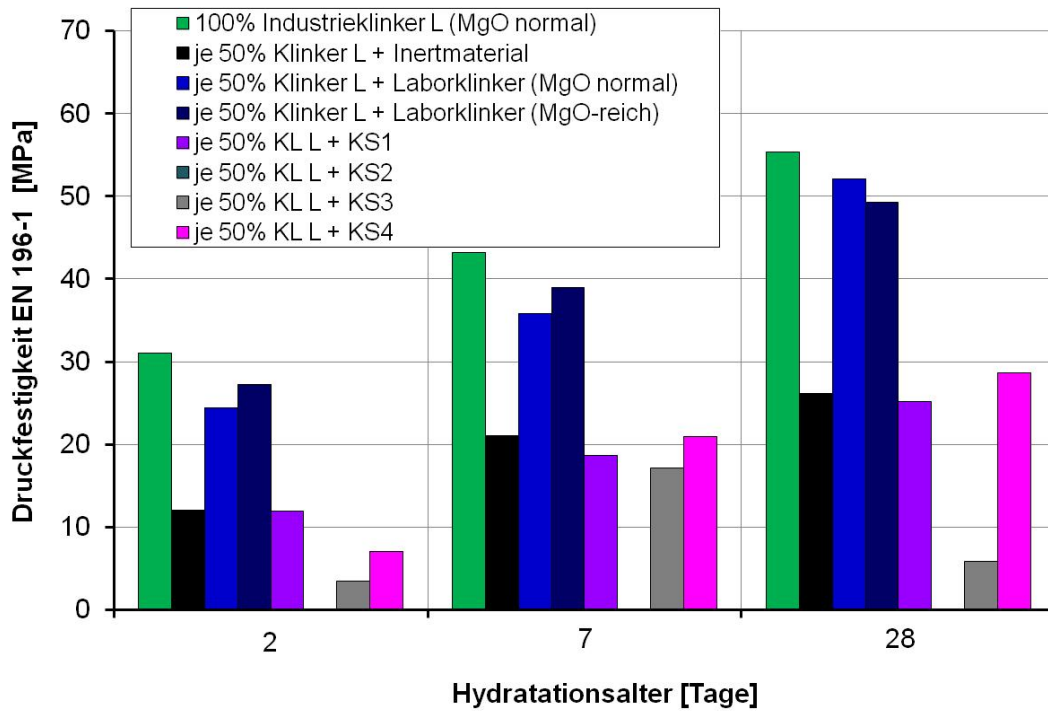


Bild 53: Festigkeitsentwicklung von Zementen mit je 50% Inertmaterial, Industrie- oder EOS-Klinker

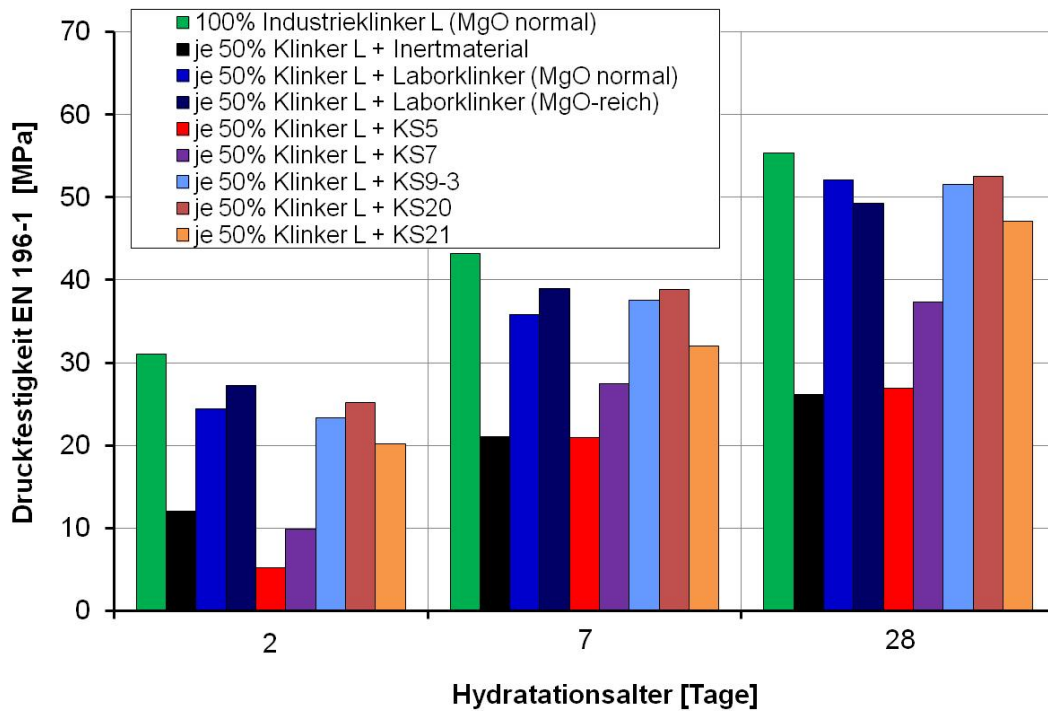


Bild 54: Festigkeitsentwicklung von Zementen mit je 50% Inertmaterial, Industrie- oder EOS-Klinker



Bild 55: Frishmörtel mit einem Zement aus je 50% EOS-Klinker KS6 und Industrieklinker L ($w/z = 0,5$)

