

MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN
DEPARTMENT FÜR UMWELT- & ENERGIEVERFAHRENSTECHNIK
LEHRSTUHL FÜR THERMOPROZESSTECHNIK
FRANZ-JOSEF-STR. 18
A-8700 LEOBEN, AUSTRIA

Innovationscheck Plus

Arbeitsbericht – ChemGran Schlackenveredelung

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn Harald Raupenstrauch

29.01.2015

Endbericht der Innovations- und Forschungsberatung für die Fa. M.I.T. – Metallurgy & Inorganic Technology im Rahmen des FFG Innovationscheck Plus.

ENDBERICHT – CHEMGRAN SCHLACKENVEREDELUNG

Fragestellung – Anliegen des Unternehmens

Der Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik soll im Rahmen dieser Studie das weltweit neue Prinzip „ChemGran“ zur Behandlung von Reststoffen aus der Eisen- und Stahlindustrie hinsichtlich Plausibilität, Marktfähigkeit, Prozessführung & -beschreibung sowie verfahrenstechnischer Weiterentwicklung untersuchen.

1 Inhaltsverzeichnis

Fragestellung – Anliegen des Unternehmens.....	2
Abbildungsverzeichnis	4
Tabellenverzeichnis	6
2 Einleitung	8
3 Arbeitspaket 1.....	11
3.1 Aktuelle Marktsituation in der Eisen-, Stahl- und Zementindustrie.....	11
3.1.1 Zukunftsentwicklungen in der Eisen- und Stahlindustrie	12
3.1.2 Zukunftsentwicklung in der Zementindustrie.....	13
3.1.3 Schlacken im Allgemeinen	14
3.2 Hochofenschlacke als ChemGran Einsatzmaterial.....	22
3.2.1 Physikalische Eigenschaften.....	23
3.2.2 Aktueller Stand der Technik – Hochofenschlacke Behandlungsverfahren	26
3.2.3 Hüttensand	29
3.3 ChemGran Verfahren.....	42
3.3.1 Prozessfenster und Anwendungsgebiete	42
3.3.2 Verfahrensbeschreibung.....	43
3.3.3 Detaillierte Beschreibung der einzelnen Anlagenteile	44
3.3.4 Anlagenkonzept	46
3.3.5 Verfahrensfliessbild	49
3.3.6 Einzelbetrachtung der Stoff- und Energieströme	51
3.3.7 Qualität des Hüttensandes	54
3.3.8 Trocknung	54
3.3.9 Abwärmenutzung.....	54

3.3.10 Wasserbedarf.....	55
3.3.11 Sicherheit, Aufwand.....	55
3.4 Massen- und Energiebilanzen.....	55
4 Arbeitspaket 2.....	57
4.1 Wasserdampfexplosion	57
4.2 Wasserstoffexplosion	59
4.3 Emissions- & Immissionsbelastung.....	59
4.4 Korrosion	62
5 Arbeitspaket 3.....	67
5.1 Scale-Up Überlegungen	67
5.2 Simulationskonzept	68
6 Zusammenfassung der Ergebnisse.....	70
7 Nutzen für das Unternehmen.....	74
8 Literaturverzeichnis	75
9 Anhang.....	82

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Vergleich der Kristallstruktur von Kaltwassergranulat (konventioneller Hüttensand) und Siedewassergranulat [1]	8
Abbildung 2: Vergleich des Röntgendiffraktogramm zur Bestimmung des Glasgehalts von Hochenschlacke Kaltwassergranulat (konventioneller Hüttensand) und Siedewassergranulat (ChemGran) [1]	9
Abbildung 3: Weltweite Erzeugung von Zement, Rohstahl und Roheisen nach [2]	11
Abbildung 4: Trends zur Senkung der CO ₂ -Emissionen in der Stahlerzeugung [12]	12
Abbildung 5: Prognose zu erzeugten Mengen und Produktionsrouten in der Stahlerzeugung [12] .	13
Abbildung 6: Prognose der globalen Zementproduktion und Entwicklung der Weltbevölkerung [13]	13
Abbildung 7: Schlackenunterscheidung in der Eisen- und Stahlindustrie in Europa [14]	15
Abbildung 8: Prozess- und Verwertungswege von Hochofenschlacke in der EU [17]	16
Abbildung 9: Verwertung und Verwendung von Hochofenschlacke in Europa 2012 [15][18][17]	17
Abbildung 10: Anfall und Verwendung von Stahlwerksschlacken in der EU 2012 [19][20]	17
Abbildung 11: Spezifische Schlackenmengen in Deutschland nach [1]	18
Abbildung 12: Behandlungsverfahren für LD Schlacke zum Abbau von freiem CaO [24]	21
Abbildung 13: Charakteristische Zusammensetzung von Hochofenschlacke im System CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ und CaO-SiO ₂ -MgO [12]	23
Abbildung 14: Viskosität von Hochofenschlacke in Abhängigkeit von Temperatur und Basizität [29]	24
Abbildung 15: Oberflächenspannung von Hochofenschlacke in Abhängigkeit von Temperatur und Basizität [29]	25
Abbildung 16: Wärmeleitfähigkeit von Hochofenschlacke in Abhängigkeit von Basizität und Temperatur [30]	25
Abbildung 17: Parameter mit Einfluss auf die Eigenschaften ungemahlener Hüttensands [2]	26
Abbildung 18: Wirkung verschiedener Granulationswassertemperaturen auf die Hüttensandeigenschaften bei gleicher chemischer Zusammensetzung [2]	27
Abbildung 19: Hydratationswärmeentwicklung verschiedener Zemente [33]	32
Abbildung 20: Wärmerate in Abhängigkeit von der Hydratationszeit (differenzierte Summenkurve) für verschiedene Zemente [34]	32
Abbildung 21: Hydratationswärme in Abhängigkeit von der Hydratationszeit (Summenkurve) für verschiedene Zemente [34]	33

Abbildung 22: Vergleich der Hydratationswärmeentwicklung von Portlandzement und Sulfathüttenzement [33]	33
Abbildung 23: Inlandsverkäufe der verschiedenen Zementtypen in Deutschland im Jahr 2004 [13]	34
Abbildung 24: Veränderung der Betoneigenschaften [43].....	39
Abbildung 25: CO ₂ -Einsparung durch Hüttensandeinsatz in der Zementindustrie [43].....	39
Abbildung 26: Darstellung der Zuordnungswerte für Einbau- und Deponieklassen [44].....	40
Abbildung 27: Schlackenmodell [MIT]	43
Abbildung 28: ChemGran Verfahren – Verfahrensfleißbild.....	44
Abbildung 29: Reaktor zur Granulation [1].....	45
Abbildung 30: Spezifische elektrische Leitfähigkeit [$10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$] einer Al ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂ Schmelze bei 1500°C [29]	47
Abbildung 31: ChemGran Verfahren Anlagenkonzept – Verfahrensfleißbild	49
Abbildung 32: Massen- und Energiebilanz der ChemGran Versuchsanlage in Dornbirn	55
Abbildung 33: Ablauf einer physikalischen Explosion [64]	57
Abbildung 34: Schematische Darstellung der verschiedenen Kontaktarten zwischen Schmelze und Wasser [65]	58
Abbildung 35: Siedelinien für Schwefelsäure und Oleum (rauchende Schwefelsäure) [69]	60
Abbildung 36: Gleichgewichtsdiagramm für die Verdampfung von Schwefelsäure [69].....	60
Abbildung 37: Korrosionsbeständigkeit Schwefelsäure [75].....	63
Abbildung 38: Chemische Beständigkeit nichtrostender Stähle [76].....	63
Abbildung 39: Vergleich der Legierungszuschläge zweier Edelmehle	66
Abbildung 40: Massen- und Energiebilanz des ChemGran Verfahrens für Hochofenschlacke – Scale-up	67
Abbildung 41: Möglicher Versuchsaufbau ChemGran Reaktor	68
Abbildung 42: Möglicher 3D-Versuchsaufbau ChemGran Reaktor [Dörler].....	69

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Aktivierungsuntersuchung – Siedewasser- und Kaltwassergranulat [1].....	9
Tabelle 2: Gegenüberstellung Nassgranulation und ChemGran Verfahren von Hochofenschlacke[4] [5].....	10
Tabelle 3: Weltweite Produktionsmenge von Zement, Rohstahl und Roheisen im Jahr 2014 [8] [9] [10] [11]	11
Tabelle 4: Produktionszahlen der Eisen - und Stahlindustrie im Jahr 2014 nach [9] [10]	15
Tabelle 5: Chemische Analysen betrachteter Anfallstoffe - Mittelwert der chemischen Vollanalyse [13].....	19
Tabelle 6: Vergleich der typischen Zusammensetzung von EAF- und HO-Schlacke in Ma.-%.....	20
Tabelle 7: Vergleich gesetzlicher Grenzwerte mit dem Gesamtgehalt einiger Schwermetalle in verschiedenen Schlacken nach [25].....	21
Tabelle 8: Typische Zusammensetzung von metallurgischen Schlacken [27]	22
Tabelle 9: Charakteristische Mineralphasen von Hochofenschlacken [28].....	23
Tabelle 10: Anhängigkeit der Basizität von der chemischen Zusammensetzung von Hochofenschlacke [29]	24
Tabelle 11: Einsatz von Hüttensand in den verschiedenen Zementtypen [33].....	30
Tabelle 12: Zusammensetzung von Sulfathüttenzement	31
Tabelle 13: Zementartenverteilung nach Ma.-% in der EU-25 im Jahr 2005 [35]	34
Tabelle 14: Anforderungen an Hüttensandmehl nach DIN EN 15167-1 [38]	36
Tabelle 15: Zementarten und Zusammensetzung nach DIN 1164-1 [39].....	37
Tabelle 16: Preisliste Sackzement chromatarm, 25 kg in Österreich 2015 [40] [41].....	37
Tabelle 17: Druckfestigkeitswerte verschiedener Zement/Schlacke-Mischungen [42]	38
Tabelle 18: Aktivierungsuntersuchung – Siedewassergranulat nach [1].....	38
Tabelle 19: Vergleich von typischen Elementgehalten von Zement, Hüttensand und Beton mit Zuordnungswerten der LAGA [44].....	39
Tabelle 20: Parameter und Grenzwerte für Gesteinskörnungen für den ungebundenen sowie für den hydraulisch oder bituminös gebundenen Einsatz [46]	40
Tabelle 21: Parameter und Grenzwerte für Gesteinskörnungen, die ausschließlich zur Herstellung von Beton ab Festigkeitsklasse C 12/15 oder für die Herstellung von Beton der Festigkeitsklasse C 8/10 ab der Expositionsklasse XC1 gemäß ÖNORM B 4710-1 verwendet werden [28].....	41
Tabelle 22: Verfahrensströme ChemGran Verfahren.....	50
Tabelle 23: Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen für H ₂ S und SO ₂ [72]	61

Tabelle 24: Immissionswerte von SO ₂ zum Schutz der Gesundheit [73].....	61
Tabelle 25: Alarmwerte von SO ₂ zum Schutz der menschlichen Gesundheit [73].....	61
Tabelle 26: Grenz- und Zielwerte von SO ₂ zum Schutz von Ökosystemen und der Vegetation [73].	61
Tabelle 27: Mindestanzahl der Halbstundenmittelwerte [74]	62
Tabelle 28.....	65
Tabelle 29: Korrosionsbeständige Edelstähle bei 5 % H ₂ SO ₄ , 100°C:	66
Tabelle 30: Typische Eigenschaften hüttensandhaltiger Zemente bzw. damit hergestellte Betone [82].....	70
Tabelle 31: Gegenüberstellung Nassgranulation und ChemGran Verfahren von Hochofenschlacke[4][5].....	72

2 Einleitung

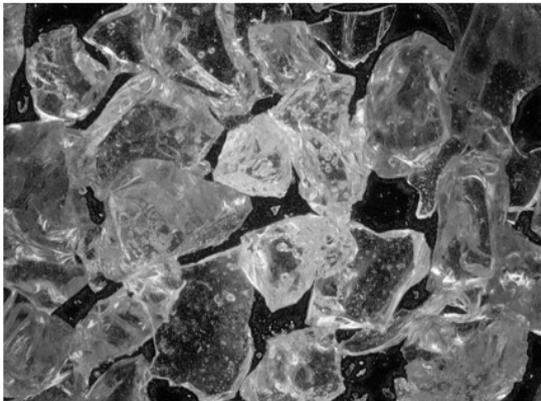
Das Grundphänomen, die Reaktion von schmelzflüssigen, mineralischen Schmelzen mit siedender verdünnter Schwefelsäure (Sulfatisierungsreaktion), wurde bereits im Rahmen von Vorversuchen durch den Auftraggeber dieser Studie mit Hilfe einer kleinen Laboranlage anhand von Hochofenschlacke beobachtet.

Die sogenannte Sulfatisierungsreaktion bzw. die Anätzung von kalkaluminatsilikatischen Schmelzen durch Schwefelsäure führt vor allem zu den Reaktionsprodukten kolloidaler Kieselsäuren und diversen Modifikationen von Calciumsulfat wie Gips, Anhydrit, Halbhydrat. Dies sind zementtechnologisch interessante Verbindungen für die stoffliche Verwertung als Zementzuschlagstoff. In Abhängigkeit weiterer Schmelzhauptkomponenten wie MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 entstehen deren Sulfate beziehungsweise weitere Nebenprodukte wie Ettringit und Zeolithe. Die Angaben zum Reaktionsmechanismus sind äußerst komplex und bedürfen für die Zukunft noch einer genaueren wissenschaftlicheren Betrachtung.

Die bei den Vorversuchen entstandene, mikrogranulierte Schlacke, hat im Vergleich zu Kaltwassergranulat, konventionell hergestellter Hüttensand, eine feinporige Struktur, vergleiche Abbildung 1. Die Ursache für die deutlich porigere Struktur des Siedewassergranulats liegt vermutlich in der unterschiedlichen Temperatur des Granulationswassers bzw. wird durch den Rotationszerkleinerer beeinflusst. [1]

Kaltwassergranulat

4-fach vergrößert



Siedewassergranulat

4-fach vergrößert

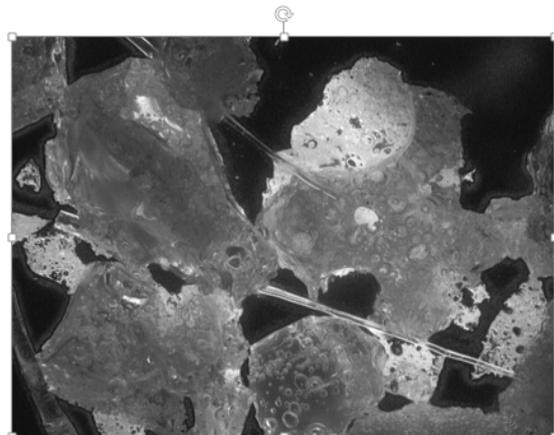


Abbildung 1: Vergleich der Kristallstruktur von Kaltwassergranulat (konventioneller Hüttensand) und Siedewassergranulat [1]

Die porige Struktur beeinflusst die Raumbeständigkeit des Granulates und hat somit Einfluss auf die Mahlbarkeit des Materials. Dieser eventuelle Vorteil durch einen geringeren Mahlaufwand bzw. geringere Mahlergie sollte noch durch Mahlttests verifiziert werden. Dafür werden jedoch größere Produktmengen benötigt, die aktuell nicht zur Verfügung stehen.

Die ersten Versuche mit Siedewasser zeigen auch, dass ein hoher geforderter Glasgehalt des Granulates erreicht werden kann, vergleiche Abbildung 2. [1]

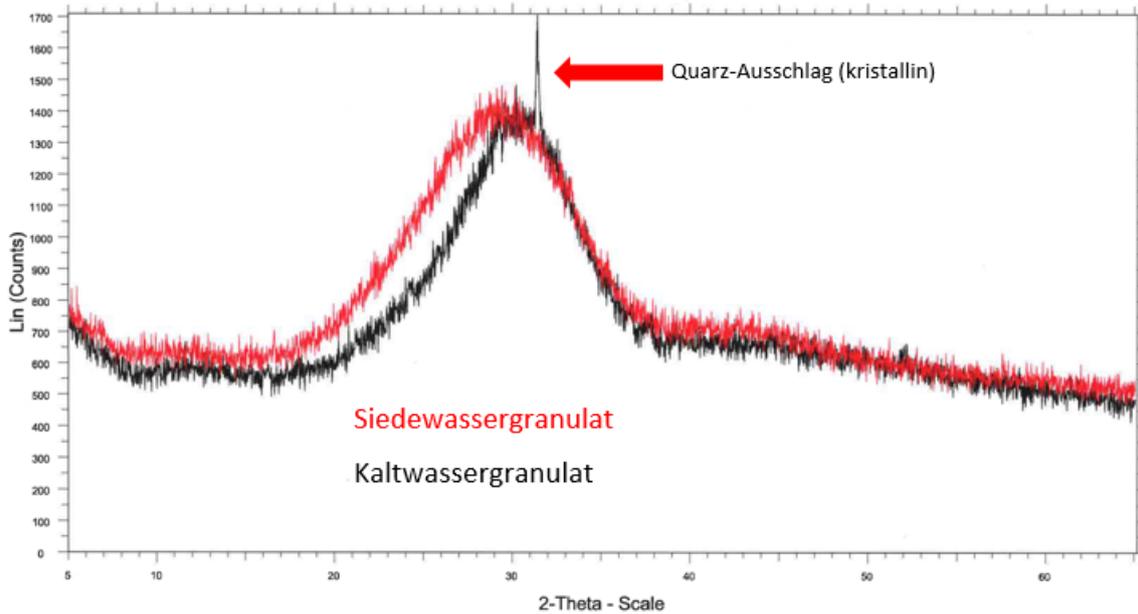


Abbildung 2: Vergleich des Röntgendiffraktogramm zur Bestimmung des Glasgehalts von Hochschlacke Kaltwassergranulat (konventioneller Hüttensand) und Siedewassergranulat (ChemGran) [1]

Das Weiteren erreicht das ChemGran Siedewassergranulat bei den ersten durchgeführten Aktivierungsuntersuchungen unerwartet höhere Frühfestigkeitswerte nach sieben Tagen gegenüber konventionellem Schlackenzement im Mischungsverhältnis 50:50 (Schlackengranulat:Portlandzement). Die Aktivierungsuntersuchungsergebnisse sind in der Tabelle 1 dargestellt. [1]

Tabelle 1: Aktivierungsuntersuchung – Siedewasser- und Kaltwassergranulat [1]

	Druckkraft auf die Prismen					Druckfestigkeit [MPa]
	Einzelwerte [kN]		Mittelwert [kN]			
Siedewassergranulat	53,7	53,6	54,8	52,1	53,6	33,5
Kaltwassergranulat	42,7	41,2	41,7	40,1	41,4	25,9

Für die Druckfestigkeit von Beton und deren Beurteilung ist im Allgemeinen die 28-Tage-Druckfestigkeit maßgebend. In besonderen Fällen kann auch die Festigkeit, gemessen nach einigen Stunden oder Tagen (Frühfestigkeit), maßgeblich sein. Dies ist zum Beispiel der Fall bei der Festlegung von Terminen, zum Aufbringen der Vorspannungen oder zum Ausschalen bzw. Aufbringen früherer Belastungen oder zur Abschätzung eines ausreichenden Frostwiderstandes im jungen Alter. [3]

Abgeleitet aus den vorhandenen Aktivierungsuntersuchungen des ChemGran Materials aus den bereits durchgeführten Laborversuchen, kann die Tendenz in Richtung einer erhöhten Frühfestigkeit gegenüber konventionellem Hüttensand als Produktverbesserung festgehalten werden, wenn die restlichen Eigenschaften weiterhin den geltenden Rahmenbedingungen (Normen und Grenzwerte) für Zementzuschlagstoffe und im Speziellen denen von Hüttensand entsprechen.

Die Frühfestigkeit bildet einen kritischen Parameter für die stoffliche, beziehungsweise höhere stoffliche Verwertung des ChemGran Produktes.

Die oben beschriebenen Beobachtungen dienen als erste Anhaltspunkte für die Potentialanalyse des ChemGran Verfahrens und bilden die Basis für die weiterführenden Betrachtungen im Rahmen dieser Studie.

Diese wird wie folgt nochmals zusammengefasst: Ziel des ChemGran Verfahrens ist es, die zementtechnologischen Eigenschaften (Frühfestigkeit, Mahlbarkeit) von Schlacken zu optimieren und für die Zementherstellung nutzbar zu machen. Dank der verbesserten Eigenschaften könnte der Zementklinkeranteil in der Produktion minimiert werden, womit eine geringere Umweltbelastung durch CO₂ aus der Klinkerherstellung verbunden wäre. Weltweit fallen ca. 450 Mio. t Schlacke pro Jahr an, das Kohlendioxideinsparungspotential wird auf 430 Mio. t pro Jahr geschätzt. Durch das ChemGran Verfahren kann die aufwändige Schlackenzerkleinerungsarbeit des konventionellen Hüttensandes ganz oder weitgehend entfallen. Weiter wird eine Nutzung der Schlackenenthalpie (300-500 kWh/t) zur Trocknung des Granulates im Prozess angestrebt, sowie die Rückgewinnung von Wertstoffen aus anderen Schlackentypen (Stahlwerksschlacke, Schlackenmischungen) mit einer geeigneten vorgeschalteten Behandlung herausgearbeitet. [1]

In der folgenden Tabelle 2 werden das ChemGran Verfahren und die konventionelle Nassgranulation von Hochofenschlacke gegenübergestellt. Daraus lassen sich die Vorteile des ChemGran Verfahrens in Bezug auf stoffliche Verwertung und energetische Nutzung von Hochofenschlacke ableiten.

Tabelle 2: Gegenüberstellung Nassgranulation und ChemGran Verfahren von Hochofenschlacke[4] [5]

Nassgranulation		ChemGran	
(-)	Wasserbedarf ca. 10 m ³ /t Schlacke	(+)	Wasserbedarf minimiert durch Ausnutzung der hohen Verdampfungsenthalpie
(-)	Energiebedarf Trocknung (137 kWh/t)	(+)	Prozessimmanente Trocknung unter Ausnützung der Schlackenenthalpie
(-)	Geringere Frühfestigkeitswerte im Vergleich zu Klinkerzementen	(+)	Höhere Frühfestigkeitswerte im Vergleich zur Kaltwassergranulation – ermöglichen höhere Klinkersubstitutionsraten
(-)	Mahlaufwand	(+)	Verringerter Mahlaufwand aufgrund der porösen Partikelstruktur
(-)	Keine Energierückgewinnung	(+)	Eventuelle Energierückgewinnung am Kondensator (Niedertemperatur)
(+)	Einfacher, robuster Prozess	(-)	Mehraufwand in der Prozessführung

In weiterer Folge soll untersucht werden, ob sich die gezeigten Beobachtungen auch sinnvoll in einem größeren Maßstab im Zuge einer industriellen Umsetzung realisieren lassen. Des Weiteren sollen die für die Beschreibung des Prozesses notwendigen Grundlagen erarbeitet werden. Darüber hinaus wird die notwendige Verfahrens- und Prozesstechnik näher evaluiert. Überdies wird auch die Prozess- und Anlagensicherheit betrachtet. Die genannten Vorarbeiten fließen in die Projekplanung und in die Konzeptionierung einer Weiterentwicklung der vorhandenen Laboranlage,

inklusive Überlegungen zu einer computergestützten Modellierung und Simulation ein. Die folgenden Kapitel wurden die Arbeitspakete laut Angebot für die Durchführung des FFG Innovationsscheck.

3 Arbeitspaket 1

Das erste Arbeitspaket umfasst die aktuelle Marktsituation der Eisen-, Stahl- und Zementindustrie und fokussiert dann auf die stoffliche Verwertung von Hochofenschlacke als Zementzuschlagstoff in Form von Hüttensand. Anschließend wird das ChemGran Verfahren in Bezug auf Prozessfenster und Anwendungsgebiete näher beleuchtet. Es werden auch die ersten Massen- und Energiebilanzen zur Prozessabschätzung aufgestellt.

3.1 Aktuelle Marktsituation in der Eisen-, Stahl- und Zementindustrie

Die Eisen- und Stahl-, sowie die Zementindustrie sind zwei der wichtigsten Säulen der Volkswirtschaft und gleichzeitig zwei der energieintensivsten Industriesparten. Die Wichtigkeit der Industrien wird durch ihre stetig steigende Nachfrage unterstrichen, vergleiche hierzu den Produktionstrend in Abbildung 3 und die aktuellen Produktionsdaten für 2014 in der Tabelle 3 von Zement, Rohstahl und Roheisen. Daraus resultiert die wachsende Nachfrage nach innovativen Lösungen im Bereich Umwelt- & Ressourcenschonung, Effizienzsteigerung und Emissionsverringering. [6] [7]

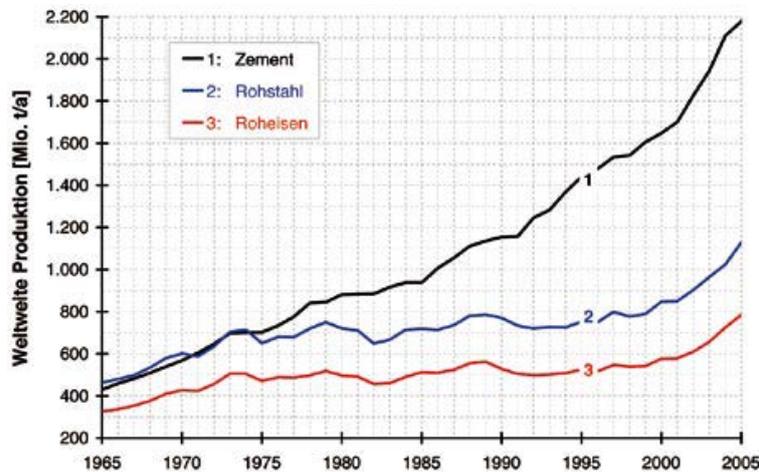


Abbildung 3: Weltweite Erzeugung von Zement, Rohstahl und Roheisen nach [2]

Tabelle 3: Weltweite Produktionsmenge von Zement, Rohstahl und Roheisen im Jahr 2014 [8] [9] [10] [11]

Weltweit 2014	Mio. t/a
Zement	4300
Rohstahl	1663
Roheisen	1181

3.1.1 Zukunftsentwicklungen in der Eisen- und Stahlindustrie

Die Low carbon roadmap der Europäischen Kommission sieht vor, dass die CO₂-Emissionen bis 2050 um 80 % des Wertes von 2005 gesenkt werden sollen, siehe Abbildung 4. In der integrierten Route mit Hochofen und LD-Konverter ist keine weitere signifikante Reduktion der Emissionen möglich, da mit den Prozessverbesserungen in der Vergangenheit das thermodynamisch mögliche Minimum bereits erreicht wurde. Auch der Einsatz von Hot Briquetted Iron (HBI) in der traditionellen Prozessroute bringt nur eine Einsparung von 5 %. Die Umsetzung der low carbon roadmap in der Stahlindustrie wird daher einen Technologiewandel mit sich bringen. Eine wichtige Rolle wird dabei auch dem vermehrten Einsatz von erneuerbaren Energiequellen, z.B. in der Stromerzeugung, zukommen. [12]

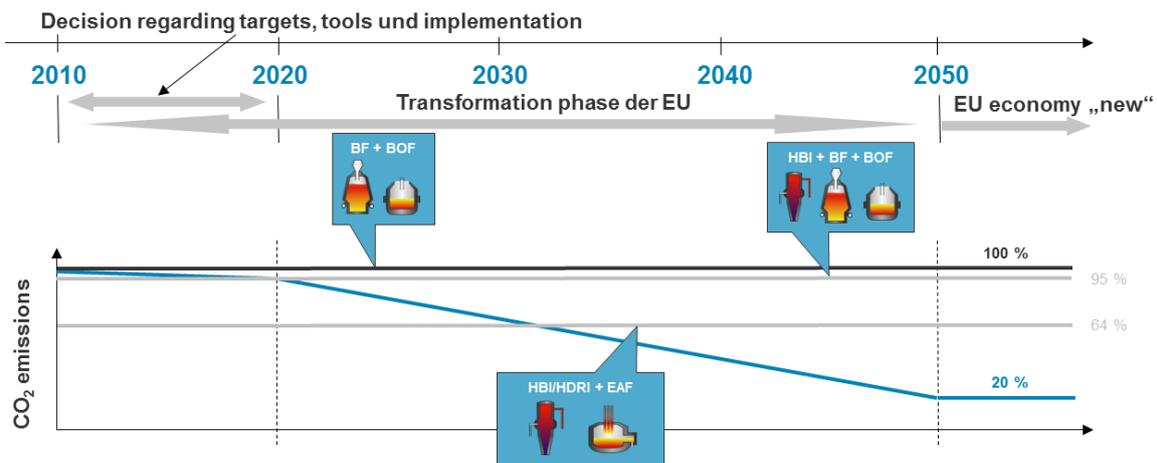


Abbildung 4: Trends zur Senkung der CO₂-Emissionen in der Stahlerzeugung [12]

Die Direktreduktion des Eisens und die Weiterverarbeitung im Elektrolichtbogenofen würden nach heutigem Stand der Technik die CO₂-Emissionen um 46 % reduzieren. Es sind jedoch weitere Entwicklungen nötig, um das Ziel für 2050 zu erreichen. [12]

In den nächsten Jahren erreichen in Europa viele Anlagen aus der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts das Ende ihrer Lebensdauer und könnten durch neue Technologien ersetzt werden. Die Prognose in Abbildung 5 zeigt, dass der Bedarf an Stahl weltweit auch in Zukunft ansteigen wird. Die Prozessroute wird jedoch vermehrt über den Elektrolichtbogenofen geführt werden. Diese Prognose legt nahe, auch EAF-Schlacke als Einsatzstoff im ChemGran Verfahren in Betracht zu ziehen und Möglichkeiten zur Schlackenvorbehandlung zu finden. [12]

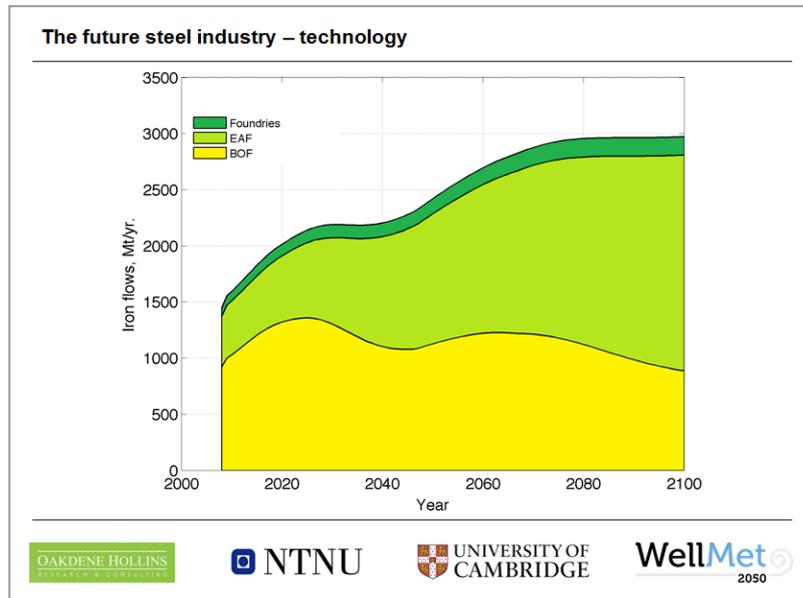


Abbildung 5: Prognose zu erzeugten Mengen und Produktionsrouten in der Stahlerzeugung [12]

In weiterer Folge wird noch näher auf die aktuellen Daten und Entwicklungen in Bezug auf Zement und Hochofenschlacke eingegangen.

3.1.2 Zukunftsentwicklung in der Zementindustrie

Gegenwärtig leben ca. 7 Mrd. Menschen auf der Erde. Nach Schätzungen der Vereinten Nationen steigt diese Zahl bis zum Ende des Jahrhunderts – in Abhängigkeit der Geburtenrate – signifikant an. Der maßgebliche Bevölkerungszuwachs findet dabei in Entwicklungs- und Schwellenländern statt. Deren Entwicklungsfortschritt korreliert mit Prognosen zur weltweiten Zementproduktion, vergleiche Abbildung 6. Aktuell werden die Werte dieser Studie sogar noch übertroffen. [13]

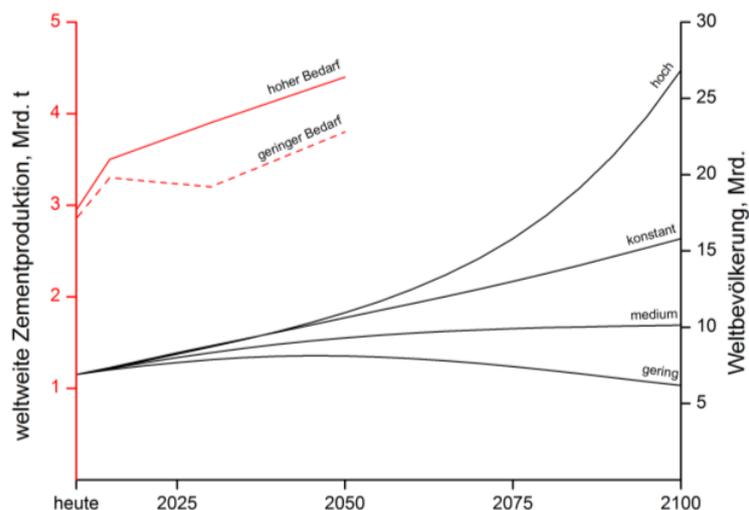


Abbildung 6: Prognose der globalen Zementproduktion und Entwicklung der Weltbevölkerung [13]

Diese Zunahme wird begleitet von einem CO₂-Emissionsanstieg, resultierend aus der Zementproduktion, von derzeit 1,88 Gt/a auf bis zu 2,34 Gt/a. Diese Prognosen variieren stark in Abhängigkeit von den derzeit vorhandenen Emissionseinsparpotentialen wie Energieeffizienz,

Sekundärbrennstoffen, Klinkersubstitution und künftigen Techniken wie CCS (carbon capture and storage). Die aktuellen Prognosen zeigen, dass die Summe der derzeitigen technischen Möglichkeiten bei optimaler Ausnutzung die CO₂-Emissionen lediglich auf dem heutigen Niveau halten können und den prognostizierten Anstieg dämpfen. Der Ansatz, den Kalkstein als Rohmehlkomponente zu reduzieren und durch geeignete, industrielle Anfallstoffe wie Schlacken zu ersetzen, soll ein weiteres Werkzeug zur Emissionsminderung bieten. Das Ziel ist dabei, durch partiellen Austausch des Kalksteins im Rohmehl einen breit einsetzbaren Portlandzementklinker herzustellen, der in seinen späteren Zement- und Betoneigenschaften keine qualitativen Nachteile gegenüber dem konventionell hergestellten Klinker aufweist. Als Substituenten treten industrielle Anfallstoffe, welche einzeln oder miteinander kombiniert die Funktion einzelner Rohmehlkomponenten übernehmen. Damit wird versucht, die rohstoffbedingte Emission von CO₂, welche mit ca. 0,6 t CO₂/t Klinker etwa 2/3 der Gesamtemissionen der Zementindustrie darstellt, nachhaltig zu reduzieren. [13]

Durch die Optimierung der herkömmlichen Rohmehlzusammensetzung soll eine Reduktion der CO₂-Emissionen erreicht werden. Ein wesentlicher Anspruch besteht dabei in der Reduzierung des Primärrohstoffbedarfes unter Ersatz durch Sekundärrohstoffe, sogenannte Abfall- oder Anfallstoffe aus anderen Industriezweigen. Da diese zumeist bereits einer entsprechenden Wärmebehandlung unterzogen wurden, kann der Anteil an während des Ofenprozesses entstehenden CO₂-Freisetzungen reduziert werden. [13]

In den nächsten Punkten wird näher auf Schlacken und deren möglichen Einsatz im ChemGran Verfahren eingegangen.

3.1.3 Schlacken im Allgemeinen

Grundsätzlich fallen in der Eisen- und Stahlindustrie wie bereits erwähnt die verschiedensten Schlackentypen als Nebenprodukt in den unterschiedlichen Prozessschritten entlang der Produktionskette an. Dabei werden in Europa die Schlacken, wie in Abbildung 7 gezeigt, nach ihrem Entstehungsort und deren eventueller Weiterbehandlung unterschieden. [14]

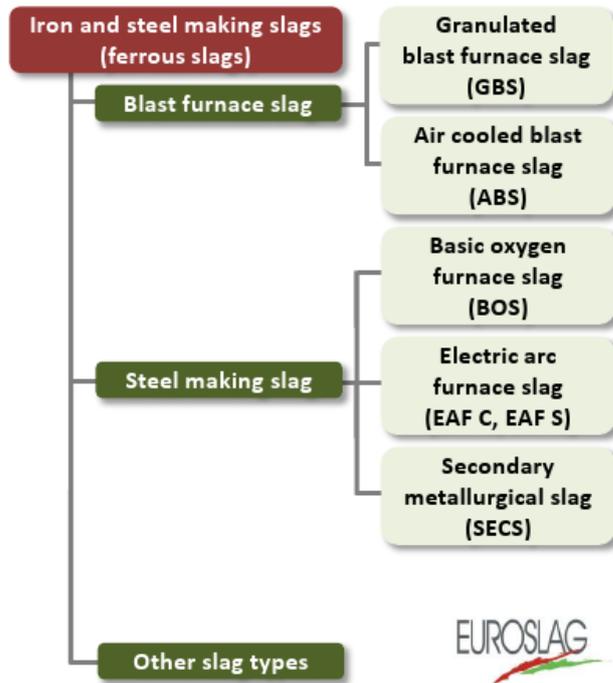


Abbildung 7: Schlackenunterscheidung in der Eisen- und Stahlindustrie in Europa [14]

Um den weltweiten Anfall von Schlacken in weiterer Folge abschätzen zu können werden in Tabelle 4 nochmals die aktuellen nationalen und internationalen Produktionszahlen der Eisen- und Stahlindustrie als Datenbasis zusammengefasst. Grundsätzlich wird von einer Produktionssteigerung in der Eisen- und Stahlindustrie bzw. Zementindustrie ausgegangen.

Tabelle 4: Produktionszahlen der Eisen - und Stahlindustrie im Jahr 2014 nach [9] [10]

Mio. t	Österreich	Weltweit
Roheisen	6,0	1181
Rohstahlerzeugung	7,9	1663
Hochofen – LD	7,2	1229
Elektrostahlverfahren	0,7	425

Bei den einzelnen Produktionsschritten ist mit den nachfolgenden Werten an Schlacken zu rechnen. Diese variieren je nach Produktionsstandort. In der Europäischen Union können nachfolgende Werte angenommen werden:

Schlackenrate in der EU im Jahr 2004 [15] [4]

- Pro Tonne Roheisen: zwischen 150 bis 350 kg Hochofenschlacke
- Pro Tonne Rohstahl (LD-Verfahren): 85-165 kg LD-Schlacke
- Pro Tonne EAF-Stahl: 60-270 kg EAF-Schlacke

Weltweite Schlackenproduktionsdaten sind grundsätzlich nicht im Detail verfügbar, jedoch können unter Berücksichtigung der oben genannten Schlackenraten folgende Mengen weltweit abgeleitet werden: [16]

- 310-370 Millionen Tonnen Hochofenschlacke

- 170-250 Millionen Tonnen Stahlwerksschlacken (LDS, EAFS)

3.1.3.1 Aktuelle Schlackenbehandlung und -verwertung in Europa

In weiterer Folge wird näher auf die Verwertung und Verwendung von Hochofen- und Stahlwerksschlacken in Europa eingegangen.

Allgemein können die unterschiedlichen Verwertungsmöglichkeiten von Hochofenschlacke und der Einfluss der Parameter, welche die Schlackequalität bestimmen in Abbildung 8 abgelesen werden. Die Prozessparameter des Hochofenprozesses sowie die Zusammensetzung der Einsatzmaterialien üben den größten Einfluss auf die Zusammensetzung der Hochofenschlacke aus. Da die primäre Aufgabe der Schlacke darin besteht, Verunreinigungen des Roheisens abzubinden, bestimmt die Art der Verunreinigung der Einsatzmaterialien die Zusammensetzung der Schlacke mit.

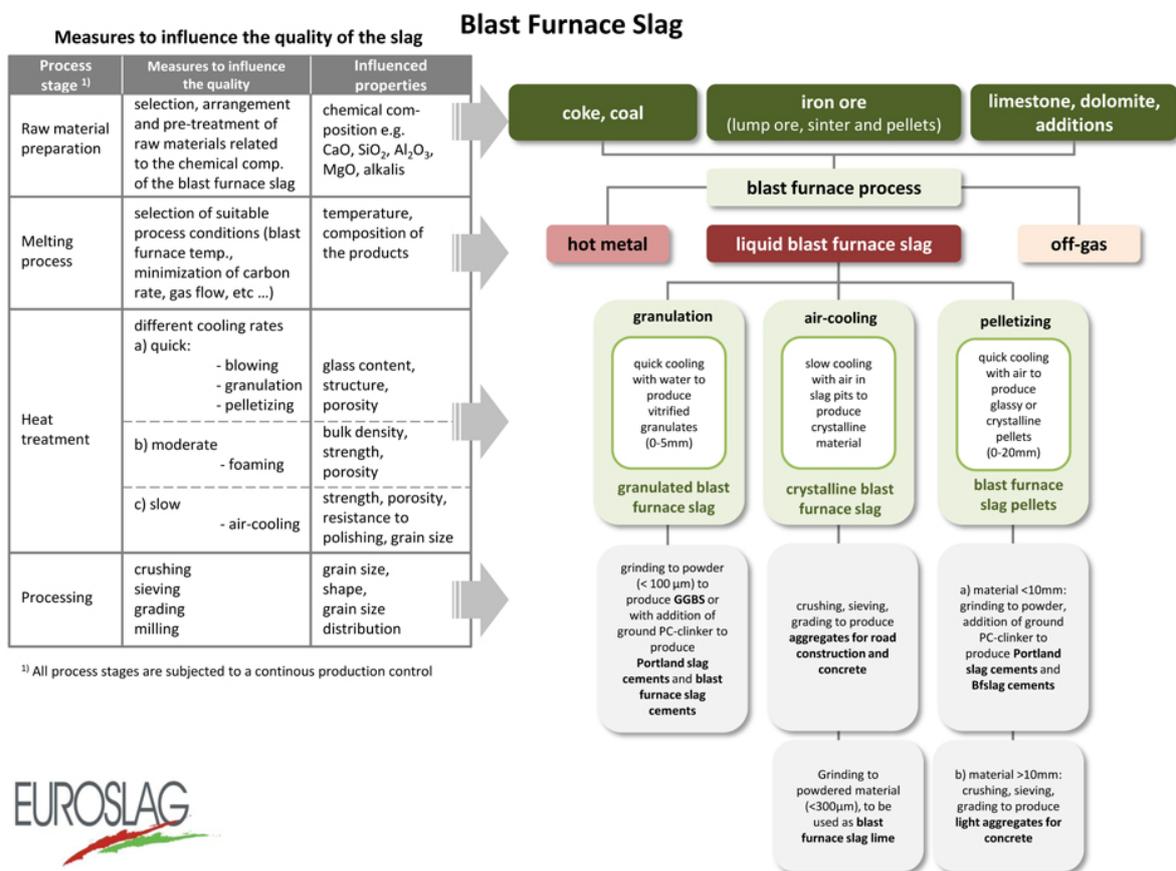


Abbildung 8: Prozess- und Verwertungswege von Hochofenschlacke in der EU [17]

In der EU wird der überwiegende Teil der Hochofenschlacke in nassen Granulationsanlagen mit Wasser zum sogenannten Hüttensand granuliert, welcher zum größten Teil in der Zementindustrie als Zementzuschlagstoff eingesetzt wird. In der folgenden Abbildung 9 werden nochmals die Verwertung und die Verwendung von Hochofenschlacke in Europa grafisch zusammengefasst.