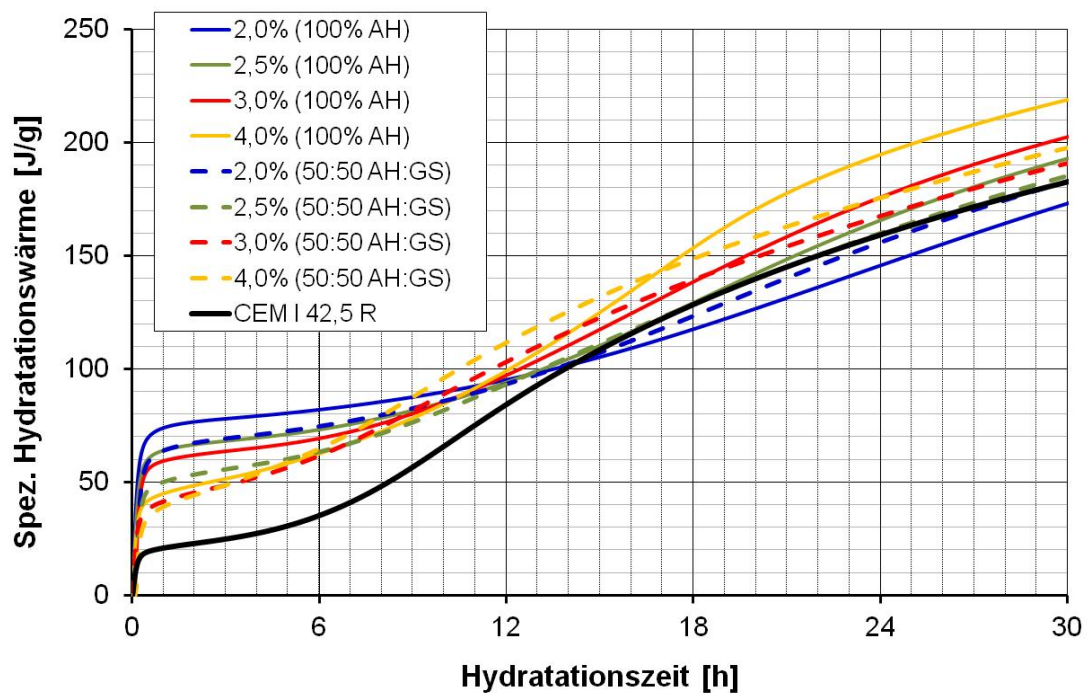
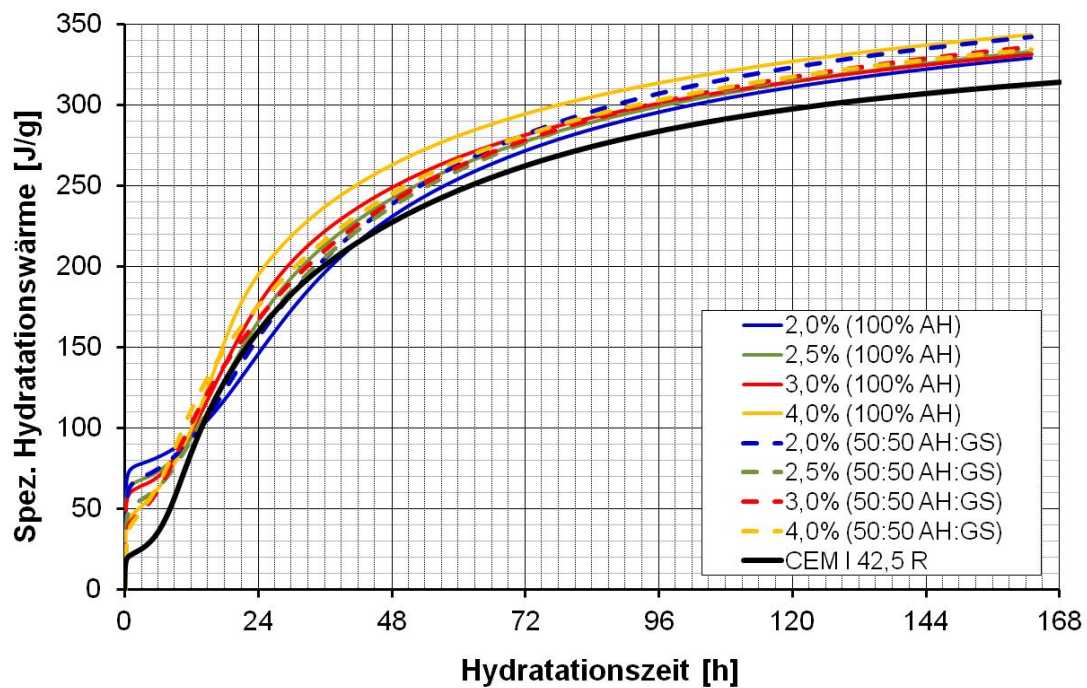


Bild 56: Hydrationswärmeentwicklung von Zementen mit je 50% Industrieklinker L und EOS-Klinker KS6 in Abhängigkeit von SO_3 -Gehalt und Art der Sulfatträger (vgl. Tabelle 9)

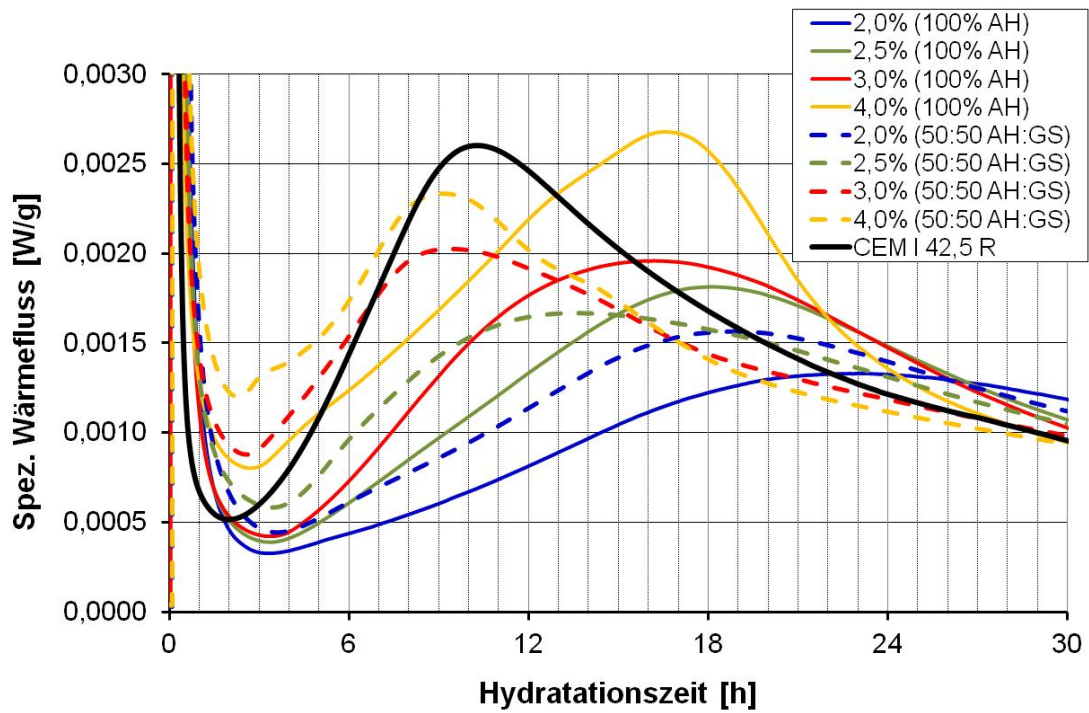
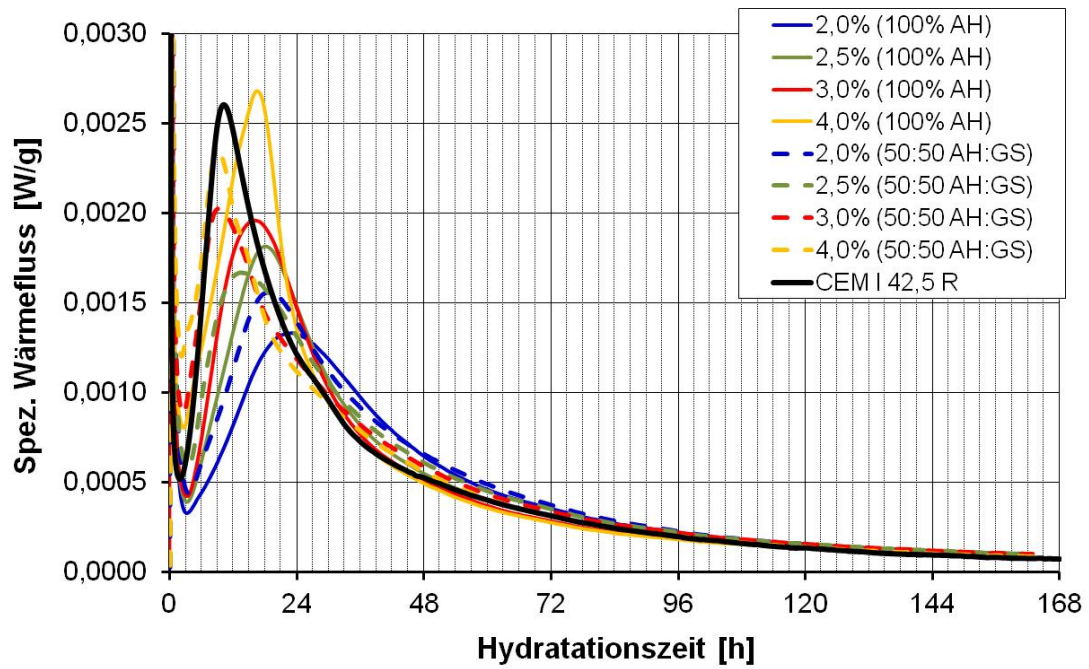


Bild 57: Spezifischer Wärmefluss von Zementen mit je 50% Industrieklinker L und EOS-Klinker KS6 in Abhängigkeit von SO_3 -Gehalt und Art der Sulfatträger (vgl. Tabelle 9)

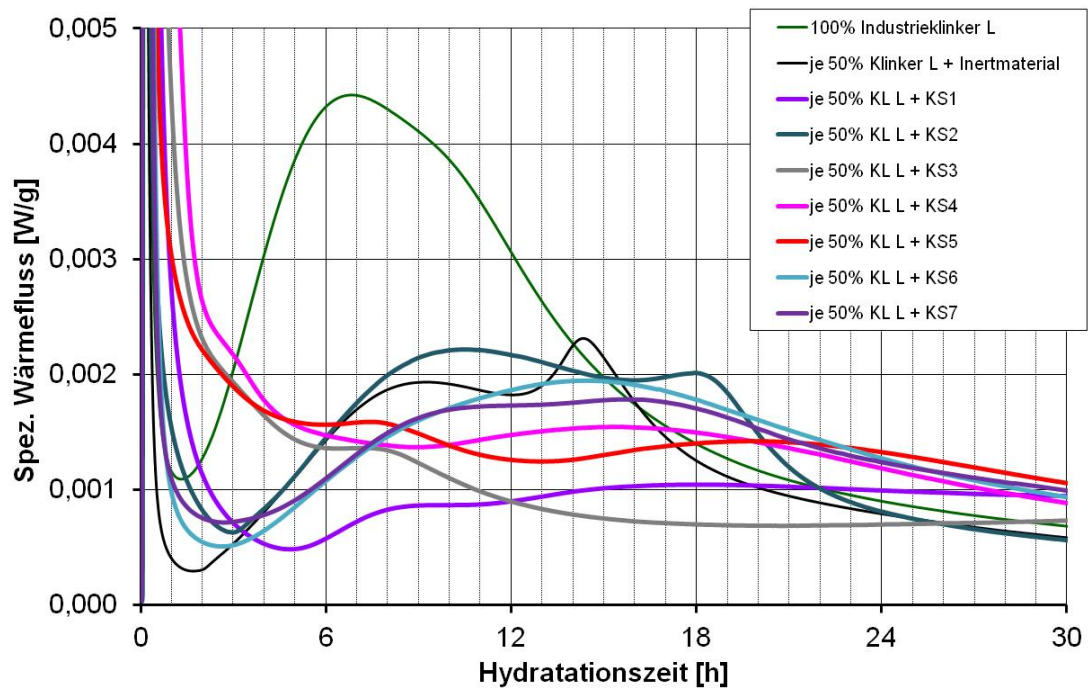
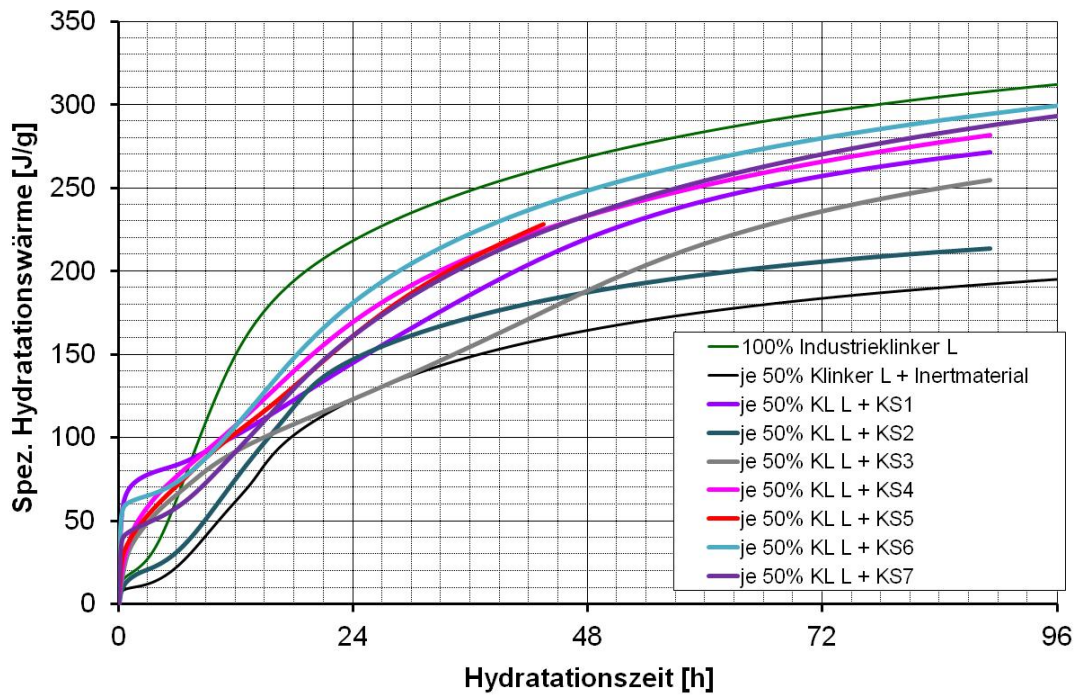