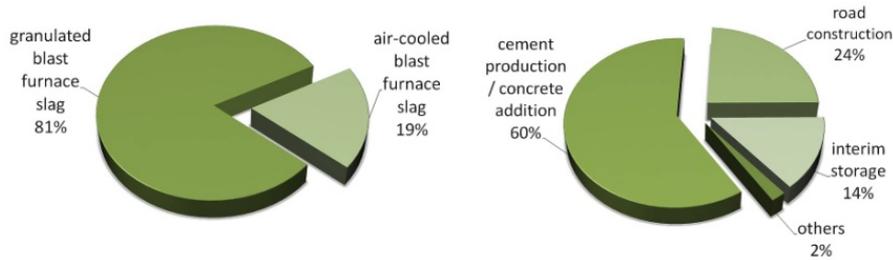


Abbildung 9: Verwertung und Verwendung von Hochofenschlacke in Europa 2012 [15][18][17]

In der folgenden Abbildung 10 werden der Anfall und die Verwertungswege von Stahlwerksschlacken in der EU im Jahr 2012 aufgezeigt. [19][20]

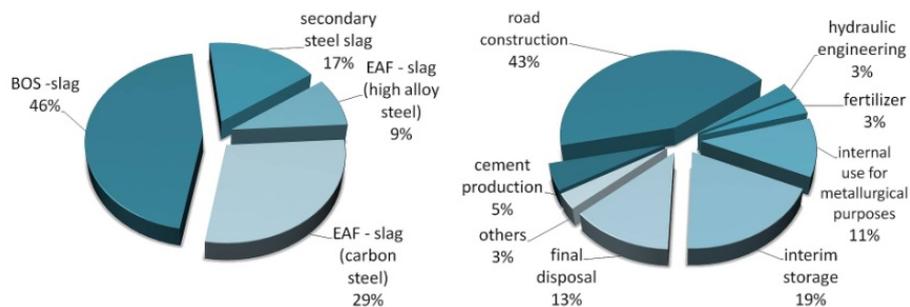


Abbildung 10: Anfall und Verwendung von Stahlwerksschlacken in der EU 2012 [19][20]

Aufgrund von oftmaligen Gesetzesänderungen und der damit verbundenen Rechtsunsicherheit werden Stahlwerksschlacken neuerdings zum größten Teil teuer deponiert. Gelänge es mit Hilfe einer Kombination aus geeigneter Vorbehandlung und ChemGran Verfahren die vorgeschriebenen Grenzwerte für Stahlwerksschlacke deutlich zu unterschreiten, könnten diese Ressource wieder nutzbar gemacht werden. Unterschreiten die Aufbereitungskosten die Deponiekosten, kann das Verfahren bereits als wirtschaftlich sinnvoll angesehen werden.

Basierend auf den bereits positiv durchgeführten Laborversuchen mit Hochofenschlacke fokussiert das neu entwickelte ChemGran Verfahren in erster Linie auf kalkaluminatsilikatische Schlacken. Dabei konnte für Hochofenschlacke gezeigt werden, dass es mit dem ChemGran Verfahren möglich ist, ein zementtechnologisch interessantes Produkt herzustellen. Dies wurde einerseits durch die Sulfatisierungsreaktion, andererseits durch die notwendige rasche Abkühlungsrate unter die Transformationstemperatur durch die Einstellung eines geeigneten Schlacke/Wasser/Säure-Verhältnis erreicht. Die detaillierte Prozessbeschreibung bedarf noch einer detaillierteren Grundlagenforschung der einzelnen Mechanismen.

Eventuelle andere Einsatzstoffe werden unter dem Punkt Prozessfenster und Anwendungsgebiete näher erläutert. In weiterer Folge wird die Hochofenschlacke als möglicher Einsatzstoff für das ChemGran Verfahren genauer betrachtet. Dabei wird auch näher auf den bestehenden Absatzmarkt in der Zementindustrie eingegangen.

3.1.3.2 Hochofenschlacke

Hochofenschlacke ist ein Nebenprodukt der Roheisengewinnung im Hochofenprozess. Das Massenverhältnis von Hochofenschlacke zu Roheisen liegt bei heutigen Hochöfen zwischen 180 und 280 $\text{kg}_{\text{HOS}}/\text{t}_{\text{RE}}$, vergleiche Abbildung 11. Die sinkenden Mengen sind auf die stetige Effizienzsteigerungen in der Eisen- und Stahlindustrie zurückzuführen. [1]

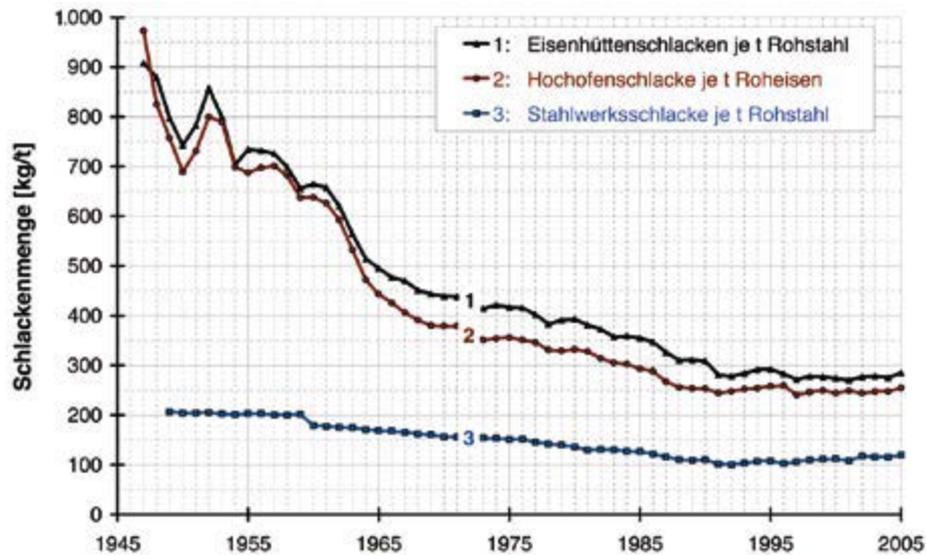


Abbildung 11: Spezifische Schlackenmengen in Deutschland nach [1]

In anderen Regionen und Ländern werden deutlich höhere Schlackenraten erzielt.

3.1.3.3 Stahlwerksschlacken

Stahl wird maßgeblich in zwei Prozessen hergestellt, in der Oxygenstahlerzeugung (Linz-Donawitz Verfahren) und in der Elektrostahlerzeugung. Schlacken aus der Oxygenstahlerzeugung, sogenannte LD-Schlacken (LDS), bilden dabei den größeren Anteil gegenüber den Elektroofenschlacken (EOS). Die Einbindung von Stahlwerksschlacken in Baustoffe erfolgte früher meist als Schüttgut für Tragschichten im Straßen-, Erd- und Wasserbau. Aufgrund ihrer hohen Dichte ($3,6 \text{ kg}/\text{dm}^3$ LDS; $4,2 \text{ kg}/\text{dm}^3$ EOS) haben sie jedoch einen begrenzten Transportradius, in welchem sie wirtschaftlich mit natürlichen Schüttgütern konkurrieren können. Die unvollständige Nutzung im Baustoffsektor sowie Altbestände führen zu einem hohen Anteil an Deponiebeständen. Auf diesen Deponien liegen die Schlacken vorwiegend grobstückig vor. Die kristalline Stückschlacke ist schwer mahlbar und weist einen hohen Eisen- und Chromgehalt auf, siehe Tabelle 5. [13]

Tabelle 5: Chemische Analysen betrachteter Anfallstoffe - Mittelwert der chemischen Vollanalyse [13]

	Im Rahmen der Laborbrennversuche betrachtete Anfallstoffe, Analysemittelwerte der Stichproben IBUtec und BUW							nur im Rahmen der Vorauswahl betrachtet, Stichprobenanalyse BUW				
	BFA KW Schkopau	BFA KW Lippendorf	BFA KW Schwarze Pumpe	LD-Schlacke Duisburg	Porenbetonmehl	Quarzsand	Kalksteinmehl	BFA KW Tisová, Tschechien	LDS Völklingen	EOS Unterwellenborn	Pfannenofenschlacke Unterwellenborn	Rauchgasasche MVA Erfurt
Glühverlust 1000°C	0,3	0,5	3,2	4,2	12,8	1,4	39,4	5,7	1,97	0	0	43,3
SiO ₂	24,6	35,3	37,9	10,9	53,2	78,8	6,3	32,2	12,4	10,5	21,4	2,6
Al ₂ O ₃	13,6	15,3	14,2	3,4	2,8	11,0	2,6	20,7	1,0	6,3	14,1	1,0
Fe ₂ O ₃	7,8	4,0	5,6	26,6	1,1	1,7	0,9	4,3	27,1	54,7	1,1	0,6
CaO	39,6	31,7	28,9	40,6	26,6	0,4	48,3	24,4	43,9	19,9	53,9	42,9
MgO	4,0	4,7	3,0	9,4	0,4	0,6	0,8	0,6	2,1	3,6	7,0	0,5
TiO ₂	0,6	1,24	0,87	0,88	0,1	0,17	0,08	4,12	0,45	n.b.	0,22	0,03
MnO	0,15	0,17	0,17	2,66	0,02	0,01	0,01	0,06	3,63	5,99	0,53	0,17
K ₂ O	0,38	0,38	0,44	0,03	0,7	3,92	0,68	0,33	0,04	0,08	0,02	2,45
Na ₂ O	0,23	0,23	0,26	0,09	0,34	1,93	0,26	0,54	0,06	0,19	0,06	1,94
SO ₃	8,6	5,3	5,4	0,2	1,8	0,0	0,7	7,8	0,3	0,43	0,7	3,3
P ₂ O ₅	0,08	1,08	0,12	1,03	0,09	0,17	0,04	0,53	n.b.	n.b.	0,05	0,48
Cr ₂ O ₅									4,20	2,95		
Cl _{gesamt}	0,004	0,005	0,007	0,013	0,014	0,012	0,029	-	-	-	-	-
TIC	0,015	0,038	0,05	0,177	0,92	0,004	10,4	-	-	-	-	-
TOC	0,064	0,139	0,061	0,005	0,28	0,032	< 0,01	-	-	-	-	-

Eine Granulation, wie sie bei der Hochofenschlacke Stand der Technik ist, findet bei Stahlwerksschlacken aufgrund des geringen SiO₂ und des sehr hohen Eisengehaltes nicht statt. Die hohen Calciumgehalte der LD-Schlacken und der partiell ungeklärte Verwendungszweck machen die Betrachtungen der LD-Schlacken interessant. Der Grenzwert von 2 ppm wasserlöslichem Chrom(VI) ist beim Einsatz von Stahlwerksschlacken jedoch nur durch eine intensive Kompensation mit Chromatreduzierern erreichbar bzw. bedingt eine Vorbehandlung. Neben Chrom können auch Gehalte an Molybdän oder Vanadium durch LDS eingetragen werden, welche die Emissionsgrenzwerte tangieren. Auf diesen Umstand wird in folgenden Punkten noch näher eingegangen. [13]

3.1.3.3.1 Elektroofenschlacke (EAFS)

Pro Tonne Rohstahl fallen 80-150 kg EAF-Schlacke an. Derzeit werden diese Schlacken wie bereits erwähnt zum größten Teil deponiert. Die typische Zusammensetzung von EAF Schlacke in Ma.-% sowie die wichtigsten Bestandteile von Hochofenschlacke zum Vergleich sind in Tabelle 6 angegeben. [21]

Tabelle 6: Vergleich der typischen Zusammensetzung von EAF- und HO-Schlacke in Ma.-%

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ges.	Fe met.	MnO	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	CaO frei	S ges.
EAF	35-45	10-18	3-8	7-15	10-30	< 1	< 1	< 1	< 2	< 5	0,2-1
HO	31-42	33-40	8-14	7-15	0,2-0,7						

Wie aus Tabelle 6 ersichtlich, enthält EAF Schlacke weniger SiO₂ und Al₂O₃ als Hochofenschlacke, was sie weniger geeignet für die Hüttensand- und Zementherstellung macht. Die chemische Zusammensetzung dieser Schlacken kann je nach produzierter Stahlsorte stärker variieren als bei Hochofenschlacken. Sind in der EAF-Schlacke auslaugbare Komponenten vorhanden, darf sie nicht als Baustoff verwendet werden, sondern es muss eine Deponierung erfolgen. EAF-Schlacke liegt nach dem Abstich in aufgeschäumter Form und mit einem hohen Anteil an FeO vor. Durch eine Behandlung der Schlacke mit SiO₂-haltigem Material ist es möglich, das Eisen rückzugewinnen und eine homogene Konsistenz der Schlacke ohne Schaum einzustellen. Anschließend kann die Zugabe von CaO und ev. Al₂O₃ erfolgen, um eine chemische Zusammensetzung ähnlich einer Hochofenschlacke zu erreichen. Zusätzlich können dadurch auch auslaugbare Komponenten abgebunden werden. [22]

3.1.3.3.2 LD-Schlacke

Für die Verwendung reiner LD-Schlacken zur Zementherstellung kann je nach Zusammensetzung eine Vorbehandlung nötig sein. Einige LD-Schlacken weisen hohe Gehalte an freiem CaO und MgO auf. Diese müssen in einem Vorbehandlungsschritt gebunden werden, um eine Ausdehnung des Volumens zu verhindern und die Stabilität des Betons zu garantieren. Eine Behandlungsmöglichkeit ist die Zugabe von Sand (SiO₂) und Sauerstoff in die flüssige Schlacke, siehe Abbildung 12. Durch Auslagerung ist ebenfalls ein Abbau von freiem CaO möglich. Auch andere Stahlwerksschlacken, z.B. aus der Sekundärmetallurgie, könnten sich für die Herstellung von Zement eignen, in einigen Fällen ist aber eine Vorsättigung mit Wasser erforderlich, um eine gute Verarbeitbarkeit zu erreichen. [23] [24]

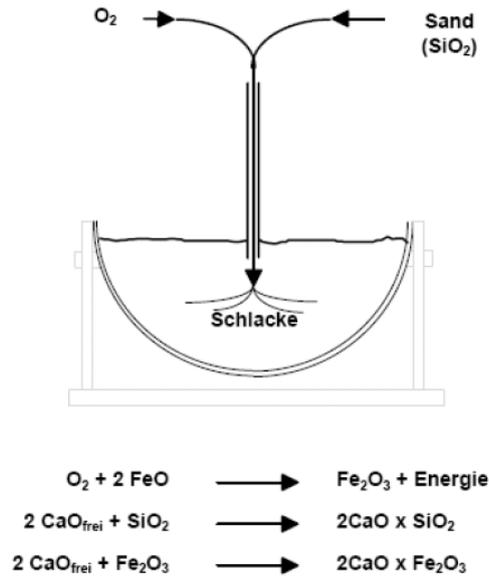


Abbildung 12: Behandlungsverfahren für LD Schlacke zum Abbau von freiem CaO [24]

Tabelle 7 vergleicht die gesetzlichen Grenzwerte für den Gesamtgehalt lt. Recyclingbaustoffverordnung mit den in einer Untersuchung erhaltenen Werten verschiedener Schlacken. Die rot markierten Werte zeigen Grenzwertüberschreitungen an. [25]

Tabelle 7: Vergleich gesetzlicher Grenzwerte mit dem Gesamtgehalt einiger Schwermetalle in verschiedenen Schlacken nach [25]

	erlaubter Gesamtgehalt [mg/kg]	Hochofenschlacke		LD-Schlacke		EAF-Schlacke	
		MW	Max	MW	Max	MW	Max
Pb	100	5	21	6	8	20	90
Cr	90	20	40	2000	3400	13600	20500
Cu	90	5	10	30	50	140	300
Ni	60	2	2	4	9	20	70
Hg	0,7	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Zn	450	<100	<100	60	150	300	900

Im Vergleich wird deutlich, dass die Chromgehalte der untersuchten LD- und EAF-Schlacken weit über dem gesetzlichen Grenzwert liegen. Der Kupfergehalt der EAF-Schlacken ist ebenfalls höher als erlaubt. Wie aus den Maximalwerten ersichtlich, enthalten einige EAF-Schlacken auch zu viel Zn und Ni, auch Blei liegt mit 90 mg/kg bereits nahe am Grenzwert.

Hochofenschlacke erscheint aufgrund der niedrigen Spurenelementgehalte als unbedenklicher Ausgangsstoff für das ChemGran Verfahren. Sowohl in LD- als auch EAF-Schlacken wurden hohe Chromgehalte gefunden, die EAF-Schlacken weisen zudem einen zu hohen Kupfergehalt sowie teilweise zu hohe Ni- und Zn-Gehalte auf. Die Verwendung dieser Schlacken im ChemGran Verfahren ist daher ohne Vorbehandlung nicht möglich.

Die Auslaugung von Cr₂O₃ kann laut Literatur durch eine Behandlung der Schlacke mit MgO oder aluminathaltigen Stoffen (z.B. Bauxit) verringert werden, infolge dessen es zur Spinellbildung kommt, wodurch das Cr abgebunden wird. [26]

Des Weiteren wäre eine Vorbehandlung mit einem induktiv beheiztem Koksbett (InduCarb) anzudenken. Dies würde eine Abtrennung von enthaltenen Wertstoffen wie Eisen aus der Schlacke ermöglichen.

Durch die oben genannten Vorbehandlungsschritte könnte ein Einsatz von EAF-Schlacke im ChemGran Verfahren ermöglicht werden.

Basierend auf den bereits getätigten Vorversuchen kann davon ausgegangen werden, dass sich Hochofenschlacke grundsätzlich mit dem ChemGran Verfahren behandeln lässt. Daher wird in Folge der mögliche Einsatzstoff beleuchtet.

3.2 Hochofenschlacke als ChemGran Einsatzmaterial

Hochofenschlacken sind anorganische, nichtmetallische Kalkaluminatsilikatschmelzen, die verschiedene metallurgische Aufgaben übernehmen. Die flüssigen Schlacken werden sowohl nach der klassischen Molekulartheorie, als auch nach der Ionentheorie beschrieben. Die Molekulartheorie nimmt an, dass ladungsfreie Moleküle wie Oxide (SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 etc.) und Sulfide (CaS , MnS etc.) die Schlacke bilden, vergleiche Tabelle 8. Sie ist zur anschaulichen Beschreibung von Reaktionen geeignet und wird zur Definition verschiedener „Basizitätsmaße“ herangezogen. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und der Viskosität haben jedoch gezeigt, dass die Schlacken aus Kationen (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} etc.) und Anionen (O^{2-} , S^{2-} , SiO_4^{4-} , AlO_3^{3-} etc.) bestehen und sich, analog zum pH-Wert, durch den C/S Wert als Basizitätsmaß charakterisieren lassen. Dieser gibt das Verhältnis von basischen Schlackegängern (CaO und MgO) zu sauren (Al_2O_3 und SiO_2) an. Grundsätzlich wird bei diesen Schlacken eine Basizität um 1 angestrebt und sie bestehen zu überwiegenden Teilen aus CaO , MgO , Al_2O_3 und SiO_2 . [2]

Tabelle 8: Typische Zusammensetzung von metallurgischen Schlacken [27]

Komponenten	Hochofenschlacke	Stahlwerksschlacke
	Ma.-%	Ma.-%
CaO	35 - 42	35 - 45
SiO ₂	33 - 38	11 - 17
Al ₂ O ₃	10 - 15	1 - 6
MgO	7 - 12	2 - 9
FeO	≤ 1,0	16 - 26
MnO	≤ 1,0	2 - 6
P ₂ O ₅	-	1 - 2
S _{total}	1 - 1,5	≤ 0,2
Cr ₂ O ₃	≤ 0,1	0,5 - 2

Die Zusammensetzung der Schlacken wird so eingestellt, dass ihre Schmelztemperatur möglichst niedrig liegt, da dies logischerweise den Energiebedarf des Prozesses maßgeblich beeinflusst. In Abbildung 11 sind gängige Schlacken in einem ternären System eingezeichnet. [12]

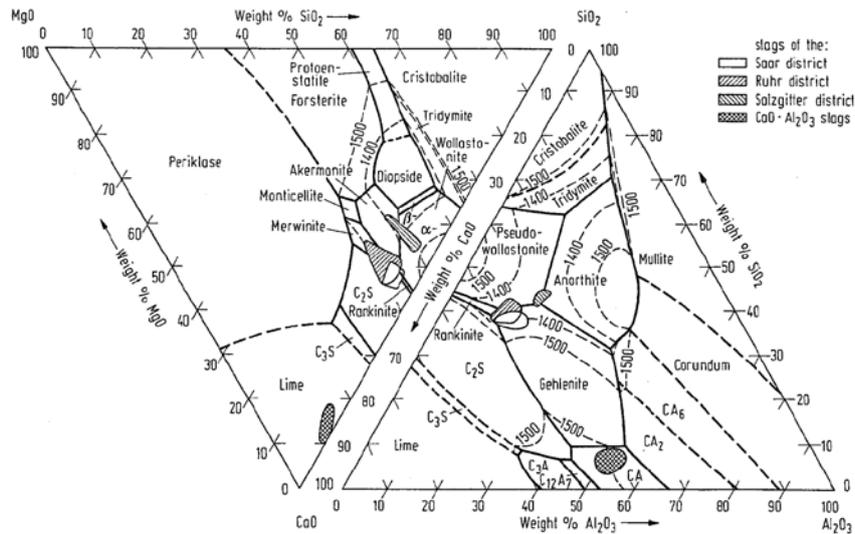


Abbildung 13: Charakteristische Zusammensetzung von Hochofenschlacke im System CaO-SiO₂-Al₂O₃ und CaO-SiO₂-MgO [12]

Aufgrund des großen Massenanteils der dominanten Schlackegänger (CaO, Al₂O₃, MgO und SiO₂) bilden sich in den Hochofenschlacken gewisse charakteristische Mineralphasen aus, welche in der nachfolgenden Tabelle 9 aufgelistet sind.