Bild 58: Hydrationswärmeentwicklung und spezifischer Wärmefluss von Zementen mit je 50% Industrieklinker L und EOS-Klinker KS1-KS7

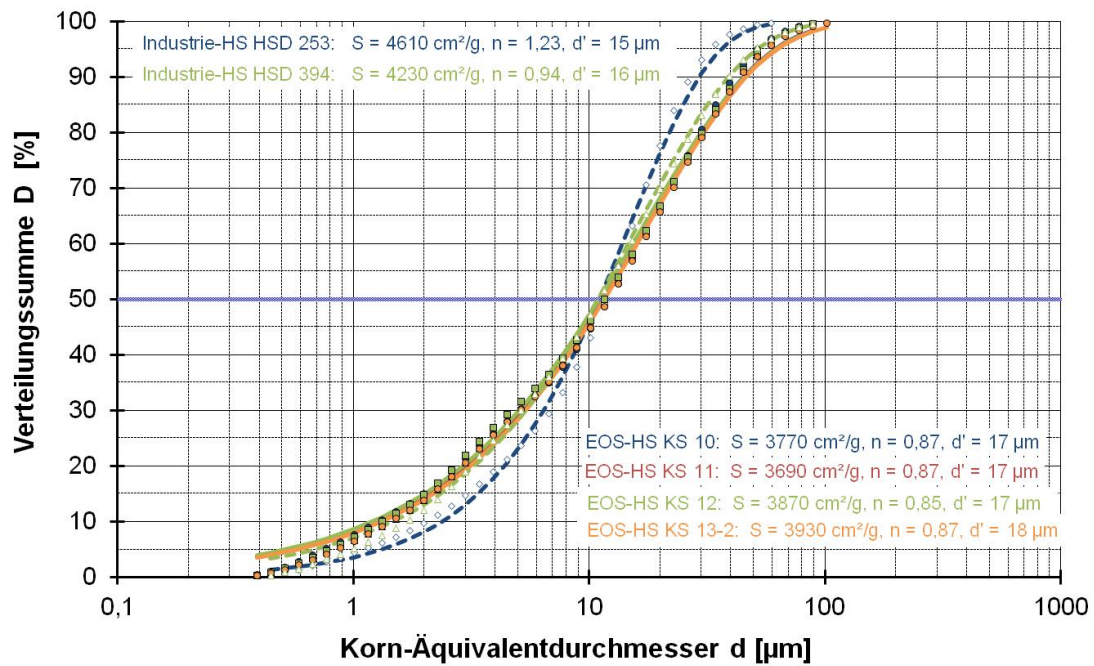


Bild 59: Korngrößenverteilung verschiedener gemahlener Hüttensande

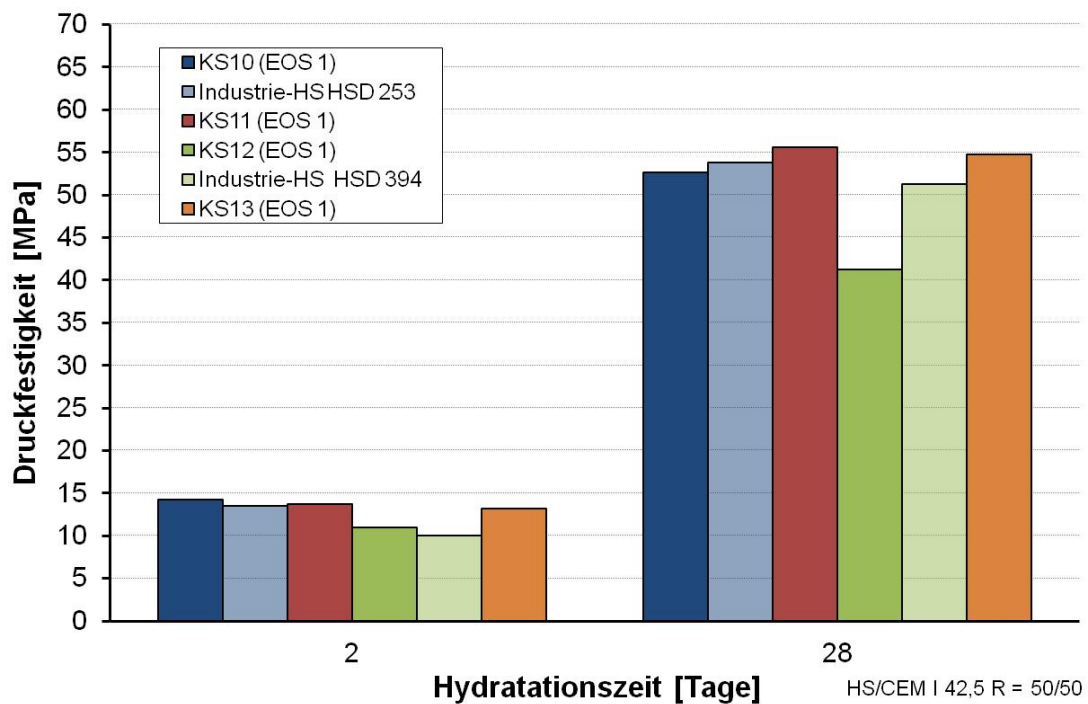


Bild 60: Festigkeitsentwicklung von Zementen mit je 50% EOS-Hüttensand KS10 bis KS13 bzw. Industrie-Hüttensand und CEM I 42,5 R