Tabelle 9: Charakteristische Mineralphasen von Hochofenschlacken [28]

chemische Formel	Mineralname
2 CaO * Al ₂ O ₃ * SiO ₂	Gehlenit
2 CaO * MgO * 2 SiO ₂	Akermanit
3 CaO * MgO * 2 SiO ₂	Merwinit
CaO * MgO * SiO ₂	Monticellit
2 CaO * SiO ₂	Dicalciumsilikat
3 CaO * 2 SiO ₂	Rankinit
CaO * SiO ₂	Wollastonit

Diese Mineralphasen sind neben der Temperatur maßgeblich für die physikalischen Eigenschaften der Hochofenschlacken wie Viskosität, Wärmeleitfähigkeit und Oberflächenspannung verantwortlich. Dieser Umstand und dessen Einfluss werden in folgenden Punkten abgearbeitet.

3.2.1 Physikalische Eigenschaften

Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften der beim ChemGran Verfahren eingesetzten Schlacke sind die

- Viskosität
- Oberflächenspannung
- Wärmeleitfähigkeit

Diese Eigenschaften sind wichtig für die Schlackenmanipulation, das Schlackehandling und von der Temperatur und der chemischen Zusammensetzung der Schlacke abhängig.

3.2.1.1 Viskosität

Im Allgemeinen besitzen basische Hochofenschlacken eine höhere Viskosität im Vergleich zu sauren Schlacken. Diese Abhängigkeit wird in Abbildung 14 mit folgenden chemischen Zusammensetzungen laut Tabelle 10 dargestellt. Je höher die Viskosität ist, desto schlechter lässt sich die Schlacke manipulieren. Damit stellt sie eine kritische Größe für die Beschickung des ChemGran Prozesses dar.

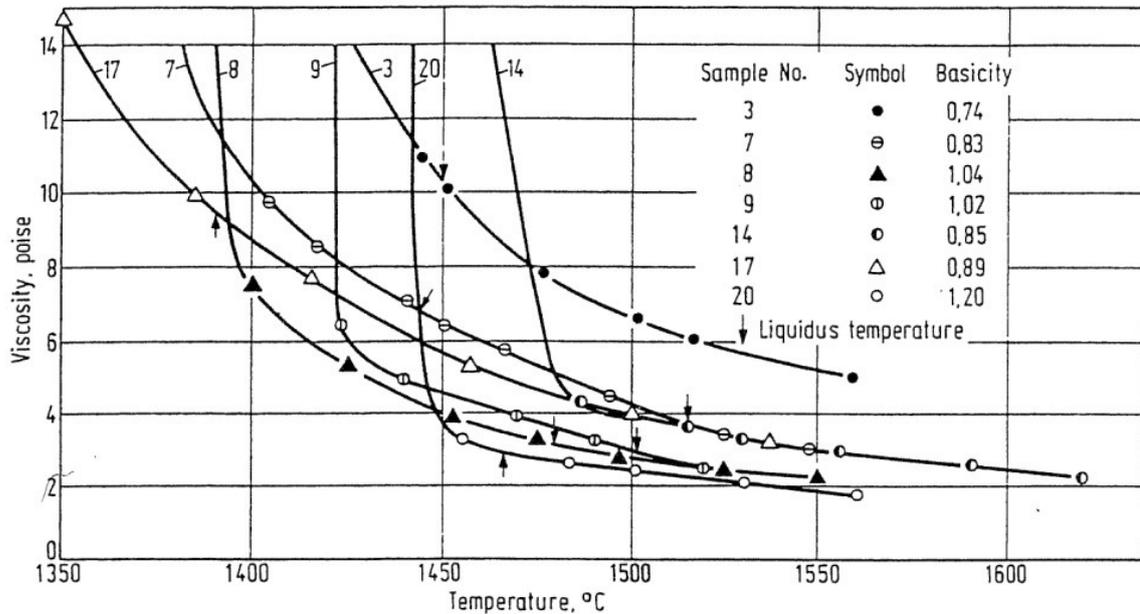


Abbildung 14: Viskosität von Hochofenschlacke in Abhängigkeit von Temperatur und Basizität [29]

Tabelle 10: Anhängigkeit der Basizität von der chemischen Zusammensetzung von Hochofenschlacke [29]

Slag No.	Slag composition mass %							$\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$	Liquidus Temp. °C
	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	MnO	SiO ₂	S		
3	26.1	35.5	6.4	0.4	0.3	30.4	1.4	0.74	1450
7	18.7	40.6	3.4	0.7	-	31.1	0.97	0.83	1435
8	13.5	45.2	3.4	0.5	0.4	33.4	-	1.04	1480
9	15.2	45.1	3.5	0.8	1.3	32.2	-	1.02	1500
14	35.6	44.8	0.6	-	-	17.0	-	0.86	1515
17	15.2	38.5	5.1	1.0	0.7	36.0	0.79	0.89	1390
20	14.8	41.6	11.9	0.3	0.8	29.7	1.4	1.20	1460

3.2.1.2 Oberflächenspannung

Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von Temperatur und Basizität ist in Abbildung 15 dargestellt. Die Oberflächenspannung der Schlacke hat Einfluss auf die Verteilung und Reaktion im Reaktor beim Kontakt mit dem Umlaufwasser.

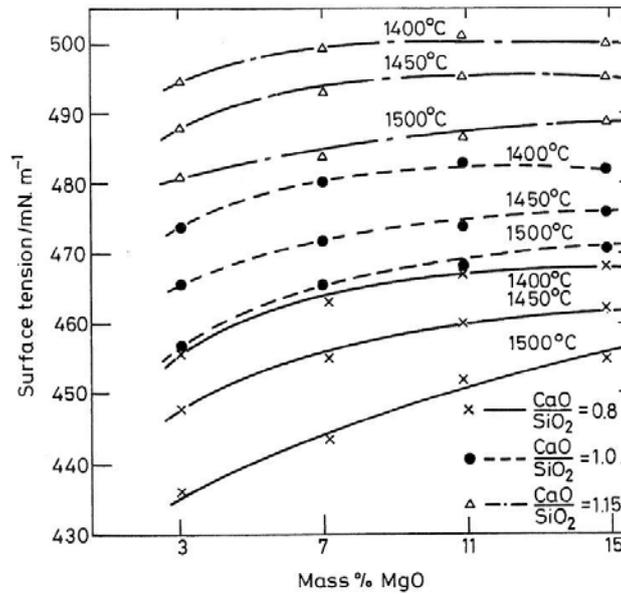


Abbildung 15: Oberflächenspannung von Hochofenschlacke in Abhängigkeit von Temperatur und Basizität [29]

3.2.1.3 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit ist ein wichtiger Faktor für die Energienutzung bzw. für die prozessimmanente Trocknung des Granulates. In Abbildung 16 wird die Wärmeleitfähigkeit von Schlacke in Abhängigkeit von Temperatur und Basizität dargestellt. Dabei zeigt sich, dass bei einer typischen Abstichtemperatur von 1450 °C die Wärmeleitfähigkeit mit 0,1 bis 0,3 W/(m*K) sehr gering ist.

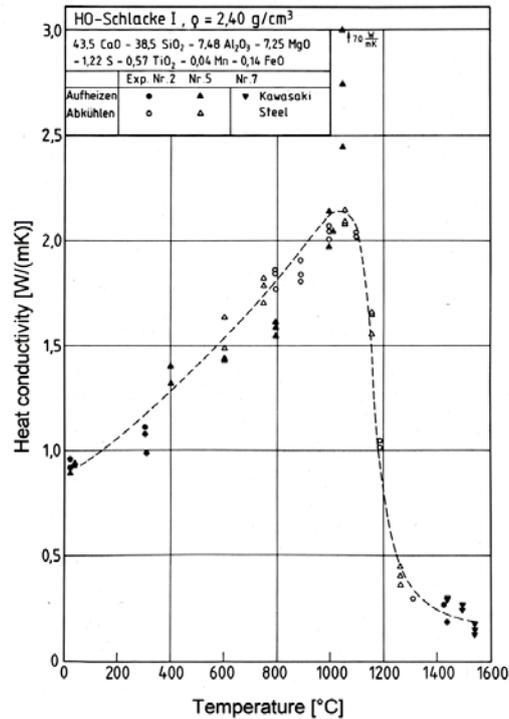


Abbildung 16: Wärmeleitfähigkeit von Hochofenschlacke in Abhängigkeit von Basizität und Temperatur [30]

Wie bereits erwähnt wird aktuell weltweit der größte Anteil von Hochofenschlacke zu Hüttensand weiterverarbeitet, welcher in der Zementindustrie als Zementzuschlagstoff zum Einsatz kommt. In weiterer Folge wird näher auf dessen Produktion und Eigenschaften eingegangen.

3.2.2 Aktueller Stand der Technik – Hochofenschlacke Behandlungsverfahren

Die Prozessparameter des Hochofenprozesses sowie die Zusammensetzung der Einsatzmaterialien üben den größten Einfluss auf die Zusammensetzung der Hochofenschlacke aus. Zum einen bestimmt die Art der Verunreinigung der Einsatzmaterialien die Zusammensetzung der Schlacke mit, da die primäre Aufgabe der Schlacke darin besteht, Verunreinigungen des Roheisens abzubinden. Zum anderen gibt es neben der chemischen Zusammensetzung eine ganze Reihe weiterer, z.T. untereinander gekoppelter Parameter, die Einfluss auf den Hüttensand nehmen, siehe Abbildung 17. Wenn man darüber hinaus berücksichtigt, dass bei der Anwendung des Hüttensands nochmals weitere Parameter hinzukommen (Klinker, Hüttensandgehalt, Feinheit, Sulfatträger), verringert sich der Einfluss der chemischen Zusammensetzung zunehmend. Sie kann aber zumindest zur Orientierung bei der Bewertung von Hüttensandeigenschaften hilfreich herangezogen werden, sofern die anderen Einflussparameter nicht außer acht gelassen werden. Wird nur der Hüttensand aus einem einzelnen Hochofen betrachtet, so sind die Kenngrößen im Sinn einer Qualitätskontrolle deutlich aussagekräftiger. [2]

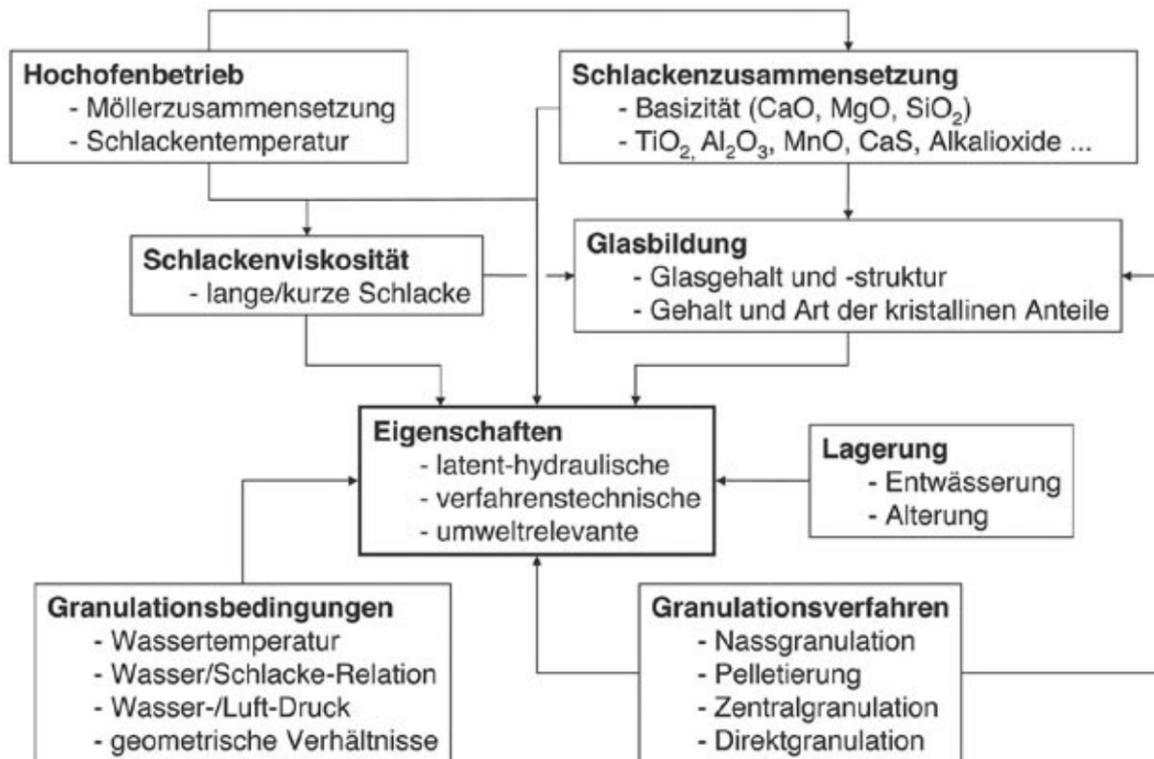


Abbildung 17: Parameter mit Einfluss auf die Eigenschaften ungemahlener Hüttensands [2]

Aus der Abbildung 23 können die vielfältigen Einflussparameter auch für das ChemGran Verfahren abgeleitet werden.

Die Anwendung des neu entwickelten ChemGran Verfahrens fokussiert in erster Linie auf kalkaluminatsilikatische Schlacken, aufgrund der bereits positiv, durchgeführten Laborversuche.

Dabei konnte für Hochofenschlacke gezeigt werden, dass es mit dem ChemGran Verfahren möglich ist ein zementtechnologisch, interessantes Produkt herzustellen. Dies wurde einerseits durch die Sulfatisierungsreaktion, andererseits durch die notwendige rasche Abkühlungsrate unter die Transformationstemperatur durch die Einstellung eines geeigneten Schlacke/Wasser/Säure-Verhältnisses erreicht. Die detaillierte Beschreibung der Vorgänge bei der Sulfatisierung bedürfen noch einer detaillierteren Grundlagenforschung.

Eventuelle andere Einsatzstoffe sind unter 3.3.1 näher erläutert. In weiterer Folge wird die Hochofenschlacke als möglicher Einsatzstoff genauer betrachtet. Dabei wird auch näher auf den bestehenden Absatzmarkt in der Zementindustrie eingegangen.

3.2.2.1 Granulationstechnik

Wird die chemische Zusammensetzung der Hochofenschlacke als konstant gesetzt, sind die latenthdraulischen Eigenschaften des Hüttensands verfahrenstechnisch im Wesentlichen durch die Abkühlgeschwindigkeit bei der Granulation zu beeinflussen. [2]

Bei Neubau einer Granulationsanlage ist zunächst die Wahl der Granulation direkt am Hochofen oder in einer Zentralgranulationsanlage von Bedeutung. Erfolgt die Abkühlung der Schlacke bei der zentralen Granulation sehr schnell nach dem Abstich, so kann ein Transport der Hochofenschlacke zu einer Zentralgranulation über das Hüttenwerksgelände, ggf. verbunden mit Wartezeiten, zu einer Abkühlung der Schlacke und damit einem Anstieg ihrer Viskosität und einer Kristallkeimbildung, ggf. auch zu einer Ansatzbildung in der Schlackenpfanne, zu einem veränderten Granulationsverhalten der Schmelze sowie zu einer Beeinflussung der physikalischen Hüttensandeigenschaften führen. Der Temperaturverlust der Schlacke zwischen Abstichloch und Granulationseintritt bei zentralen Granulationen kann 120 °C betragen und hat somit großen Einfluss auf das Schlackehandling. [2]

Auch die Granulationswassertemperatur nimmt großen Einfluss auf den Glasgehalt und die Porosität des Hüttensands und damit auch auf die latent-hydraulischen Eigenschaften und das Wasserrückhaltevermögen. Es wird berichtet, dass bereits eine Anhebung der Wassertemperatur von 10 °C auf 37 °C zu einem drastischen Anstieg der kristallinen Anteile des Hüttensands führte. Abbildung 18 zeigt zwei Hüttensande gleicher chemischer Zusammensetzung, die einmal mit und einmal ohne Rückkühlung des Granulationswassers hergestellt wurden. Dies steht im Gegensatz zu den beobachteten Eigenschaften beim ChemGran-Verfahren und bedarf einer genaueren Klärung.



Abbildung 18: Wirkung verschiedener Granulationswassertemperaturen auf die Hüttensandeigenschaften bei gleicher chemischer Zusammensetzung [2]

Aus der obigen Abbildung 18 wird die deutlich porigere Struktur des mit heißerem Wasser granulierten Hüttensands ersichtlich. Eine Erklärung für den Einfluss der Wassertemperatur könnte sein, dass warmes Wasser schneller verdampft, die heißen Schlackepartikel umhüllt und damit eine ausreichende Abkühlgeschwindigkeit verhindert. In wie weit sich diese Beobachtungen auf das ChemGran Verfahren und den darin zu erwartenden Glasgehalt des Granulats umlegen lassen, ist noch offen. Es wird allerdings angenommen, dass es durch die Turbulenzen in der siedenden schwefeligen Säure und die mechanischen Krafteinwirkung infolge der Strömungsverhältnisse zu einer raschen Zerkleinerung der Schlackepartikel kommt und so der Wärmeübergang beschleunigt wird, was wiederum zu einem höheren Glasgehalt, trotz der hohen Temperatur der schwefeligen Säure führt. [2]

In Folge wird näher auf den Hüttensand eingegangen um die Anwendung als Zementzuschlag des ChemGran Produktes zu verdeutlichen.

3.2.2.2 Technische Innovationen zur Schlackenbehandlung von Hochofenschlacke

Der Nachteil bei der herkömmlichen Granulation der Hochofenschlacke zu Hüttensand ist, dass man körniges feuchtes Material erhält, das für die Anwendung als Bindemittel getrocknet und gemahlen werden muss. Um Trocknungs- und Mahlergie einzusparen, ist es naheliegend, nach alternativen Granulationstechniken zu suchen, die idealerweise ein trockenes, zementfeines Hüttensandmehl erzeugen, das die gleiche oder eine bessere Leistungsfähigkeit hat als herkömmlich gewonnener Hüttensand. [2]

Bisher hat es eine Vielzahl von Entwicklungen auf diesem Gebiet gegeben, jedoch konnte kein Verfahren zur Marktreife vorangetrieben werden. Die grundlegenden Probleme liegen in der ausreichenden Feinstzerteilung der Hochofenschlacke bei gleichzeitig schneller Abkühlung der Partikel (welche der geringen Wärmeleitfähigkeit der Schlacke entgegenwirkt), in einer minimierten Faserbildung und der Vermeidung von Agglomerationen sowie in den großen zu bewältigenden Masseströmen. Eine weitergehende grundlegende Forschung auf diesem Gebiet erscheint daher unumgänglich. Des Weiteren ist zu klären, ob das Einstellen einer Partikelgröße, die für den Bindemiteleinsatz ausreichend klein wäre ($d_{50\%} < 10 \mu\text{m}$), direkt aus dem flüssigen Zustand heraus unter den gegebenen Bedingungen (Temperatur, Zusammensetzung und Oberflächenspannung der Hochofenschlacken) überhaupt möglich ist. Dies sind Punkte an denen das ChemGran Verfahren gemessen werden sollte. [2]

Versuche zur Behandlung der flüssigen Hochofenschlacke nach dem Hochofen mit dem Ziel, ihre Zusammensetzung in zementtechnischer Sicht zu optimieren, ohne gleichzeitig den Hochofenbetrieb zu beeinflussen, insbesondere ihn nicht zu verteuern, hat es bereits früher gegeben. Eine Optimierung wird durch die hohe Viskosität und den geringen Abstand der Schmelztemperatur zur Liquidustemperatur behindert. An der geringen Wärmeleitfähigkeit und Schalenbildung der Hochofenschlacke scheiterten schon viele Verfahren und dies ist auch ein wichtiger Punkt für das ChemGran Verfahren in Bezug auf die Einbringung der Schlacke in den Granulator. [2]

3.2.3 Hüttensand

Laut ÖNORM EN 15167-1 ist Hüttensand (granulierte Hochofenschlacke) ein glasiges Material, das durch die rasche Abkühlung einer durch Schmelzen von Eisenerz in einem Hochofen hergestellten Schlackenschmelze von geeigneter Zusammensetzung entsteht, das zu mindestens zu zwei Dritteln (Massenanteil) aus glasiger Schlacke besteht und bei geeigneter Aktivierung hydraulische Eigenschaften hat. Dies würde auch für ein ChemGran Produkt entsprechen. [31]

3.2.3.1 Glaszustand des Hüttensandes

Da die Glasstruktur wesentliche Bedeutung für die Hydratation des Hüttensandes hat, ist es sinnvoll sich zu Beschreibung der Hüttensandstruktur der für SiO_2 -reiche Gläser entwickelten Modelle und Strukturvorstellungen zu bedienen. Es gibt die verschiedensten Ansätze, wobei keiner für sich alleine alle Phänomene eines Glases erklären kann. [2]

Glas kann als eine „eingefrorene, unterkühlte Flüssigkeit“ bezeichnet werden. Wird eine Schmelze langsam auf die Liquidustemperatur (T_{liq}) abgekühlt, wird sie bei dieser Temperatur nach und nach kristallisieren, wobei das Volumen und damit die innere Energie sprunghaft abnehmen. Erfolgt die Abkühlung schnell, wie bei der Granulation von Hochofenschlacke, steigt die Viskosität der Schmelze so schnell an, dass Keimbildung und Kristallwachstum nicht mehr stattfinden können. Im Übergangsbereich zwischen Liquidustemperatur und der sogenannten Transformationstemperatur liegt eine unterkühlte Schmelze im metastabilen thermodynamischen Gleichgewicht vor. Die Viskosität der Schlacke ist schließlich unterhalb der Transformationstemperatur so groß, dass ein Festkörper, das Glas, vorliegt. Somit sind Gläser energiereicher als Kristalle gleicher chemischer Zusammensetzung und befinden sich nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht. [2]

Eine selektive Korrosion der Glasmatrixphase oder der entmischten Glasphasen bietet theoretisch das Potential, Hüttensande korrosionsanfälliger und damit reaktiver zu erzeugen. Praktisch hingegen muss man zur Zeit aber feststellen, dass die der Hüttensandglaskorrosion zu Grunde liegenden Mechanismen noch nicht so eindeutig geklärt sind, als dass sie technisch gezielt eingestellt werden könnten. Dies betrifft auch die Klärung der Sulfatisierungsreaktionsmechanismen. [2]

3.2.3.2 Hüttensand als Zementbestandteil

Es gibt eine Vielzahl von Untersuchungen zum Wirkungsmechanismus der Hüttensandhydratation. Einerseits spielt die alkalische Anregung durch die $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Freisetzung des Portlandzementklinkers und andererseits die Bildung von Calciumsilikathydraten eine wichtige Rolle. Im Gegenzug zu hydraulischen Bindemitteln wie Portlandzement benötigt der latent-hydraulische Hüttensand einen Anreger zur Bildung von festigkeitsbildenden Hydrationsprodukten. Bei Mischung mit Wasser alleine bilden sich zwar Hydratphasen, aber eine technisch nutzbare Festigkeitsentwicklung tritt nicht ein. [2]

Die Hydratationsprodukte hüttensandähnlicher Zemente unterscheiden sich nicht grundsätzlich von den bei der Portlandzementhydratation entstehenden Phasen und bestehen primär aus

- Calciumsilikathydraten (CSH-Phasen),
- Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$,

- AFt-Phasen, wie Ettringit ($3\text{Ca} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$) und
- AFm-Phasen, wie Monosulfathydrat ($3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$). [2]

Calciumaluminathydrate, wie Gehlenithydrat ($2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) oder Dicalciumaluminathydrat ($2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) werden nur vereinzelt gefunden. [2]

3.2.3.2.1 Latent-hydraulische Eigenschaften des Hüttensandes

Latent hydraulische Stoffe besitzen die Fähigkeit, bei einer entsprechenden Anregung hydraulisch erhärten zu können. Durch die Anregung kann sich die latente (im Sinne von verborgene oder ruhende) hydraulische Eigenschaft entfalten. Dies geschieht jedoch in einem weitaus geringeren Maßstab als bei einem hydraulischen Bindemittel, sodass keine technisch nutzbaren Festigkeiten, von ihnen allein, erreicht werden. Die Hydraulizität eines latent hydraulischen Stoffes wird bestimmt durch seine physikalisch-mineralogischen Eigenschaften. Die wichtigsten Kennwerte sind Glasgehalt und Mahlfeinheit. Das meistverwendete latent hydraulische Material ist Hüttensand. Grundsätzlich wird bei latent-hydraulischen Stoffen wie bereits erwähnt zwischen alkalischer und sulfatischer Anregung unterschieden. [32]

Alkalische Anregung

Zur Herstellung von CEM II bzw. CEM II Zementen wird Portlandzementklinker als Anregungsstoff verwendet, siehe . In Tabelle 11 ist der Einsatz von Hüttensanden, wie sie nach der Europäischen Norm EN 197-1 eingesetzt werden können, aufgelistet.

Tabelle 11: Einsatz von Hüttensand in den verschiedenen Zementtypen [33]

Zementart			HÜS-Anteil
Hauptart	Benennung	Kurzzeichen	in %
CEM II	Portlandhüttenzement	CEM II/A-S	6–20
		CEM II/B-S	21–35
CEM III	Hochofenzement	CEM III/A	36–65
		CEM III/B	66–80
		CEM III/C	81–95
CEM V	Kompositzement	CEM V/A	18–30
		CEM V/B	31–50

Anm.: In CEM II/A-M- und B-M-Portlandkompositzementen sind i. d. R. HÜS und Kalksteinmehl enthalten.

Grundsätzlich ist die hydraulische Reaktivität von Hüttensand von folgenden Punkten abhängig [33]

- chemischen Zusammensetzung
- Entstehungstemperatur
- Granulationsmethode
- Glasgehalt
- Art und Menge des Erregerstoffes
- Kornfeinheit

Durch alkalische Anregung, die der Portlandzementklinker liefert, kann Hüttensand (HÜS) im technisch nutzbaren Zeitraum hydraulisch erhärten. Das im Verlauf der Klinkerhydratation frei

werdende $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bewirkt eine alkalische Anregung der glasigen Schlacke, die in Folge zur hydraulischen Erhärtung führt. Im Wesentlichen entstehen die gleichen Hydratationsprodukte wie bei Portlandzement. Es bestehen lediglich Unterschiede im CaO/SiO_2 -Verhältnis der Calciumsilicathydrate. Bei der Hydratation des Portlandzements entstehen kalkreichere Calciumsilicathydrate mit C/S-Verhältnissen deutlich $>1,5$. Hüttensandreiche Hochofenzemente (CEM III-Zemente) liefern i. Allg. Calciumsilicathydrate mit C/S-Verhältnissen $<1,5$. [33] [34]

Da die latent hydraulischen Eigenschaften des Hüttensands vom glasigen Zustand abhängen, sind möglichst hohe Glasgehalte anzustreben. Die glasig erstarrte Schlacke ist im Prinzip eine unterkühlte, eingefrorene Schmelze. Ursache für die Hydraulizität des Hüttensands mit zunehmendem Glasgehalt ist der höhere Energiegehalt des metastabilen, glasigen Zustands gegenüber dem entsprechenden kristallinen Zustand. Mit steigendem Gehalt an CaO und MgO in der Glasphase erhöht sich das hydraulische Erhärtungsvermögen. Die Anfangsfestigkeit wird vor allem durch den glasig vorliegenden Aluminiumoxidanteil bestimmt. Der Glasgehalt deutscher Hüttensande ist i. d. R. $> 95 \%$, meist nahe 100% . Dies wird auch durch bereits durchgeführte Analysen des Siedewassergranulates für das ChemGran Verfahren mit Hochofenschlacke bestätigt. [1] [33] [34]

Sulfatische Anregung

Zur Herstellung von Sulfathüttenzement (früher Gipsschlackezement) wird zur Anregung Gips, Calciumhydroxid oder Luftkalk herangezogen.

Geschichte

Sulfathüttenzement (SHZ) ist ein hüttensandreicher Zement, bei dem die latent hydraulischen Eigenschaften des Hüttensands (HÜS) sulfatisch geweckt werden. Die Möglichkeit der sulfatischen Anregung von HÜS wurde 1908 von H. Kühl entdeckt und als Patent „Verfahren zur Herstellung von Zement aus Hochofenschlacke“ am 23.12.1908 angemeldet. Er war ab 1937 in Deutschland als Normenzement zugelassen. Besondere Bedeutung erlangte der SHZ in den Nachkriegsjahren, da er fast ohne jeglichen Brennprozess herzustellen ist und in dieser Zeit ein enormer Mangel an Brennstoffen herrschte. Seit den 1970er-Jahren ist SHZ bauamtlich in Deutschland nicht mehr zugelassen und kein Normenzement mehr. Eine Ursache dafür war, dass HÜS in der gewünschten Zusammensetzung (hoher Al_2O_3 -Gehalt) nicht mehr anfiel. Hinzu kam, dass der SHZ bei unzureichender Nachbehandlung häufig zum Absanden abgebundener Betonoberflächen führte. SHZ wird seit einigen Jahren u. a. wieder in Österreich (Slagstar) und der Schweiz produziert. Die deutsche Fassung der Europäischen Norm ist die DIN EN 15743 vom Juni 2015. Die Zusammensetzung von Sulfathüttensandzement wird in Tabelle 12 dargestellt. [33]

Tabelle 12: Zusammensetzung von Sulfathüttenzement

	Zusammensetzung [%]
hochbasischer Hüttensand	75 bis 85
Anhydrid (Sulfatträger)	12 bis 18
Portlandzementklinker	0 bis 5

3.2.3.2.2 Hydrationswärme

Zemente, die beim Abbinden mit Wasser wenig Wärme entwickeln sind besonders zur Herstellung massiger Betonbauteile geeignet, um die Gefahr von Rissbildungen durch Temperaturspannungen zu vermindern. Dabei unterscheidet man LH- (Low Heat Hydration) und VLH-Zemente (Very Low Heat Hydration), wobei erstere in den ersten 7 Tagen 270J/g und zweitere 220 J/g nicht überschreiten dürfen, vergleiche Abbildung 19, Abbildung 20 und Abbildung 21. Zemente mit hoher Hydratationswärme werden zum Betonieren bei kühler Witterung und für Frühfestigkeitsbetone verwendet. [33]

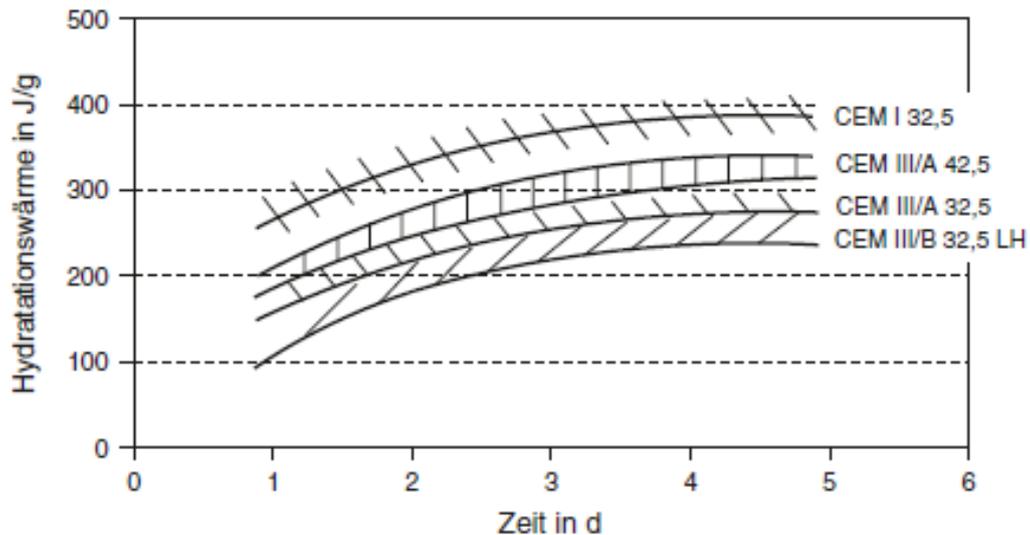


Abbildung 19: Hydratationswärmeentwicklung verschiedener Zemente [33]

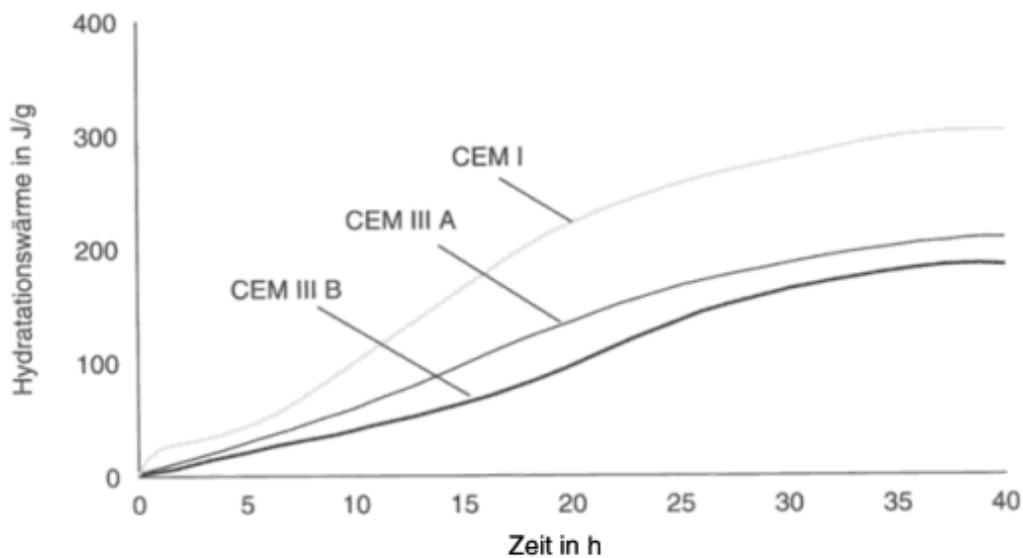


Abbildung 20: Wärmerate in Abhängigkeit von der Hydratationszeit (differenzierte Summenkurve) für verschiedene Zemente [34]

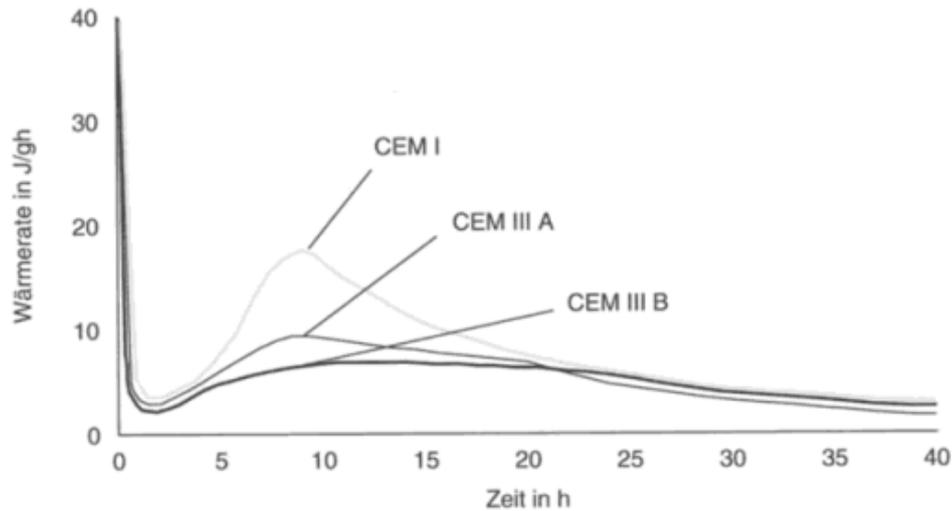


Abbildung 21: Hydratationswärme in Abhängigkeit von der Hydratationszeit (Summenkurve) für verschiedene Zemente [34]

Aufgrund seiner besonderen Zusammensetzung entwickelt der SHZ bei der Hydratation nur eine geringe Wärme von 160 bis 210 J/g. Portlandzement weist dagegen Hydratationswärmen von 350 bis 550 J/g auf, siehe Abbildung 22. Diese Eigenschaft begünstigt SHZ für Massenbeton, insbesondere im Staumauerbau, da kaum mit thermisch bedingter Rissbildung zu rechnen ist. Die Schwindneigung von SHZ wird, wegen der Volumenzunahme durch die Ettringitbildung, als gering angegeben, wobei dies nur für durchfeuchteten Beton gilt. [33]

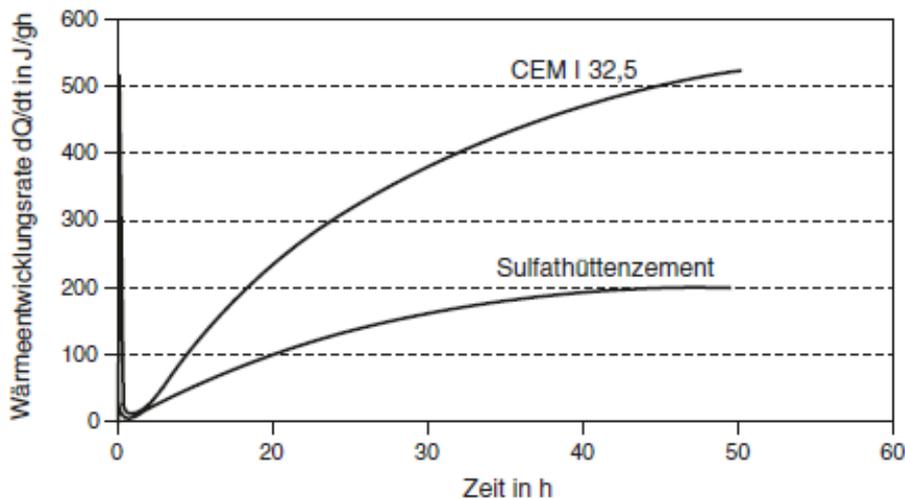


Abbildung 22: Vergleich der Hydratationswärmeentwicklung von Portlandzement und Sulfathüttenzement [33]

Die Hydrationswärme bzw. deren Änderung ist noch eine unbekannte Größe für die Bewertung des ChemGran Produktes und muss durch weitere Versuche verifiziert werden.

3.2.3.3 Stoffliche Verwertung von Hüttensand als Zementzuschlagstoff

In den folgenden Punkten wird näher auf den Einsatz von Hochofenschlacke in den verschiedenen Zementtypen eingegangen. In der Tabelle 13 werden die verschiedenen Zementtypen nach der Verteilung in der EU-25 für das Jahr 2005 gezeigt.

Tabelle 13: Zementartenverteilung nach Ma.-% in der EU-25 im Jahr 2005 [35]

Zementart	Ma.-%
CEM I Portland	58,6
CEM II Portland – composite	27,1
CEM III Blast furnace/slag	6,4
CEM V Composite cement and other cements	1,6

Die prozentuelle Aufteilung der Verkaufsmengen der verschiedenen Zementtypen ist am Beispiel Deutschland in Abbildung 23 für das Jahr 2004 dargestellt. Die blauen Balken markieren jene Zementarten die Hüttensand beinhalten. Daraus kann der potentielle Absatzmarkt für das ChemGran Produkt abgeleitet werden.

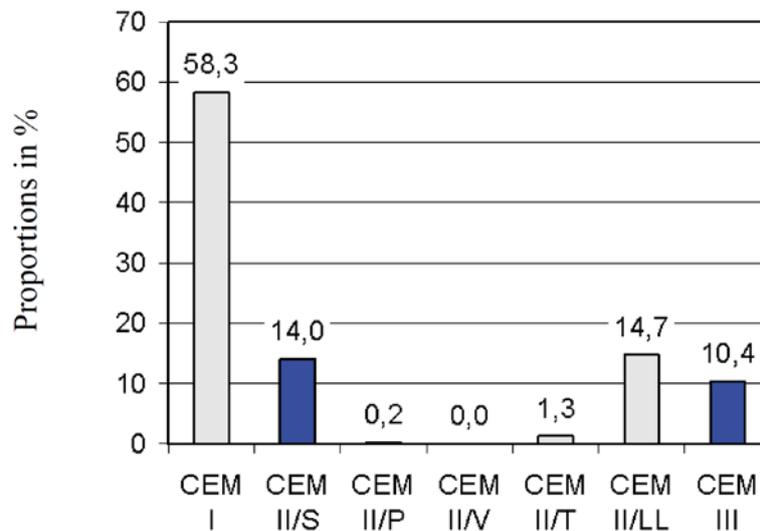


Abbildung 23: Inlandsverkäufe der verschiedenen Zementtypen in Deutschland im Jahr 2004 [13]

3.2.3.3.1 Weltweiter Umsatz von Hüttensand in der Zementindustrie

Weltweite Mengenangaben für die jeweiligen Zementarten konnten aktuell nicht gefunden werden. Darum wurde eine Potentialabschätzung über die Zementproduktion [t/a] und der anfallenden Schlackemenge [t/a] angestellt.

Dazu wurde der Ansatz gewählt, dass Hüttesandzementsorten bis auf die geringere Anfangsfestigkeit einige Vorteile bieten (Säurebeständig, CO₂-Einsparung,...) und die Roheisenerzeuger die Schlacke selbst nicht weiter nutzen können. So gesehen kann vermutlich ein Großteil der zur Verfügung stehenden Hochofenschlacke als Hüttesand in der Zementindustrie eingesetzt werden.

a) Weltweite Roheisenproduktion 2014: 1181 Millionen t [36]

b) Verhältnis von Roheisen zu Schlacke: [37]

13000 t Roheisen → 3600 t Schlacke

1 t Roheisen → 0,277 t Schlacke → 27,7 %

c) Schlacke aus der Roheisenproduktion: 1181 Millionen t x 0,2769 → 327,02 Mio. t

d) Gesamte Zementproduktion weltweit 2014: [11]

4,3 Milliarden t → 4300 Mio. t

e) Anteil der Schlacke an der Zementproduktion:

$$327,02/4300 \rightarrow 0,07624 = 7,6 \%$$

Würde die gesamte Schlacke aus der weltweiten Roheisenproduktion in Zementprodukten verarbeitet werden, läge ihr Gesamtmassenanteil bei 7,6 %. (Hüttensandanteil im Hochofenzement liegen bei bis zu 80 %). Somit steht Hüttensand bzw. das ChemGran Produkt nicht direkt in Konkurrenz zur konventionellen Zementproduktion.