Zugehörige Basizität und spezifische Oberfläche:

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

Anhang B (Tabellen)

	LD-Prozess	Elektroofen-Prozess	Siemens-Martin-Prozess	Σ 2014
	%	%	%	Mio. t
Welt	73,9	25,6	0,5	1663
Deutschland	66,6	33,4	-	43
EU-28	61,0	39,0	-	169
USA	37,4	62,6	-	88
Indien	42,3	57,6	-	87
China	93,9	6,1	-	823

Tabelle 1: Regionale Anteile der verschiedenen Stahlerzeugungsprozesse [Ehr15a]

	EOS 1 (206005)	Spannweite EOS	Spannweite Rohmehl	Spannweite Klinker	Klinker L	Belit-Klinker	Spannweite Hüttensand
CaO	24,6	19-33	40-45	62-69	66,2	56	30-47
SiO₂	13,0	10-16	12-16	20-23	22,1	20	33-42
Al₂O₃	7,1	5-11	2-5	4-6	5,2	6	9-16
MgO	8,3	4-10	0,5-2,5	0,7-4,7	1,0	3	4-13
FeO	31,4	10-31	-	-	-	-	0,1-1,9
Fe₂O₃	4,0	4-25	0,4-3,0	1,5-3,7	2,3	4	-
Fe(met.)	1,0	0,3-1,0	-	-	-	-	-
Cr₂O₃	2,4	1-4	< 0,1	< 0,1	< 0,05	7,3	< 0,1
CO₂	-	0,1-3,1	31-38	≈ 0,1	0,07	0,6	0,01-0,4

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der EOS 1 (Charge 206005), des Klinkers L und verschiedener anderer bindemittelrelevanter Stoffe (in M.-%)

Versuch	KS1		KS2		KS3		KS4		KS5	
	EOS 1 (206005)	reduziert	EOS 1 (205576)	reduziert	EOS 1 (206005) + Korr.	reduziert + konditioniert	EOS 1 (206005) + Korr.	reduziert + konditioniert	EOS 1 (206005) + Korr. ***	reduziert + konditioniert
Red.-Mittel	-	C-Tiegel	-	C-Tiegel	-	C-Tiegel	-	C-Tiegel	-	C-Tiegel
Korrektur *	-		-		20% GPS		32% Reststoffmix **		20% GPS	
Kühlung	-	langsam	-	langsam	-	langsam	-	langsam	-	schnell
CaO	24,6	43,7	31,1	49,9	33,6	46,0	27,1	43,7	33,6	45,0
SiO ₂	13,0	22,7	13,1	20,6	12,1	20,2	10,8	20,6	12,1	20,1
Al ₂ O ₃	7,1	12,6	7,0	11,5	10,2	15,8	7,8	14,8	10,2	15,7
MgO	8,3	14,0	9,7	12,6	8,5	13,5	8,8	17,3	8,5	14,1
MnO	4,9	4,1	5,5	3,0	4,7	2,9	4,6	2,6	4,7	3,4
FeO	31,4	0,28	22,5	0,28	27,4	0,22	27,8	0,29	27,4	0,22
Fe ₂ O ₃	4,01	0,18	6,48	0,49	3,14	0,04	9,43	< NWG	3,14	< NWG
Fe(met.)	1,01	0,67	0,45	0,45	1,29	0,25	0,90	0,56	1,29	0,67
Cr ₂ O ₃	2,43	0,19	1,91	0,12	1,57	0,07	1,51	0,06	1,57	0,12
P ₂ O ₅	0,39	0,11	0,42	0,12	0,34	0,06	0,32	0,04	0,34	0,09
TiO ₂	0,41	0,66	0,50	0,82	0,40	0,63	0,34	0,62	0,40	0,60
S	0,27	0,52	0,19	0,29	0,62	0,91	0,49	0,87	0,62	0,78

* bezogen auf EOS

** Mix aus Hüttenreststoffen proportional zur Entstehung von 1 t EOS

*** wie bei KS3

Tabelle 3-1: Chemische Zusammensetzung der EOS inkl. Konditionierstoffe und der EOS-Klinker bzw. EOS-Hüttensande (in M.-%)





Versuch	KS6		KS7		KS 100		KS8		
	EOS 1 (206005) + Korr.	reduziert + konditioniert	EOS 1 (206005) + Korr.	reduziert + konditioniert	EOS 1 (206005) **	reduziert	EOS 1 (206005) reduziert **	KS8-1 konditioniert (Pellets)	KS8-2 konditioniert (Pellets)
Red.-Mittel	-	C-Tiegel	-	C-Tiegel	-	9% Al	C-Tiegel	-	-
Korrektur *	19% HBK		22% HBK + WZ		-		-	30% CaO	40% CaO+GPS
Kühlung	-	schnell	-	schnell	-	langsam	langsam	langsam ***	langsam ***
CaO	33,0	50,5	39,1	60,0	24,6	29,6	43,7	60,0	57,7
SiO ₂	11,0	16,8	9,7	13,6	13,0	13,4	22,7	15,6	14,7
Al ₂ O ₃	6,7	10,2	5,5	5,2	7,1	18,1	12,6	8,7	9,5
MgO	7,8	11,3	7,1	7,0	8,3	10,3	14,0	9,6	9,2
MnO	4,8	3,9	4,3	3,0	4,9	5,6	4,1	2,8	2,6
FeO	21,0	1,16	23,8	10,2	31,4	14,8	0,28	-	-
Fe ₂ O ₃	11,0	0,64	3,8	< NWG	4,0	2,33	0,18	-	-
Fe(met.)	1,01	4,27	0,67	8,80	1,01	1,46	0,67	-	-
Cr ₂ O ₃	2,01	0,61	1,79	0,72	2,43	1,74	0,19	0,13	0,20
P ₂ O ₅	0,30	0,27	0,31	0,29	0,39	0,39	0,11	0,08	0,08
TiO ₂	0,35	0,56	0,32	0,34	0,41	0,44	0,66	0,45	0,43
S	0,20	0,32	0,17	0,17	0,27	0,10	0,52	0,32	0,42