3.2.3.3.2 Aktuelle Marktentwicklung [2]

Mehrere Zementunternehmen gehen in verstärktem Maß dazu über, Portlandzemente CEM I, insbesondere der Festigkeitsklasse 32,5, durch Portlandhüttenzemente CEM II/A, B-S, Portlandkompositzemente CEM II/A, B-M (S-LL) oder Hochofenzemente CEM III/A zu ersetzen. Ob dieser Trend ausreicht, die zunehmende Menge Hüttensand auch in Zukunft im Wesentlichen als Zementbestandteil verwenden zu können oder ob nicht beispielsweise auch Portlandhüttenzement durch hüttensandärmere Portlandkompositzemente, die unter Verwendung der leicht mahlbaren und im Zementwerk zur Verfügung stehende Kalksteinmehls hergestellt werden verdrängt wird, wird die zukünftige Marktentwicklung zeigen. Somit würde die verbesserte Produktqualität einen höheren Absatz als Zementzuschlagstoff begünstigen.[2]

3.2.3.3.3 Hüttensandmehl

Hüttensandmehl wird durch Mahlen von Hüttensand hergestellt und hat latentlydraulische Eigenschaften. Die Anforderungen an Hüttensandmehl für die Verwendung in Beton und Mörtel sind in DIN EN 15167-1 festgelegt, siehe Tabelle 14. Die Verwendung von Hüttensandmehl als Betonzusatzstoff Typ II in Beton nach DIN EN 206-1/DIN 1045-2 ist in Deutschland derzeit durch die bauaufsichtliche Einführung in der Bauregelliste A, Teil 1, Anlage 1.51 möglich.

Tabelle 14: Anforderungen an Hüttensandmehl nach DIN EN 15167-1 [38]

Technische Daten	Einheit	Hüttensandmehl
Spezifische Oberfläche	cm ² /g	≥ 2750
Glasgehalt	M.-%	≥ 66,6
Glühverlust	M.-%	≤ 3,0
Gehalt (MgO+CaO+SiO ₂)	M.-%	≥ 66,6
MgO	M.-%	≤ 18,0
Sulfat (SO ₃)	M.-%	≤ 2,5
Chlorid (Cl ⁻)	M.-%	≤ 0,10 ¹⁾
Aktivitätsindex ²⁾		
7 Tage	%	45
28 Tage		70
Erstarrungszeit ³⁾	%	<100

¹⁾ Chloridwerte über 1,0 M.-% sind möglich. In diesem Fall müssen die Höchstwerte deklariert werden.

²⁾ Der Aktivitätsindex gibt das prozentuale Verhältnis der Druckfestigkeit an, die ein Gemisch aus 50 M.-% des Hüttensandmehls mit 50 M.-% eines Prüfzements im Vergleich zu dem reinen Prüfzement erzielt. Die Anforderungen an den Prüfzement CEM I mindestens der Festigkeitsklasse 42,5 sind in DIN EN 15167-1 festgelegt.

³⁾ Die Zeit bis zum Beginn der Erstarrung des häftigen Gemisches darf sich gegenüber dem Erstarrungsbeginn des reinen Prüfzements höchstens verdoppeln.

3.2.3.3.4 Zementarten

Hüttensand (granulierte Hochofenschlacke) zählt zu den traditionellen und zeitlich mit am längsten verwendeten Hauptbestandteilen des Zements, siehe Tabelle 15. Kennzeichnend für diesen Stoff sind dessen latent-hydraulische Eigenschaften, die bei geeigneten Anregungen durch Calciumhydroxid, Alkalien oder Calciumsulfat zu einer hydraulischen Erhärtung führen. Durch gezielte Zuschläge und Prozessführung am Hochofen wird die Qualität der Hochofenschlacke aktiv beeinflusst. Dabei sollte das modifizierte Massenverhältnis (CaO+MgO)/SiO₂ im Hüttensand mindestens eins betragen. Daneben muss der Hüttensand nach Massenanteilen zwei Drittel glasig erstarrte Schlacke enthalten und der Massengehalt an CaO, MgO und SiO₂ zwei Drittel betragen. [2][39]

Tabelle 15: Zementarten und Zusammensetzung nach DIN 1164-1 [39]

Tafel 1 Zementarten und Zusammensetzung nach ENV 197-1: 1992; in DIN 1164-1 genormte Zementarten sind schraffiert gekennzeichnet
 Table 1 Cement types and compositions as specified in ENV 197-1: 1992; the cement types standardized in DIN 1164-1 are shaded

Zementart /Cement type			Hauptbestandteile außer Klinker Main constituents besides clinker	
Hauptart Main type	Benennung/Designation	Kurzzeichen Notation	Art/Type	Anteil Proportion in %
CEM I	Portlandzement Portland cement	CEM I	–	0
CEM II	Portlandhüttenzement Portland-slag cement	CEM II/A-S	Hüttensand (S) Granulated blastfurnace slag (S)	6 – 20
		CEM II/B-S		21 – 35
	Portlandsilikastaubzement Portland-silica fume cement	CEM II/A-D	Silikastaub (D) Silica fume (D)	6 – 10
		CEM II/A-P	Natürliches Puzzolan (P) Natural pozzolana (P)	6 – 20
	Portlandpuzzolan-zement Portland-pozzolana cement	CEM II/B-P		21 – 35
		CEM II/A-Q	Industrielles Puzzolan (Q) Industrial pozzolana (Q)	6 – 20
		CEM II/B-Q		21 – 35
		Portlandflugaschezement Portland-fly ash cement	CEM II/A-V	Kieselsäurereiche Flugasche (V) Siliceous fly ash (V)
	CEM II/B-V			21 – 35
	CEM II/A-W		Kalkreiche Flugasche (W) Calcareous fly ash (W)	6 – 20
	CEM II/B-W			21 – 35
	Portlandschieferzement Portland-burnt shale cement	CEM II/A-T	Gebrauntes Schiefer (T) Burnt shale (T)	6 – 20
		CEM II/B-T		21 – 35
	Portlandkalksteinzement Portland-limestone cement	CEM II/A-L	Kalkstein (L) Limestone (L)	6 – 20
CEM II/B-L			21 – 35	
Portlandkompositzement Portland-composite cement	CEM II/A-M	Alle / all (S, D, P, Q, V, W, T, L)	6 – 20	
	CEM II/B-M ¹⁾		21 – 35	
CEM III	Hochofenzement Blastfurnace cement	CEM III/A	Hüttensand (S) Granulated blastfurnace slag (S)	36 – 65
		CEM III/B		66 – 80
		CEM III/C		81 – 95
CEM IV	Puzzolan-zement Pozzolanic cement	CEM IV/A	Puzzolane (D, P, Q, V) Pozzolanas (D, P, Q, V)	11 – 35
		CEM IV/B		36 – 55
CEM V	Kompositzement Composite cement	CEM V/A	Hüttensand (S) und Puzzolane (P, Q, V) Granulated blastfurnace slag (S) and pozzolanas (P, Q, V)	36 – 60
		CEM V/B		61 – 80

¹⁾ In DIN 1164-1 wurde nur Portlandflugaschehüttenzement CEM II/B-SV genormt
 In DIN 1164-1 only Portland-fly ash-slag cement CEM II/B-SV is standardized

Für eine folgende wirtschaftliche Betrachtung wurden in Tabelle 16 Preise für verschiedene Qualitäten von Sackzement in Österreich erhoben. [40]

Tabelle 16: Preisliste Sackzement chromatar, 25 kg in Österreich 2015 [40] [41]

Zementart	Frachtfrei EUR/t
CEM III/A 32,5 N	145,70
CEM II/B-M (S-L) 32,5 R	192,80
CEM II/B-M (V-L) 42,5 N	192,80
CEM II/A-M (S-L) 42,5 N WT 38	200,20
CEM II/A-S 52,5 N WT 42	205,50
CEM II/A-S 42,5 R WT 42	205,50
CEM I 52,5 R	216,40

Um die Vorteile des ChemGran Granulats herauszuarbeiten, ist es wichtig die Druckfestigkeitswerte mit konventionellen Produkten, wie in Tabelle 17 zu vergleichen.

Tabelle 17: Druckfestigkeitswerte verschiedener Zement/Schlacke-Mischungen [42]

AMOUNT OF BINDER		FRESH CONCRETE PROPERTIES				STRENGTH (N/mm ²)			
CEMENT Kg	SLAG kg	CONSISTENCY cm	DENSITY kg/m ³	AIR %	TEMPERATURE °C	2 DAYS	7 DAYS	28 DAYS	7/28 RATIO
300	-	18.5	2.384	2.3	21.2	15.0	27.3	34.6	0.79
225	75	18.0	2.378	2.2	18.8	15.5	29.3	41.2	0.71
150	150	20.0	2.373	2.4	18.1	9.6	21.6	38.9	0.56
75	225	19.0	2.377	2.3	16.7	3.5	14.1	29.8	0.47

* Values in the table above are reference values obtained when GGBS is used as an additive in concrete production.

Abgeleitet aus den vorhandenen ChemGran Aktivierungsuntersuchungen des Siedewassergranulates, siehe Tabelle 18, kann von einer erhöhten Frühfestigkeit gegenüber konventionellem Kaltwassergranulat (Hüttensand) ausgegangen werden. Das ChemGran Siedewassergranulat erreichte bei den ersten durchgeführten Aktivierungsuntersuchungen unerwartet hohe Frühfestigkeitswerte nach sieben Tagen gegenüber konventionellem Schlackezement im Mischungsverhältnis 50:50 (Schlackegranulat:Portlandzement). [1]

Tabelle 18: Aktivierungsuntersuchung – Siedewassergranulat nach [1]

	Druckkraft auf die Prismen					Druckfestigkeit [N/mm ²]
	Einzelwerte [kN]		Mittelwert [kN]			
Siedewassergranulat	53,7	53,6	54,8	52,1	53,6	33,5
Kaltwassergranulat	42,7	41,2	41,7	40,1	41,4	25,9

3.2.3.3.5 Vorteile der Verwendung von Hüttensand/Hochofenzementen [42]

Hochofenzemente, also Zemente mit einem hohen Anteil an Hüttensand, bieten eine gute Widerstandsfähigkeit gegenüber Sulfaten, Chloriden, Carbonaten, Heißwasser, Meerwasser und Streusalz. Auch die Chloridionendurchlässigkeit wird verringert. Hochofenzemente verringern die Alkali-Kieselsäure-Reaktion und die damit einher gehenden Ausdehnungen und Zerstörungen des Betons. Je höher der Anteil an Hüttensand im Zement gewählt wird, desto ausgeprägter ist dieser Effekt zu beobachten. Hochofenzemente erreichen außerdem teils höhere Endfestigkeiten als vergleichbare herkömmliche Zemente. Durch die höhere Widerstandskraft gegenüber physikalischen und chemischen Umgebungsbedingungen kann die Nutzungszeit eines Bauwerkes auf bis zu 200 Jahre erhöht werden. Durch die langsamere Hydratation wird die durch die Hydratationswärme frei gesetzte, maximal erreichte Temperatur verringert und so einer etwaigen Schädigung durch auftretende Spannungsrisse vorgebeugt. Das Erscheinungsbild von Betonen aus Hochofenzementen ist heller, was zu einer besseren Strahlungsreflexion und somit zu besser beleuchteten Bauwerken führt, die sich außerdem weniger aufheizen. Im Vergleich zu herkömmlichen Zementen, bieten Hochofenzemente weiters eine geringere Verformung bei Einwirkung von Feuer und großer Hitze. Aus Hochofenzement hergestellter Beton weist außerdem eine geringere Porosität auf.

In der folgenden Abbildung 24 werden die Veränderungen der Betoneigenschaften mit zunehmenden Hüttensandanteil zusammenfassend dargestellt.

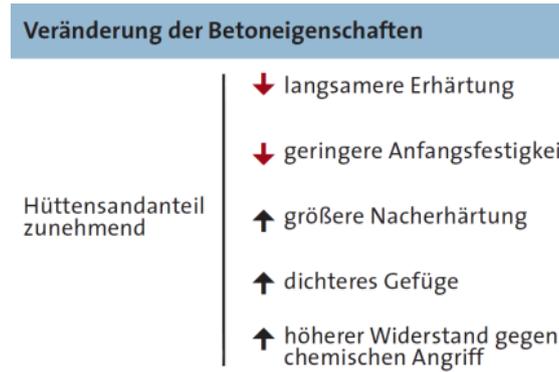


Abbildung 24: Veränderung der Betoneigenschaften [43]

Ein weiterer positiver Nebeneffekt bei der Verwendung von Hüttensand ist die entstehende CO₂-Einsparung, siehe Abbildung 25. Je höher der Anteil von Hochofenschlacke, desto weniger CO₂-Ausstoß in der Zementindustrie. Durch die angestrebten besseren Eigenschaften des ChemGran Produktes ist es möglich noch mehr Hochofenschlacke als Zuschlagstoff abzusetzen, somit würde eine weitere Verbesserung der CO₂-Bilanz erreicht werden.

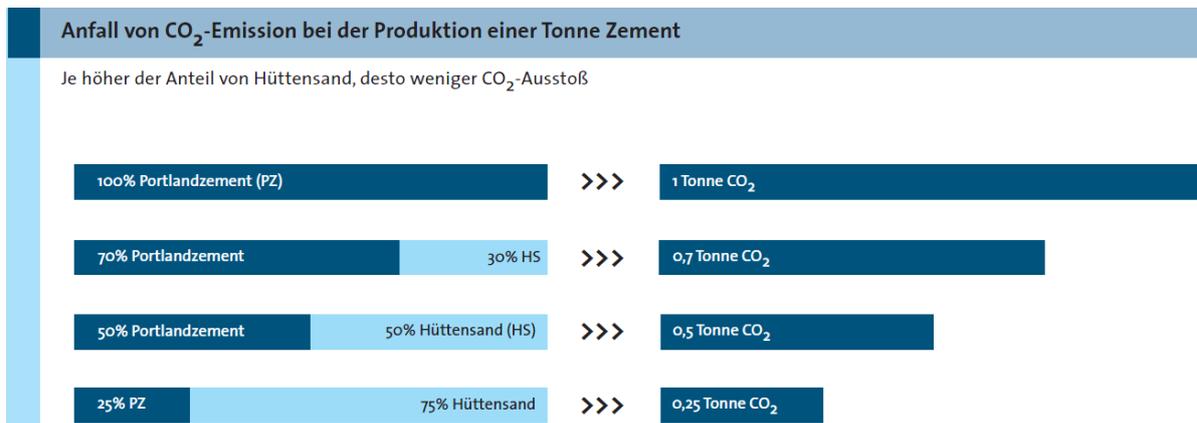


Abbildung 25: CO₂-Einsparung durch Hüttensandeinsatz in der Zementindustrie [43]

Die Tabelle 19 vergleicht typische Feststoffgehalte von Zement, Hüttensand und Beton mit den Zuordnungswerten der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) in Deutschland.

Tabelle 19: Vergleich von typischen Elementgehalten von Zement, Hüttensand und Beton mit Zuordnungswerten der LAGA [44]

	Pb [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Hg [mg/kg]	Th [mg/kg]	Zn [mg/kg]
Zement	260	6	130	100	0,2	4	680
Hüttensand	10	0,5	75	10	0,2	0,5	20
Beton	100	3	100	50	0,2	2	200
Z2-Wert	700	10	600	500	10	7	1500
Z1-Wert	210	3	180	150	1,5	2,1	450

Die Zuordnungswerte regeln, für welche Einbauklasse ein Stoff infrage kommt, siehe Abbildung 26.

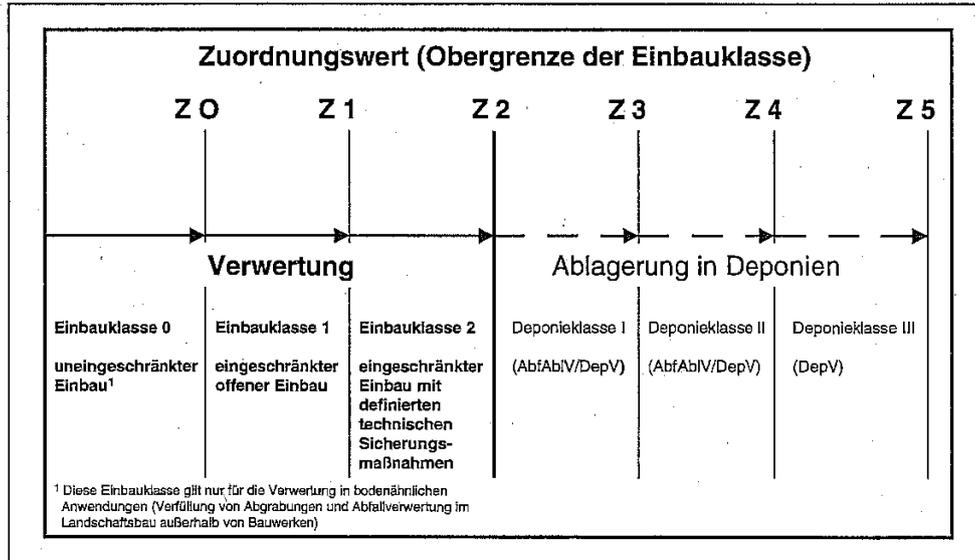


Abbildung 26: Darstellung der Zuordnungswerte für Einbau- und Deponie-Klassen [44]

Während die Werte von Hüttensand und Beton immer unter jenen der Einbauklasse 1 liegen, sind bei der Betrachtung des Zementes allein die Werte von Pb, Cd, Th und Zn für die Einbauklasse 1 überschritten. Die Werte aus der österreichischen Recyclingbaustoffverordnung (siehe Tabelle 20 und Tabelle 21) für die Herstellung von Beton liegen immer unter den Z1-Werten, außer für Zn, wo beide Werte gleich hoch sind. [45][44]

Tabelle 20: Parameter und Grenzwerte für Gesteinskörnungen für den ungebundenen sowie für den hydraulisch oder bituminös gebundenen Einsatz [46]

Parameter	Einheit	Qualitätsklasse	
		U-A	U-B
Eluat bei L/S 10			
pH-Wert		7,5 ¹⁾ bis 12,5 ²⁾	
el. Leitfähigkeit	mS/m	150 ³⁾ 3)	150 ³⁾ 3)
Chrom ges.	mg/kg TM	0,30	1,0
Kupfer	mg/kg TM	0,60	2,0
Nickel	mg/kg TM	0,40	0,60
Vanadium	mg/kg TM	0,50	0,50
Ammonium-N	mg/kg TM	4,0	8,0
Chlorid	mg/kg TM	800	800
Nitrat-N	mg/kg TM	100	130
Nitrit-N	mg/kg TM	1,0	2,0
Sulfat	mg/kg TM	2 500	4 000
TOC	mg/kg TM	100	200
Gesamtgehalt			
Blei	mg/kg TM	100	100 ⁴⁾
Chrom ges.	mg/kg TM	90	90 ⁴⁾
Kupfer	mg/kg TM	90	90 ⁴⁾
Nickel	mg/kg TM	60	60 ⁴⁾
Quecksilber ⁵⁾	mg/kg TM	0,70	0,70
Zink	mg/kg TM	450	450
KW-Index ⁶⁾	mg/kg TM	100	200
∑16PAK (EPA)	mg/kg TM	12,0	20
Verunreinigung			
FL ⁷⁾	cm ³ /kg	≤ 3	≤ 5
Rg+X ⁸⁾	M-%	≤ 1	≤ 1

Tabelle 21: Parameter und Grenzwerte für Gesteinskörnungen, die ausschließlich zur Herstellung von Beton ab Festigkeitsklasse C 12/15 oder für die Herstellung von Beton der Festigkeitsklasse C 8/10 ab der Expositionsklasse XC1 gemäß ÖNORM B 4710-1 verwendet werden [28]

Parameter	Einheit	Qualitätsklasse
		H-B
Eluat bei L/S 10		
pH-Wert	mg/kg TM	bis 12,5 ⁴⁾
Chrom ges.	mg/kg TM	1,0
Kupfer	mg/kg TM	2,0
Nickel	mg/kg TM	0,60
Vanadium	mg/kg TM	0,50
Ammonium-N	mg/kg TM	8,0
Chlorid	mg/kg TM	800
Sulfat	mg/kg TM	4 000
TOC	mg/kg TM	200
Gesamtgehalt		
Blei	mg/kg TM	100 ⁴⁾
Chrom ges.	mg/kg TM	90 ⁴⁾
Kupfer	mg/kg TM	90 ⁴⁾
Nickel	mg/kg TM	60 ¹²⁾
Quecksilber	mg/kg TM	0,70
Zink	mg/kg TM	450
KW-Index ⁶⁾	mg/kg TM	200
∑16PAK (EPA)	mg/kg TM	20
Verunreinigung		
FL ⁷⁾	cm ³ /kg	≤ 5
Rg+X ⁸⁾	M-%	≤ 1

3.3 ChemGran Verfahren

3.3.1 Prozessfenster und Anwendungsgebiete

Wie auch in weiterer Folge unter der Einzelbeschreibung der Ströme gezeigt wird, spielt die chemische Zusammensetzung der eingesetzten Schlacke eine große Rolle bei der zu erwartenden Produktqualität, welche durch Normen definiert ist. Bei den physikalischen Eigenschaften muss insbesondere der Einfluss der Viskosität hervorgehoben werden, welche unmittelbar von der Temperatur und der Zusammensetzung abhängt und für einen kontinuierlichen Schlackenfluss verantwortlich ist. Für eine optimale Prozessführung ist ein gleichmäßiger Massenstrom bei der Einbringung in den ChemGran Prozess zu gewährleisten.

Hochofenschlacke, die nach dem Stand der Technik über Nassverfahren, bzw. in der Versuchsphase über Trockenverfahren, zu Hüttensand granuliert wird, stellt auch für den ChemGran Prozess im ersten Entwicklungsschritt den gesichertsten Eingangsstoff unter den bekannten Prozessbedingungen und auf Basis der Laboversuche dar. In weiterer Folge sollten andere Schlackentypen auf deren Einsatzmöglichkeit verifiziert werden.