* bezogen auf EOS

** wie bei KS1

*** zu hohe Sintertemperatur, vgl. Bild 16

Tabelle 3-2: Chemische Zusammensetzung der EOS inkl. Konditionierstoffe und der EOS-Klinker bzw. EOS-Hüttensande (in M.-%)

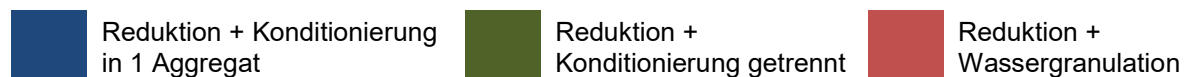
	Reduktion + Konditionierung in 1 Aggregat		Reduktion + Konditionierung getrennt		Reduktion + Wassergranulation
---	---	---	--------------------------------------	---	-------------------------------

Versuch	KS9-3		KS20		KS 21		KS10	KS11	KS12	KS13
	EOS 1 (206005) reduziert + kond. **	konditioniert (Schlamm)	EOS 1 (206005) reduziert + kond.	konditioniert (Schlamm)	EOS 2 reduziert + kond.	konditioniert (Schlamm)	EOS 1 reduziert + kond.	EOS 1 reduziert + kond.	EOS 1 reduziert + kond.	EOS 1 reduziert + kond.
Red.-Mittel	C-Tiegel	-	C-Tiegel	-	C-Tiegel	-	C-Tiegel	C-Tiegel	C-Tiegel	C-Tiegel
Korrektur *	20% GPS	42% CaO, Sand, Fe ₂ O ₃	20% GPS	36% CaO, Sand, Fe ₂ O ₃	20% GPS	34% CaO, Sand, Fe ₂ O ₃	5% FeSi75	6,9% Sand	14,7% Sand	5,0% Sand
Kühlung	langsam	schnell	langsam	schnell	langsam	schnell	schnell	schnell	schnell	schnell
CaO	45,0	60,6	44,4	56,5	48,4	55,9	39,2	38,6	33,6	38,4
SiO ₂	20,1	15,7	20,4	16,7	17,8	15,0	33,2	31,1	39,0	27,8
Al ₂ O ₃	15,7	8,9	17,2	9,3	19,5	10,6	11,5	13,2	9,9	11,6
MgO	14,1	8,5	13,2	8,7	8,6	5,8	12,9	13,2	11,2	13,4
MnO	3,4	1,7	2,4	1,7	3,5	2,8	2,0	3,9	4,2	5,1
FeO	0,22	-	< NWG	-	< NWG	-	0,58	0,58	1,02	1,58
Fe ₂ O ₃	< NWG	-	1,85	3,55	1,53	7,11	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
Fe(met.)	0,67	-	< NWG	-	< NWG	-	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
Cr ₂ O ₃	0,12	0,08	0,14	0,10	0,19	0,27	0,06	0,17	0,15	0,25
P ₂ O ₅	0,09	< 0,01	0,10	0,12	0,11	0,15	0,03	0,06	0,03	0,07
TiO ₂	0,60	0,37	0,72	0,39	0,80	0,45	0,56	0,59	0,53	0,57
S	0,78	0,41	0,80	0,95	0,22	0,61	0,37	0,39	0,37	0,40
CaO _{frei}	-	7,50	-	1,49	-	0,53	-	-	-	-

* bezogen auf EOS

** wie bei KS5

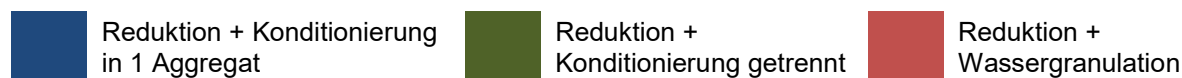
Tabelle 3-3: Chemische Zusammensetzung der EOS inkl. Konditionierstoffe und der EOS-Klinker bzw. EOS-Hüttensande (in M.-%)



	Versuch	KS1		KS2		KS3		KS4		KS5	
		EOS 1 (206005)	reduziert	EOS 1 (205576)	reduziert	EOS 1 (206005) + Korr.	reduziert + kondi.	EOS 1 (206005) + Korr.	reduziert + kondi.	EOS 1 (206005) + Korr. ***	reduziert + kondi.
	Red.-Mittel	-	C-Tiegel	-	C-Tiegel	-	C-Tiegel	-	C-Tiegel	-	C-Tiegel
	Korrektur *	-		-		20% GPS		32% Reststoffmix **		20% GPS	
	Kühlung	-	langsam	-	langsam	-	langsam	-	langsam	-	schnell
Magnetit	Fe ₃ O ₄	X									
Wüstit	FeO _x	X		X							
Periklas	Mg _{0,9} Fe _{0,1} O		X		X		X		X		X
Freikalk	CaO										
Met. Eisen	Fe										
γ-C ₂ S (Calcio-Olivin)	Ca ₂ SiO ₄		X		X		X				
Bredigit	Ca _{1,7} Mg _{0,3} SiO ₄	X	X						X		X
Merwinitt	Ca ₃ MgSi ₂ O ₈		X	X	X						
Gehlenit	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	X	X				X		X		X
Äkermanit	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇			X	X						
C ₅ A ₄ (Calcium-Aluminat)	Ca ₂₀ Al ₂₆ Mg ₃ Si ₃ O ₆₈						X		X		X
Yeelimitt	Ca ₄ Al ₆ O ₁₂ (SO ₄)										
Mayenit	CA ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃										
C ₃ S	Ca ₃ SiO ₅										
β-C ₂ S (Larnit)	Ca ₂ SiO ₄	X	X	X							X
C ₄ AF (Brownmillerit)	Ca ₂ (Al, Fe) ₂ O ₅										
C ₄ AF (Brownmillerit)	Ca ₂ Mg _{0,2} AlFe _{0,6} Si _{0,2} O ₅										
C ₃ A	Ca ₃ Al ₂ O ₆										

* bezogen auf EOS ** Mix aus Hüttenreststoffen proportional zur Entstehung von 1 t EOS *** wie bei KS3

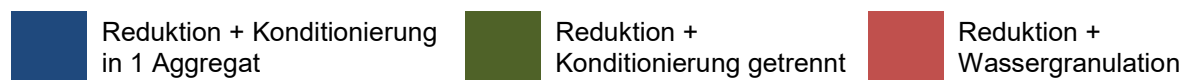
Tabelle 4-1: Mineralogische Zusammensetzung der EOS inkl. Konditionierstoffe und der EOS-Klinker bzw. EOS-Hüttensande



	Versuch	KS6		KS7		KS100		KS8		
		EOS 1 (206005) + Korr.	reduziert + konditioniert	EOS 1 (206005) + Korr.	reduziert + konditioniert	EOS 1 (206005) **	reduziert	EOS 1 (206005) reduziert **	KS8-1 konditioniert (Pellets)	KS8-2 konditioniert (Pellets)
	Red.-Mittel	-	C-Tiegel	-	C-Tiegel	-	9% Al	C-Tiegel	-	-
	Korrektur *	19% HBK		22% HBK + WZ		-		-	30% CaO	40% CaO+GPS
	Kühlung	-	schnell	-	schnell	-	langsam	langsam	langsam ***	langsam ***
Magnetit	Fe ₃ O ₄						X			
Wüstit	FeO _x						X			
Periklas	Mg _{0,9} Fe _{0,1} O		X		X					
Freikalk	CaO				X					
Met. Eisen	Fe		X		X					
γ-C ₂ S (Calcio-Olivin)	Ca ₂ SiO ₄								vgl. Tabelle 7	
Bredigit	Ca _{1,7} Mg _{0,3} SiO ₄						X			
Merwinit	Ca ₃ MgSi ₂ O ₈									
Gehlenit	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇						X			
Äkermanit	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇									
C ₅ A ₄ (Calcium-Aluminat)	Ca ₂₀ Al ₂₆ Mg ₃ Si ₃ O ₆₈									
Yeelimit	Ca ₄ Al ₆ O ₁₂ (SO ₄)									
Mayenit	CA ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃									
C ₃ S	Ca ₃ SiO ₅		X		X					
β-C ₂ S (Larnit)	Ca ₂ SiO ₄		X		X					
C ₄ AF (Brownmillerit)	Ca ₂ (Al, Fe) ₂ O ₅		X		X					
C ₄ AF (Brownmillerit)	Ca ₂ Mg _{0,2} AlFe _{0,6} Si _{0,2} O ₅									
C ₃ A	Ca ₃ Al ₂ O ₆				X					

* bezogen auf EOS ** wie bei KS1 *** zu hohe Sintertemperatur, vgl. Bild 16



Tabelle 4-2: Mineralogische Zusammensetzung der EOS und der EOS-Klinker bzw. EOS-Hüttensande



	Versuch	KS9-3		KS20		KS21		KS10	KS11	KS12	KS13
		EOS 1 (206005) reduziert + kond. **	konditioniert (Schlamm)	EOS 1 (206005) reduziert + kond.	konditioniert (Schlamm)	EOS 2 reduziert + kond.	konditioniert (Schlamm)	EOS 1 reduziert + kond.	EOS 1 reduziert + kond.	EOS 1 reduziert + kond.	EOS 1 reduziert + kond.
	Red.-Mittel	C-Tiegel	-	C-Tiegel	-	C-Tiegel	-	C-Tiegel	C-Tiegel	C-Tiegel	C-Tiegel
	Korrektur *	20% GPS	42% CaO, Sand, Fe ₂ O ₃	20% GPS	36% CaO, Sand, Fe ₂ O ₃	20% GPS	34% CaO, Sand, Fe ₂ O ₃	5% FeSi75	6,9% Sand	14,7% Sand	5,0% Sand
	Kühlung	langsam	schnell	langsam	schnell	langsam	schnell	schnell	schnell	schnell	schnell
Magnetit	Fe ₃ O ₄										
Wüstit	FeO _x										
Periklas	Mg _{0,9} Fe _{0,1} O		X		X		X				
Freikalk	CaO		X								
Met. Eisen	Fe										
γ-C ₂ S (Calcio-Olivin)	Ca ₂ SiO ₄										
Bredigit	Ca _{1,7} Mg _{0,3} SiO ₄										
Merwinitt	Ca ₃ MgSi ₂ O ₈										X
Gehlenit	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇										
Äkermanit	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇										
C ₅ A ₄ (Calcium-Aluminat)	Ca ₂₀ Al ₂₆ Mg ₃ Si ₃ O ₆₈										
Yeelimitt	Ca ₄ Al ₆ O ₁₂ (SO ₄)										
Mayenit	CA ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃										
C ₃ S	Ca ₃ SiO ₅		X		X		X				
β-C ₂ S (Larnit)	Ca ₂ SiO ₄		X		X		X				
C ₄ AF (Brownmillerit)	Ca ₂ (Al, Fe) ₂ O ₅		X		X		X				
C ₄ AF (Brownmillerit)	Ca ₂ Mg _{0,2} AlFe _{0,6} Si _{0,2} O ₅										
C ₃ A	Ca ₃ Al ₂ O ₆		X		X		X				

* bezogen auf EOS ** wie bei KS5

Tabelle 4-3: Mineralogische Zusammensetzung der EOS und der EOS-Klinker bzw. EOS-Hüttensande

	Reduktion + Konditionierung in 1 Aggregat		Reduktion + Konditionierung getrennt		Reduktion + Wassergranulation
---	---	---	--------------------------------------	---	-------------------------------

	RBA mit Rietveld	Bogue-Berechnung
C₃S	60,9	61,4
C₂S	21,5	17,5
C₃A	8,7	9,7
- orthorhombisch	0,9	-
- kubisch	7,8	-
C₄AF	6,6	7,3
CaO_{frei} *	0,2	0

* Chemische Analyse: 0,64 M.-%

Tabelle 5: Mineralogische Analyse des Klinkers L (in M.-%), vergl. Bild 17

	KS9-3	KS20	KS21	Klinker L	
Kalkstandard KSt II	107,4	94,4	93,5	95,2	M.-%
Silikatmodul SM	1,3	1,3	0,9	2,9	-
Tonerdemodul TM	2,9	2,6	1,5	2,0	-
Hydraulemodul HM	2,2	1,9	1,7	2,2	-
Schmelzphasenanteil bei 1450°C	42,2	44,8	54,0	22,9	M.-%