Schlacken wie LD- und EAF-Schlacken bedürfen wahrscheinlich einer Vorbehandlung, wie einer Schlackenreduktion, um geforderte Produktqualitäten zu erfüllen. Besonders die Mischung von Hochofenschlacke und LD-Schlacke könnte sich als sinnvoll erweisen, da bestimmte Mischungsverhältnisse sich prozesstechnisch, in Hinblick auf die Einstellung der Viskosität, positiv auswirken. Grundsätzlich ist der Einsatz von LD-Schlacke im ChemGran Verfahren nur möglich, wenn die gesetzlichen Grenzwerte für Schwermetalle eingehalten werden.

Im Versuch zu Abbildung 27 wurden verschiedene Mischungen von Hochofen- und LD-Schlacke betrachtet. Während die Hochofenschlacke links oben im Bild sehr fließfähig erscheint, besitzt die LD-Schlacke rechts unten im Bild eine hohe Viskosität. Für das Einbringen der Schlacke in den Reaktor ist jedoch eine niedrigviskose Schlacke mit guten Fließeigenschaften nötig. Aus den 4 untersuchten Mischungsverhältnissen erscheint die Variante mit 60 % HO zu 40 % LD am vorteilhaftesten, da sie trotz Beimengung eines hohen Anteils LD-Schlacke noch eine niedrige Viskosität aufweist. In der Literatur [46] scheint dieses Verhältnis ebenfalls als das günstigste im Hinblick auf die Viskosität und die Schmelztemperatur der Mischschlacke auf.

Da die LD-Schlacke in der Regel eine deutlich höhere Basizität aufweist als HO-Schlacke, kommt es bei der Vermischung zu einer exothermen Neutralisationsreaktion und die Basizität der Mischung wird herabgesetzt. Die Vermischung der Schlacke sollte in einem eigenen Pfannensystem vorgenommen werden. Dadurch ergibt sich auch die Möglichkeit, dass in der LD-Schlacke enthaltene Eisenpartikel sedimentiert und abgetrennt werden können. Die Entfernung dieser Partikel ist wichtig, da sie ein Risiko für Wasserstoffexplosionen darstellen (vgl. Arbeitspaket 2).



Abbildung 27: Schlackenmodell [MIT]

3.3.2 Verfahrensbeschreibung

Die Grundidee des ChemGran Verfahrens stellt die Siedewassergranulation flüssiger Schlacken mit verdünnter Schwefelsäure dar. Durch die Schwefelsäure kommt es zu Sulfatisierungsreaktionen. Dadurch soll in erster Linie ein aus zementtechnologischer Sicht verbessertes Produkt hergestellt werden können. Aus der geplanten Verfahrensführung ergeben sich allerdings nicht nur stoffliche, sondern auch energetische Vorteile gegenüber den bisher angewandten Verfahren. Hervorgehoben seien hier der Entfall des Trocknungsschrittes durch eine geeignete Prozessführung und die potentielle Verringerung der Mahlenergie durch die Herstellung eines präsen, feinkörnigem Produktes.

In Abbildung 28 ist ein Verfahrensfliessbild für den möglichen Ablauf des Granulationsprozesses in siedender Schwefelsäure dargestellt. Die Schlacke wird über ein geeignetes Dosiersystem in den Sulfatisierungsreaktor eingebracht. Dort wird auch Wasser mit Schwefelsäure (< 5 Ma.-% bezogen auf die Schlackenmenge) über einen Vorlagebehälter zugegeben. Aus dem Reaktor strömt das Abgas aus, welches, wenn notwendig, abgesaugt und einer geeigneten Abgasreinigung zugeführt wird.

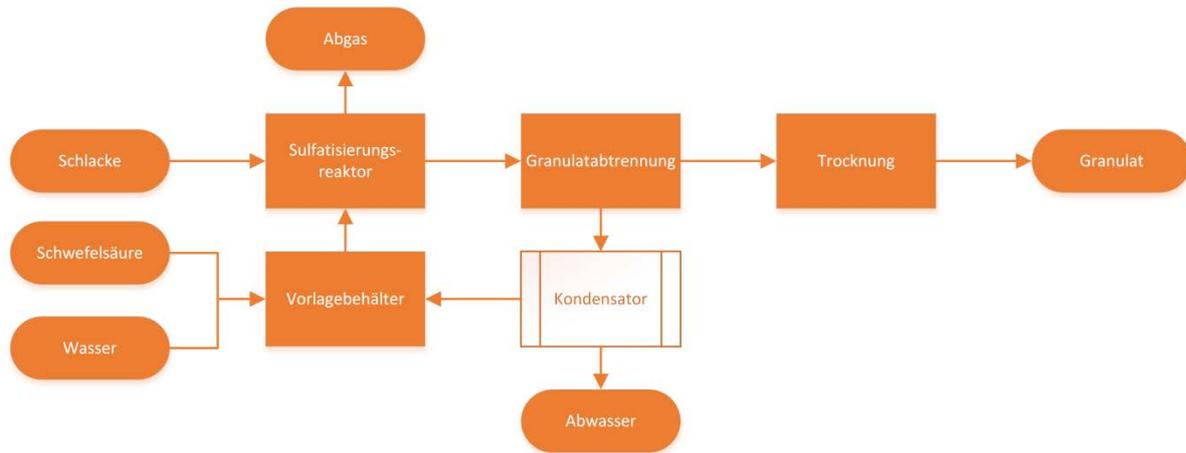


Abbildung 28: ChemGran Verfahren – Verfahrensfleißbild

Gleichzeitig wird das mit Schwefelsäure gemischte, feuchte Granulat abgezogen und in die Granulatabtrennung gefördert. Dort erfolgt die Fest/Flüssig-Trennung und Vortrocknung des Granulates. Die verdampfte Schwefelsäure wird über einen Kondensator abgeschieden und ebenso wie das Umlaufwasser, wieder dem Vorlagebehälter zugeführt. Das Granulat wird abschließend getrocknet und kann weiterverwendet werden.

Da die Erhärtung des Zements auf der Bildung von Hydratphasen beruht, ist eine vollständige Trocknung wichtig für die Erzielung der geforderten Produkteigenschaften. Vorhandenes Restwasser im Granulat würde die Bindefähigkeit und damit die Festigkeit des Zements herabsetzen. Das Finden eines geeigneten Verfahrens, welches eine ausreichende Trocknung bei möglichst geringem anlagentechnischem und finanziellem Aufwand ermöglicht, ist somit ein maßgeblicher Punkt für die Wirtschaftlichkeit und Durchführbarkeit des Projektes.

3.3.3 Detaillierte Beschreibung der einzelnen Anlagenteile

Sulfatisierungsreaktor

Den zentralen Teil der Anlage stellt der Reaktor dar, in welchen von oben flüssige Schlacke im kontinuierlichen Betrieb eingebracht wird, siehe Abbildung 29. Die Zuführung der siedend vorgelegten Schwefelsäure geschieht am Boden des Reaktorgefäßes. Dort befindet sich auch ein elektrisch angetriebener Rotationszerkleinerer, der zur Ausbildung der gewünschten Strömungsverhältnisse und zur ersten Zerkleinerung der Schlackepartikel dient. Über die Drehzahl des Rotationszerkleinerers lässt sich der gewünschte Durchfluss aufgrund der Sogwirkung einstellen.

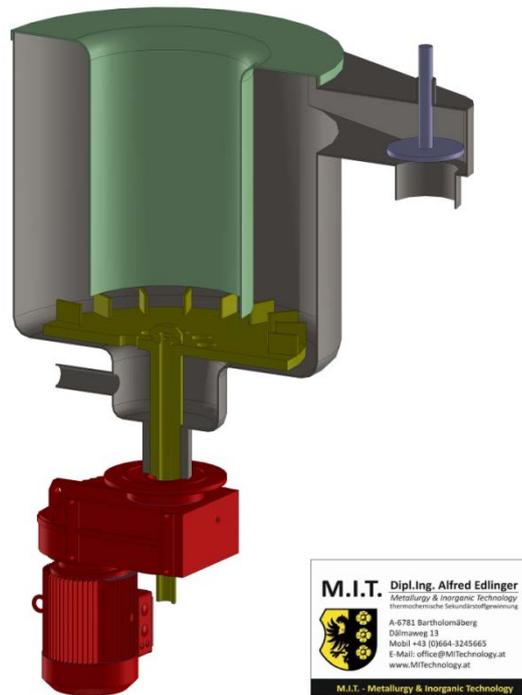


Abbildung 29: Reaktor zur Granulation [1]

Die flüssige Schlacke erstarrt beim Zusammentreffen mit der Schwefelsäure von außen her, wobei ein Teil dieser verdampft. In weiterer Folge kommt es im Reaktor durch die turbulente Strömung und die Blasenbildung der siedenden Schwefelsäure zu weiterem Eintrag mechanischer Kräfte und folglich zu einer weiteren Zerkleinerung der Schlackepartikel, was auch den Wärmeübergang begünstigt. Daneben kommt es zu chemischen Reaktionen an der Schlacke (Sulfatisierung). Die Sulfatisierungsreaktion bzw. die Anätzung von kalksilikatischen Schmelzen führt vor allem zu den Reaktionsprodukten kolloidale Kieselsäure, diversen Modifikationen von $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ wie Gips, Anhydrit und Halbhydrat. Abhängig vom Inhalt weiterer Schmelzehauptkomponenten wie MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 entstehen offenbar deren Sulfate, bzw. weitere Nebenprodukte wie Ettringit, Zeolithe etc. Alle diese Stoffgruppen besitzen zementtechnologisch interessante Eigenschaften. [Edlinger]

Nach der Sulfatisierungsreaktion erfolgt über die ausgebildete Strömung der Stofftransport vom Behälterboden zum Austrag hin. Dabei ist zu beachten, dass die Abkühlung so zu erfolgen hat, dass der Prozess im thermodynamischen Ungleichgewicht gefahren wird, um eine glasige Struktur des Schlackengranulats zu gewährleisten. Ebenso ist eine Zieltemperatur des ausgetragenen Granulats gegeben, die sich aus der für die Trocknung notwendigen Energie ergibt. Für die Strömungsbildung und den Partikelweg besteht noch Optimierungspotential. Entscheidend dafür ist die Verweilzeit im Reaktor, die sich über den Durchfluss und das Schlacke/Wasser/Säure-Verhältnis steuern lässt. Die notwendige Verweilzeit hängt allerdings wieder von der Korngrößenverteilung der Schlackepartikel ab.

Schlackenaufgabe und Messverfahren

Die Messung des Schlackendurchflusses und die Durchflussregelung mittels einer Verteilerrinne mit Stopfen sind notwendig, um einen gleichmäßigen Schlackestrom in den Reaktor zu gewährleisten. Ein optimales Verhältnis von Wasser/Säurelösung zu Schlacke ist entscheidend für die

Produktqualität. Dies kann mit einer händischen Schlackenaufgabe nicht erreicht werden. Ebenso bedeutend ist die Einstellung der Schwefelsäurekonzentration für die Sulfatisierungsreaktion, welche daher ebenfalls im Prozess gemessen und geregelt werden muss. Die Verhältnisse und Reaktionen der Schwefelsäure bedürfen noch einer näheren wissenschaftlichen Betrachtung. Es gilt auch in weiterer Folge die Genauigkeit der Dosierung abzuschätzen.

Die meisten Messverfahren sind für die Durchflussmessung von Schlacke aufgrund der hohen Temperaturen bzw. aufgrund des erforderlichen direkten Kontaktes zur Schlacke nicht möglich. Grundsätzlich stehen folgende Möglichkeiten zur Auswahl:

3.3.4 Anlagenkonzept

1. Durchflussmessung [47]

- *Wirkdruckverfahren*
Der Druck der flüssigen Schlacke müsste an zwei Stellen gemessen werden!
- *Schwebekörper-Durchflussmessung*
Dieses Verfahren wird in der Regel für Gase verwendet.
- *Turbinen-Durchflusszähler*
- *Verdrängungszähler*
Die Messeinheit nimmt jeweils ein definiertes Volumen auf und zählt anhand der Umdrehungen, wie oft dieses durch die Messeinheit geflossen ist. Dadurch ist auch eine Verfälschung der Strömungsgeschwindigkeit zu erwarten.

Jene Verfahren, die möglicherweise für die Schlackenmessung einsetzbar sind, sind im folgenden aufgeführt:

- *Ultraschall-Durchflussmessung*
Die konventionelle Methode erfordert, dass ein Piezokristall in Kontakt mit der Schlacke ist. Neue Lösungen, welche als „Clamp-on-Technologie“ bekannt sind, können jedoch auch außen auf das Rohr aufgesetzt werden. Hierbei sind Temperaturen von bis zu 400 °C auf der Außenseite möglich. Es ist noch abzuklären, ob diese Methode auch für noch höhere Einsatztemperaturen geeignet ist. [48]
- *Durchflussmessung über magnetische Induktion*
Für die Messung nach dem Prinzip des Induktionsgesetzes ist es erforderlich, dass eine Elektrode in Kontakt mit der Schlacke steht. Die nötige elektrische Leitfähigkeit muss mindestens 0,1 mS/m betragen.
Für eine berührungsfreie Messung nach dem Prinzip der Lorentzkraft [49] [50] ist eine elektrische Leitfähigkeit von mindestens 1 S/m notwendig. Für die Zukunft erwarten die Autoren eine Erweiterung des Messbereiches auf bis zu 10^{-3} S/m in industriellen Anwendungen bzw. 10^{-6} S/m unter Laborbedingungen. Das Verfahren wird bereits für Metallschmelzen angewandt, bei Schlacke ist beim derzeitigen Stand der Technik die elektrische Leitfähigkeit nicht ausreichend, vgl. Abbildung 30.

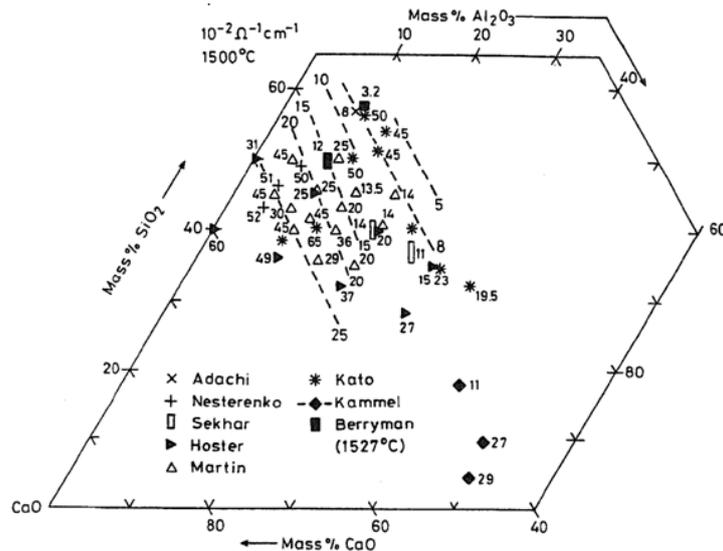


Abbildung 30: Spezifische elektrische Leitfähigkeit [$10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$] einer $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ Schmelze bei 1500°C [29]

- **Füllstandsradar** [51]
Das Füllstandsradar findet seine Anwendung in der offenen Schlackenrinne (In der Literatur wurde dies kombiniert mit der Messung des Roheisenfüllstands im Hochofen mithilfe der elektromotorischen Kraft). Auf diese Weise kann der Füllstand in der Rinne gemessen werden, jedoch nicht die Fließgeschwindigkeit.
- **Schlackentelemeter VI-Messtechnik**
Die Veröffentlichung [52] beschreibt eine Möglichkeit zur Temperaturmessung im Stahlwerk, ohne die Pfannenbeheizung unterbrechen zu müssen. Früher waren Temperaturmessungen mithilfe der Strahlung sehr ungenau, da ϵ (\rightarrow Planck'sches Strahlungsgesetz) nicht genau bestimmbar ist. Durch die Messung der Strahlung bei zwei verschiedenen Wellenlängen wird ϵ eliminiert. Die gemessenen Wellenlängen müssen jedoch nahe genug beieinanderliegen, sodass $\epsilon = f(\lambda)$ sich nicht signifikant ändert. Die Aufnahme erfolgt mit zwei monochromatischen Kameras. Zur Kalibration wird ein Wolfram-Glühfaden in einer Halogenlampe verwendet. Aufgrund der rauen Umgebungsbedingungen im Stahlwerk müssen sich die Kameras in einer vollständigen Einhausung mit einer Kühlung befinden. Bei Änderungen der Messposition oder Wartungsarbeiten an der Anlage sollten die Geräte jedoch einfach abzubauen sein.
Es ist abzuklären, ob das Schlackentelemeter für die Durchflussmessung einsetzbar ist.

2. Granulat-Abtrennung und Trocknung

Allgemein:

Bei der Auswahl eines geeigneten Verfahrens für die Abtrennung und Trocknung des Granulats ist vor allem die hohe Temperatur der Schlackepartikel (478°C , laut Energiebilanz) zu beachten. Eventuell ist dadurch auch eine (teilweise) Trocknung mithilfe der Restwärme im Produkt möglich. Durch die mechanische Belastung während der Abtrennung und Entwässerung könnte eine weitere Zerkleinerung des Granulats eintreten, welche bis zu einem gewissen Grad erwünscht ist, da so eine separate Mahlung des getrockneten Gutes eingespart werden kann.

Weitere kritische Punkte bei der Auswahl des Verfahrens sind die mögliche Durchsatzleistung, die Kosten der Anlage, der Platzbedarf, die laufenden Energiekosten im Betrieb, die Wartungsfreundlichkeit, sowie die Anlagenverfügbarkeit. Die Geschwindigkeit der Abtrennung ist ein kritischer Faktor für das ChemGran Verfahren.

- **Siebband, Siebbandpresse:**
Siebbandpressen zeichnen sich durch niedrigere Kosten, aber einer geringeren Durchsatzleistung als Zentrifugen aus. Auf dem Siebband erfolgt die Entwässerung mithilfe der Schwerkraft, bei der Siebbandpresse werden zwei Bänder gegeneinander gedrückt und über Presswalzen geführt. Die Siebe (Bänder) bestehen aus Kunststoff und müssen nach dem Abwurf kontinuierlich gereinigt werden. Zu beachten ist die begrenzte Säure- und Temperaturbeständigkeit der Siebe sowie der Wasserverbrauch zur Reinigung. [53]
- **Filterpresse:**
Filterpressen arbeiten diskontinuierlich. Einen Nachteil stellen die hohen Totzeiten bei Substanzen, die sich gut entwässern lassen, dar. Eventuell können Probleme mit Verstopfung bzw. ein hoher Aufwand zur Reinigung auftreten. [54]
Filtertücher aus Polyester sind für Temperaturen bis zu 150°C geeignet, weisen jedoch eine schlechte Säurebeständigkeit auf. Aus Polypropylen bestehende Filtertücher zeigen eine gute Säurebeständigkeit, sie sind aber nur bis 95°C einsetzbar [55]
- **Dekanterzentrifuge:**
Dekanterzentrifugen kommen grundsätzlich als Entwässerungsaggregat für die Schlacke in Frage, da säure- und verschleißbeständige Werkstoffe eingesetzt werden. [56][57]
Die hohen Kosten in der Anschaffung und im Betrieb (elektische Energie) sowie der hohe Platzbedarf könnten von Nachteil sein. Da das Schlackengranulat stark abrasiv wirkt, müssten verschleißbeständige Werkstoffe wie beispielsweise Wolframcarbid eingesetzt werden. Um festzustellen, wie stark der Verschleiß im dauerhaften Betrieb ist, sind weitere Tests notwendig. Der Einsatz teurer Werkstoffe oder ein verschleißbedingt häufiges Wechseln von Teilen könnte die Wirtschaftlichkeit des Projekts infrage stellen. Weiter ist noch zu klären, wie verhindert werden kann, dass das Wasser-Granulat-Gemisch bei einer Unterbrechung des Betriebes (Not-Aus, Stromausfall,...) in der Dekanertrommel zementiert, wodurch die Anlage ausfallen würde.
- **Zentrifuge:**
Zentrifugen weisen in der Regel höhere Drehzahlen als Dekanterzentrifugen auf. Auch in diesem Fall müssen die Kosten sowie der erforderliche Platzbedarf noch ermittelt werden. [58]
- **Hydrozyklon:**
Zyklone sind ebenfalls mögliche Entwässerungsaggregate, da sie aus säure- und verschleißbeständigen Werkstoffen gefertigt werden können. Ein Vorteil des Hydrozyklons ist die einfache Bauweise ohne bewegliche Teile. Auch hier müssen die Kosten für Anschaffung und Betrieb sowie der Platzbedarf genau betrachtet werden. [59]
- **Sprühtrocknung:**
Dieses Verfahren ist ebenfalls mit hohen Kosten und einem hohen Platzbedarf verbunden. Üblicherweise hat das Trocknungsgut Raumtemperatur und wird im Heißluftstrom bei bis zu 220°C getrocknet. Mit Schlackengranulat bei hohen Temperaturen als Einsatzstoff ist es fraglich, ob der Feuchtegehalt für eine Trocknung überhaupt ausreichend ist, ob es zur Verstopfung der Düse kommen kann und eine ausreichende Trocknung in der kurzen Kontaktzeit überhaupt möglich ist. [60] [61]

3. Umlaufwasser-Förderung

Bei der derzeitigen Versuchsanlage ist keine Pumpe erforderlich, das Wasser wird durch die Sogwirkung des Rührers angesaugt. Wird in Zukunft z.B. ein Hydrozyklon zur Granulatabtrennung verwendet, wird für diesen eine Pumpe benötigt.