Tabelle 6: Zementchemische Kennwerte

	EOS-Klinker: Maximaltemperatur Haltezeit:	KS8-1 1250°C 10min	KS8-1 1250°C 75min	KS8-1 1300°C 10min	KS8-1 1300°C 75min	KS8-1 1350°C 10min	KS8-1 1350°C 4h	KS8-2 1250°C 10min	KS8-2 1250°C 75min	KS8-2 1300°C 10min	KS8-2 1300°C 75min	KS8-2 1350°C 10min	KS8-2 1350°C 4h
Magnetit	Fe ₃ O ₄												
Wüstit	FeO _x												
Periklas	Mg _{0,9} Fe _{0,1} O	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Freikalk	CaO		X	X	X	X				X	X	X	X
Portlandit *	Ca(OH) ₂	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	
Met. Eisen	Fe												
γ-C₂S (Calcio-Olivin)	Ca ₂ SiO ₄												
Bredigit	Ca _{1,7} Mg _{0,3} SiO ₄	X											
Merwinit	Ca ₃ MgSi ₂ O ₈												
Gehlenit	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	X						X					
Äkermanit	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇												
C₅A₄ (Calcium-Aluminat)	Ca ₂₀ Al ₂₆ Mg ₃ Si ₃ O ₆₈												
Yeelimit	Ca ₄ Al ₆ O ₁₂ (SO ₄)		X	X	X				X	X	X	X	
Mayenit	CA ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃							X	X				
C₃S	Ca ₃ SiO ₅				X	X	X				X		X
β-C₂S (Larnit)	Ca ₂ SiO ₄	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
C₄AF (Brownmillerit)	Ca ₂ (Al, Fe) ₂ O ₅	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
C₄AF (Brownmillerit)	Ca ₂ Mg _{0,2} AlFe _{0,6} Si _{0,2} O ₅		X		X		X		X	X	X		
C₃A	Ca ₃ Al ₂ O ₆					X		X			X	X	X

* sekundär aus im Sinterprozess gebildetem und nicht umgesetztem Freikalk gebildet

Tabelle 7: Röntgenographisch ermittelte Mineralphasen nach Variation der Maximaltemperatur und der Haltezeiten bei EOS-Klinkern KS8-1 und KS8-2

	S_m	d'_{RRSB}	n_{RRSB}
	cm ² /g	µm	-
Industrieklinker L (MgO normal)	4180	15	0,93
Inertmaterial (Quarzmehl)	6510	14	0,93
Laborklinker (MgO normal)	3910	18	0,89
Laborklinker (MgO-reich)	4130	15	1,07
EOS-KS1	4070	18	0,84
EOS-KS2	4570	15	0,99
EOS-KS3	4480	15	1,05
EOS-KS4	3970	20	0,84
EOS-KS5	4110	19	0,78
EOS-KS6	4050	18	0,78
EOS-KS7	4090	18	0,78
EOS-KS9-3	3770	18	0,95
EOS-KS20	3910	16	0,96
EOS-KS21	3950	16	0,91

Tabelle 8: Granulometrische Kenndaten der gemahlene Klinker

	Anhydrit	Gipsstein	SO₃-Gehalt im Zement
EOS-Klinker KS6-S1	100	-	2,0
EOS-Klinker KS6-S2	100	-	2,5
EOS-Klinker KS6-S3	100	-	3,0
EOS-Klinker KS6-S4	100	-	4,0
EOS-Klinker KS6-S5	50	50	2,0
EOS-Klinker KS6-S6	50	50	2,5
EOS-Klinker KS6-S7	50	50	3,0
EOS-Klinker KS6-S8	50	50	4,0

Tabelle 9: Variation von Sulfatgehalt und Sulfatträger beim EOS-Klinker KS6 (in M.-%), vergl. Bild 56 und Bild 57

Versuch	Reduktionsmittel	zurückgew. Metall [M.-%]
KS1	Kohlenstoff	39,6
KS2	Kohlenstoff	28,9
KS3	Kohlenstoff	44,1
KS4	Kohlenstoff	41,7
KS5	Kohlenstoff	28,8
KS6	Kohlenstoff	27,7
KS7	Kohlenstoff	6,4 +11,2 (fein verteilt)
KS8	Kohlenstoff	29,2
KS9	Kohlenstoff	34,7
KS10	FeSi75 + Kohlenstoff	42,6
KS11	Kohlenstoff	37,2
KS12	Kohlenstoff	33,3
KS13	Kohlenstoff	25,6
KS100	Aluminium	nicht bestimmbar

Tabelle 10: Über die Reduktion zurückgewonnene Metallgehalte

[M.-%]	KS 1	KS 2	KS 3	KS 4	KS 5	KS 6	KS 10	KS 11	KS 12	KS 100
C	5,4	6,8	6,0	7,25	5,93	5,4	5,8	5,5	5,5	0,03
Si	< 0,01	0,16	0,26	0,19	0,19	0,01	0,2	0,74	0,24	< 0,01
Mn	5,9	9,1	6,7	6,9	5,2	5,6	6,4	4,1	4,5	0,05
P	0,37	0,5	0,49	0,46	0,36	0,21	0,5	0,49	0,37	0,014
S	0,007	0,003	0,008	0,006	0,009	0,002	0,001	0,013	0,019	0,12
Cu	0,03	0,02	0,02	0,06	0,03	0,02	0,02	0,03	0,04	0,7
Sn	0,002	0,002	0,002	0,004	0,003	0,002	0,001	0,002	0,002	0,013
Cr	2,83	4,0	3,8	3,1	3,8	3,6	3,2	4,0	4,0	0,06
Mo	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	< 0,005	0,01	0,02	< 0,01	0,02
Ni	0,09	0,03	0,02	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01	0,04
V	0,18	0,33	0,25	0,24	0,24	0,17	0,25	0,27	0,26	< 0,005
Nb	n.b.	n.b.	0,03	0,05	0,02	< 0,005	0,08	0,11	0,07	< 0,005
W	n.b.	n.b.	0,06	0,05	0,06	0,07	0,05	0,07	0,07	0,045
Zr	n.b.	n.b.	0,01	0,01	< 0,01	n.b.	< 0,005	0,47	0,22	< 0,005

Tabelle 11: Chemische Zusammensetzung der zurückgewonnenen Metallgehalte