4. Bestimmung der Schwefelsäurekonzentration

Im folgenden sind zwei Möglichkeiten zur Bestimmung der Schwefelsäurekonzentration im Umlaufwasser aufgeführt. Grundsätzlich ist dies noch eine unbekannte Einflussgröße für das ChemGran Verfahren. Weiter ist festzustellen, wie genau dieser Parameter bestimmt werden muss.

- Messung der Schallgeschwindigkeit (und Temperatur):**
 Hersteller: SensoTech (LiquiSonic), Anton Paar
 Laut Herstellerangaben können die Messgeräte aus korrosionsbeständigen Werkstoffen gefertigt werden. Eine Messung ist bei Temperaturen bis 200 °C bei einer Genauigkeit bis zu $\pm 0,03$ Ma.-% möglich.
 Derzeit erfolgt die Anwendung jedoch nur im Messbereich von 80-100 Ma.-%. Es ist noch zu ermitteln, ob das Verfahren auch bei geringen Konzentrationen einsetzbar ist.
- Messung der Dichte mit der Biegeschwingmethode:**
 Hersteller: Anton Paar
 Eine Messung ist bei Temperaturen bis 125 °C möglich. Feststoffanteile verfälschen das Messergebnis, daher müsste eine Feststoffabtrennung (z.B. Filter) vor der Messzelle eingebaut werden. Das Verfahren erreicht eine hohe Genauigkeit von 10^{-4} g/cm³ sowie eine Wiederholbarkeit von 10^{-5} g/cm³. Im Vergleich mit der Dichtetabelle für Schwefelsäure [62] könnte dieses Verfahren für die Bestimmung der Schwefelsäurekonzentration infrage kommen.

3.3.5 Verfahrensfließbild

In folgender Abbildung 31 und Anhang 1 werden die ersten Überlegungen zu einem möglichen Verfahrensfließbild inklusive auftretender Ströme in Tabelle 22 dargestellt.

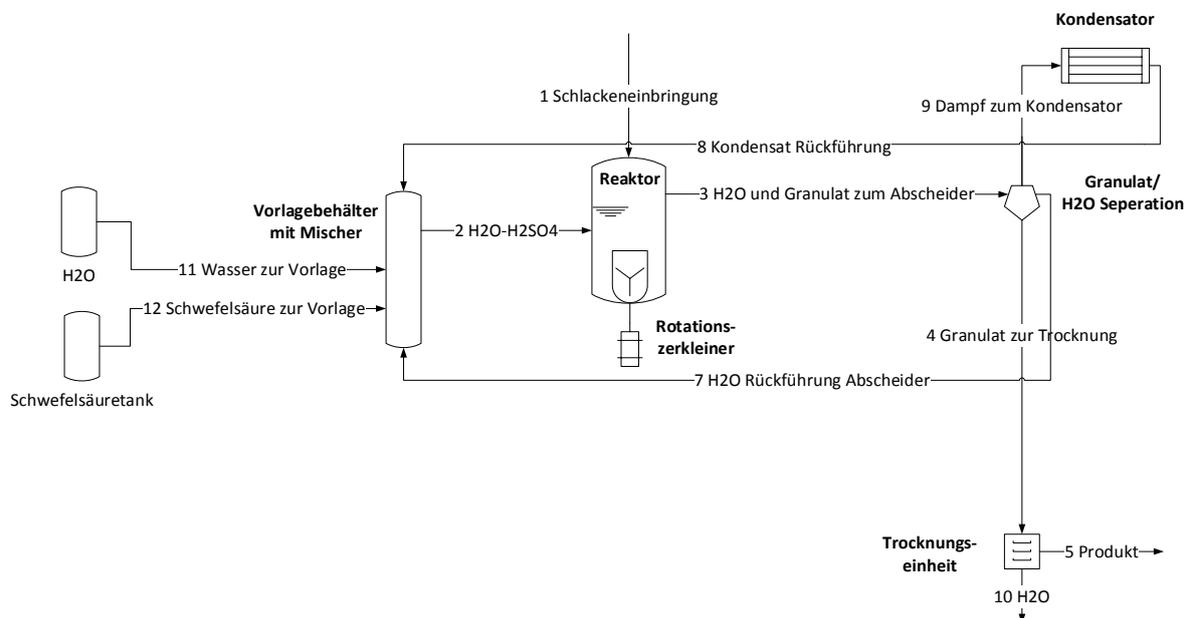


Abbildung 31: ChemGran Verfahren Anlagenkonzept – Verfahrensfließbild

Tabelle 22: Verfahrensströme ChemGran Verfahren

Bezeichnung Ströme	Messgrößen	Eigenschaften	Stellgrößen
1 Schlackeeinbringung	Temperatur, Massenfluss	Temperatur, Viskosität, Dichte, chem. Zusammensetzung	Massenfluss, eventuell „Mischungsverhältnis“ und damit chem. Zusammensetzung und Viskosität
2 H₂O/H₂SO₄	Temperatur, pH-Wert(Anteil H ₂ SO ₄), Durchfluss	Temperatur, Zusammensetzung, Durchfluss	Temperatur, pH-Wert(Anteil H ₂ SO ₄), Durchfluss
3 H₂O und Granulat zum Abscheider	Temperatur, pH-Wert, Durchfluss	Feststoffanteil, Korngrößenverteilung Feststoff, Chemie Feststoff, Chemie H ₂ O/H ₂ SO ₄ , Temperatur fl., Anteil Dampf	Schlacke/H ₂ O Ratio, Schlacke/H ₂ SO ₄ Ratio mittels Ströme 4 und 3 Temperatur Feststoff über Schlacke/H ₂ O Ratio und Verweilzeit über Durchfluss
4 Granulat zur Trocknung	Massenfluss, Dichte, Temperatur	Chemie Feststoff(z.B. Glasgehalt), Wassergehalt, Art der Wasseranbindung(Porenwasser) Korngrößenverteilung Feststoff	Temperatur über Verweilzeit im Reaktor/Seperator, diese wiederum über Brüdenwasseranfall am Kondensator, siehe Energiebilanz
5 Produkt	Korngrößenverteilung, chemische Analyse, Glasgehalt, Zementtechnologische Eigenschaften, spez. Oberfläche, Dichte	Dichte, spez. Oberfläche, Korngrößenverteilung, Glasgehalt, chem. Zusammensetzung,	Verweilzeit im Reaktor, Strömungsdesign(Scherkräfte), pH-Wert Strom 3
6 Abgas	Volumenstrom	Chem. Zusammensetzung, Volumenstrom	
7 H₂O Rückführung aus Seperator	pH-Wert, Dichte, Temperatur	Feststoffgehalt, Temperatur, Zusammensetzung	Aufwand Trenneinheit übt Einfluss auf Feststoffgehalt aus.
8 Kondensat Rückführung	pH-Wert, Durchfluss	pH-Wert, chem. Zusammensetzung	
9 Dampf zum Kondensator			
10 H₂O aus Trocknung			
11 H₂O zur Vorlage			
12 H₂SO₄ zur Vorlage			

3.3.6 Einzelbetrachtung der Stoff- und Energieströme

1) Schlackeneinbringung

Die Eigenschaften der in den Prozess eingebrachten Schlacken üben wesentlichen Einfluss auf die Produktseite aus. Genauer betrachtet muss hier betrachtet werden, wie weit eine konstante eingangsseitige Qualität gewährleistet werden kann, gerade im Hinblick auf die chemische Zusammensetzung. Ebenfalls zu untersuchen ist, wie eine etwaige Mischung verschiedener Schlacketypen (HO, LD) den Prozess beeinflussen könnte. Jedenfalls sind produktseitige, zu erfüllende Eigenschaften, gerade was die chemische Analyse anbelangt, in starkem Maße mit den eingangsseitigen Spezifikationen verknüpft. Probleme könnte hier auch ein ungewollter Eintrag von Restmetall in den Reaktor bringen, Stichwort Knallgas/Verpuffungsreaktionen.

Bei der Einbringung der Schlacke ist auf geeignete Messungen und Steuerungen zu achten, mit denen sich der Massenfluss registrieren und steuern lässt. Erfahrungsgemäß stellt der Umgang mit flüssigen Schlacken ein nicht zu unterschätzendes Problem dar. Bereits kleine Verunreinigungen oder Wärmebrücken können zu einem Erstarren führen und das System versagen lassen. Mittels Gasbrennern an neuralgischen Stellen könnte hier das Erstarren der Schlacke verhindert werden.

Ebenfalls zu beachten ist eine definierte Viskositätsgrenze der eingesetzten Schlacken, innerhalb derer der Prozess beständig und sicher gefahren werden kann.

Zur energetischen Bilanzierung trägt die Eingangstemperatur der flüssigen Schlacke einen entscheidend bei. Ausgehend von produktionsbedingt relativ konstanten Schlacketemperaturen, kommt es hier nur durch etwaige Vermischungsvorgänge zu signifikanten Abweichungen und damit zur Beeinflussung der Energiebilanz.

Der Massenfluss der flüssigen Schlacke in den Reaktor stellt ebenfalls eine bedeutende Einflussgröße dar, da in Verbindung mit den Massenflüssen von Wasser und Schwefelsäure hier Einstellungen bezüglich Verweilzeit, Wärmeübergang, Strömungsdesign und Chemismus festgelegt werden und ein optimaler Betriebspunkt, sowohl aus energetischer, als auch aus produkttechnischer Sicht gefunden werden muss.

Während das Wasser/Säure/Schlacke Verhältnis Auswirkungen auf die Verweilzeit und die damit verbundene Wärmeübertragung, sowie die Ausgestaltung der dispersen Strömung hat, wird das Säure zu Schlacke Verhältnis vermutlich Einfluss auf den Chemismus an der Schlacke haben (Sulfatisierung, Anätzung, Verdrängung der Kieselsäure).

Versuche am ChemGran Reaktor, sowie die geplante Simulation werden Aufschluss geben, welches Wasser zu Schlacke Verhältnis notwendig ist, um den Teilchentransport von der Aufgabe bis zur Separation sicher zu stellen, bzw. welche Verweilzeit sich aus der gewünschten Granulattemperatur ergibt, was wiederum einen definierten Wasserdurchsatz erfordert.

2) $H_2O-H_2SO_4$ zum ChemGran Reaktor

Strom 2 beschreibt den Zulauf an Schwefelsäure aus dem Vorlagebehälter, in dem sich die Ströme 7, 10, 11 und 12 vereinigen und zum ChemGran Reaktor strömen. Die chemische Zusammensetzung variiert mit dem Anteil an Schwefelsäure, der sich einstellen lässt. Hier ist die

optimale Schwefelsäurekonzentration zu finden, welche zum gewünschten Produkt führen sollte. Die Durchflussmenge ergibt sich aus der geforderten Verweilzeit, bei welcher die Zieltemperatur für die Trocknung erreicht werden kann. Bzw. auch aus der erforderlichen Menge an Schwefelsäure, die für den Granulattransport notwendig sein wird.

3) H₂O und Granulat zum Abscheider

Strom 3 besteht aus den drei Phasen siedendes, flüssiges Wasser, bzw. Schwefelsäure, die im Reaktor nicht aufreagiert ist, dampfförmiges Wasser mit eventuellem Anteil an H₂SO₄, sowie dem Produktgranulat und führt zur Separationseinheit. Die Produkttemperatur soll dabei, wie oben schon beschrieben, so hoch liegen, dass eine vollständige Trocknung auf den gewünschten Wassergehalt nach der Separation ohne zusätzlichen Energiebedarf durchführbar ist.

4) Granulat zur Trocknung

Aus energetischer Sicht optimal wäre eine Granulattemperatur, die hoch genug liegt, um eine Trocknung des Produktes sicher zu stellen und damit den in konventionellen Nassgranulationsverfahren notwendigen Schritt der Trocknung durch externe Energiezufuhr zu ersetzen, was zur Wirtschaftlichkeit des ChemGran Verfahrens beitragen würde.

Ebenfalls von großer Bedeutung ist die Korngrößenverteilung des Granulats. Neben den möglichst turbulenten Strömungsverhältnissen in der siedenden Schwefelsäure, spielen hier auch die der Trocknung vorangehende Separationsstufe und der damit einhergehende Eintrag von mechanischen Kräften eine Rolle. Vorversuche deuten hier auf ein sehr poröses Produkt hin, was zu Einsparungen bei der sonst notwendigen Mahlarbeit führen könnte.

Strom 5 bezeichnet den wertstoffseitigen Austritt aus der Separationseinheit. Die Auslegung dieser hat daher Einfluss auf den Wassergehalt des Granulats.

5) Produkt

Zweck des ChemGran Verfahrens ist, aus flüssiger Schlacke ein im Hinblick auf die zementtechnologischen Eigenschaften optimiertes Produkt herzustellen, welches in der Zementindustrie Anwendung findet und Vorteile gegenüber konventionell hergestellten Hüttensanden aufweist. Erste Vorversuche lassen dies realistisch erscheinen und deuten auf eine stark erhöhte Frühfestigkeit im Vergleich zu Hüttensanden aus Kaltwassergranulation hin.

Produktseitig wünschenswerte Eigenschaften in diesem Zusammenhang sind ein definierter Wassergehalt, eine optimale Korngrößenverteilung und eine chemische Zusammensetzung, die verbesserte zementtechnologische Eigenschaften des Produktes ermöglicht.

Diese Produkteigenschaften ergeben sich wiederum aus den im diesem Kapitel detailliert dargestellten Eingangs- und Zwischenstufenströmen.

6) Abgas

Die genaue Zusammensetzung des Abgases wird von der Prozessführung abhängen. Kritisch zu betrachtende Bestandteile werden jedenfalls Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid sein. Eine

etwaig notwendige Abgasbehandlung könnte eventuell in einer bereits bestehenden Anlage mit durchgeführt werden.

7) H₂O Rückführung aus Abscheider

Strom 7 führt die abgetrennte Schwefelsäure/Wasser aus dem Separator (fest/flüssig) zurück zum Vorlagebehälter. Ein Teil der Schwefelsäure aus der Vorlage reagiert im Laufe des Verfahrens mit der Schlacke auf und so ist anzunehmen, dass sich hier eine geringere Schwefelsäurekonzentration finden wird. Grundsätzlich wird die Schwefelsäure im Kreis gefahren, der verdampfte Teil, wie zuvor schon beschrieben, über den Kondensator zurück zum Vorlagebehälter, der flüssige Anteil über den Separator. Hier auftretende Verluste, bzw. jener Anteil an Schwefelsäure, der über das Produkt ausgetragen wird, sind zu ersetzen. Durch eine Rückführung aus dem Abscheider könnte es zu einer Erhöhung des Feststoffgehaltes besonders im Bereich kleinster Korngrößen kommen. Hier wird eine Einrichtung zur Abschlammung des Kreislaufwassers notwendig werden.

8) Kondensatrückführung

Strom 8 führt das im Brüdenkondensator anfallende Kondensat aus Wasser und Schwefelsäure zurück zum Vorlagebehälter. Es wird versucht, möglichst verlustarm, die Schwefelsäure, bzw. das Wasser im Kreis zu fahren.

Ein möglicher Ansatz für die Prozesssteuerung über den Durchfluss dieser Rückführung sieht folgendermaßen aus: Die benötigte Energie, um das Granulat auf die erforderliche Restfeuchte zu trocknen wird mit 475,2 [kJ/kg] festgesetzt. Daraus erhält man die Temperatur, mit welcher das Granulat zur Trocknung aufgegeben werden muss. Über die angestellte Energie- und Massenbilanz lässt sich so die Menge an verdampfter Schwefelsäure pro kg flüssiger Schlacke berechnen. Bei bekannter Aufgabemenge müsste also eine bestimmte Menge Kondensat anfallen, um sicher zu stellen, dass das Produkt genug Restwärme für die Trocknung besitzt. Fällt also mehr Kondensat an, als für dieses energetische Gleichgewicht berechnet, so hat die Steuerung den Zufluss an Schwefelsäure zu erhöhen, also die Drehzahl des Desintegrators, um die Verweilzeit zu verkürzen und somit den Wärmeübergang zu verringern. Fällt hingegen zu wenig Kondensat an, so ist die Verweilzeit zu erhöhen und somit die Zuflussrate zu verringern. [63]

9) Dampf zum Kondensator

Strom 9 führt die dampfförmige Phase vom Fest/Flüssig Abscheider zum Kondensator. Die anfallende Menge an Dampf hängt von den folgenden zwei Faktoren ab: Strom 4 und damit in erster Linie von der aufgegebenen Menge an flüssiger Schlacke, sowie deren Temperatur. Und weiter von der Verweilzeit der Schlacke im siedenden Umlaufwasser und dem damit einhergehenden Energietransport, um die Verdampfungsenthalpie zu überwinden. Wie oben bereits beschrieben, hängt die Verweilzeit wiederum von der aufgegebenen Menge an Schwefelsäure, Strom 3, sowie dem Strömungs- und Apparatedesign ab.

10) H₂O aus Trocknung

Strom 10 bezeichnet das Wasser, das im Zuge der Trocknung verdampft wird. Es ist über Strom 11 in den Vorlagebehälter zu ersetzen.

11) H_2O zur Vorlage

12) Schwefelsäure zur Vorlage

Die Ströme 11 und 12 ersetzen das im Laufe des Verfahrens verbrauchte Wasser, bzw. die Schwefelsäure und führen zum Vorlagebehälter, in welchem es zur Vermischung mit dem Umlaufwasser (der umlaufenden, schwefeligen Säure) kommt.

In den folgenden Punkten werden die bisherigen Überlegungen, Berechnungen und Messungen zum ChemGran Verfahren diskutiert.

3.3.7 Qualität des Hüttensandes

Diese ist bislang nur aus viel versprechenden Vorversuchen abzuschätzen, stellt aber den zentralen Punkt jeglicher weiterer Studien und Überlegungen dar. Es ist daher dringend notwendig, im nächsten Projektschritt eine Versuchsanlage zu realisieren und damit genügend Schlacke zu granulieren, welche dann auf ihre zementtechnologischen Eigenschaften und etwaige Grenzwerte lt. EN 15167-1 untersucht werden kann. Dies hat in unabhängigen Prüfinstituten zu geschehen. Sollte sich ein signifikanter Qualitätsunterschied zu Hüttensanden bewahrheiten, so muss die Vermarktbarkeit dieses Hüttensandes aus Granulation mit siedender Schwefelsäure geprüft werden. Aus den daraus gewonnenen Erkenntnissen lassen sich Schlussfolgerungen zur Wirtschaftlichkeit ziehen, woraus auf Möglichkeiten und Grenzen der weiteren Verfahrensentwicklung geschlossen werden kann.

Idealerweise würde eine in höherem Ausmaß durchführbare Klinkersubstituierung zu deutlichen Energie- und Treibhausgaseinsparungen und eine höhere Qualität, z.B. in Hinblick auf die Frühfestigkeit zu höheren Deckungsbeiträgen führen.

3.3.8 Trocknung

Einen weiteren Vorteil zur herkömmlichen Nassgranulation stellt die prozessimmanente Trocknung des Granulats und die damit verbundene Einsparung von Energie und Kosten dar. Dafür müsste das Granulat allerdings mit einer definierten Temperatur aus dem Prozess abgeführt werden. Erste Berechnungen dazu wurden angestellt, die Verifizierung muss allerdings wieder an der Versuchsanlage, bzw. über eine Simulation geschehen. Energie- und Massenflüsse lassen sich im Vorfeld abschätzen, die Kinetik des Wärmeüberganges und die damit einhergehende benötigte Verweilzeit ist jedoch nicht ohne Versuche und numerische Simulation zugänglich.

3.3.9 Abwärmenutzung

Wie unter Trocknung bereits beschrieben, wird ein Teil der thermischen Energie der flüssigen Schlacke dafür verwertet. Ein weiterer Teil könnte über einen Kondensator zurückgewonnen werden. Dabei werden allerdings keine Temperaturen höher 100°C erreicht, eine sinnvolle Nutzung könnte daher eventuell ein Anschluss an eine Fernwärme bieten. Jedenfalls spielen die Aspekte Qualität und Trocknung eine viel entscheidendere Pflichtrolle, eine etwaige Abwärmenutzung wäre ein zusätzlicher Vorteil gegenüber dem Stand der Technik.

3.3.10 Wasserbedarf

Die Kreislaufführung des Prozesswassers, der Schwefelsäure, führt zu einem deutlich verminderten Wasserverbrauch im Vergleich zur Nassgranulation. Hier sind allerdings ebenfalls weitere Untersuchungen an der Versuchsanlage notwendig, in wie weit das Wasser tatsächlich im Kreis gefahren werden kann, welche Austauschraten notwendig sind und wie eine etwaige Abwasserbehandlung/Kreislaufwasserbehandlung auszusehen hat, um den Prozess am Laufen zu halten.

3.3.11 Sicherheit, Aufwand

Ein großes Themengebiet stellt die Frage nach dem Verhalten der Schwefelsäure dar und welche Mehrkosten durch das Benötigen säurebeständiger Materialien im Anlagenbau zu erwarten sind. In der Versuchsanlage soll ebenfalls geklärt werden, welche Schwefelsäurekonzentration mit welcher Produktqualität korreliert. Eventuell höhere Kosten daraus sind jedenfalls für die Wirtschaftlichkeitsprüfung mit den zu erwartenden Mehreinnahmen aus verbesserter Produktqualität zu vergleichen. Zum jetzigen Zeitpunkt kann noch keine Prognose darüber abgegeben werden.

Sicherheitstechnische Überlegungen sind in jedem Fall notwendig, da bei diesem Hochtemperaturprozess explosionsfähige Bedingungen bis dato nicht ausgeschlossen werden können.

3.4 Massen- und Energiebilanzen

Zum besseren Verständnis des ChemGran Prozesses wurde eine erste Massen- und Energiebilanz im Sinne einer Blackbox-Betrachtung aufgestellt, siehe Abbildung 32 und Anhang 2.

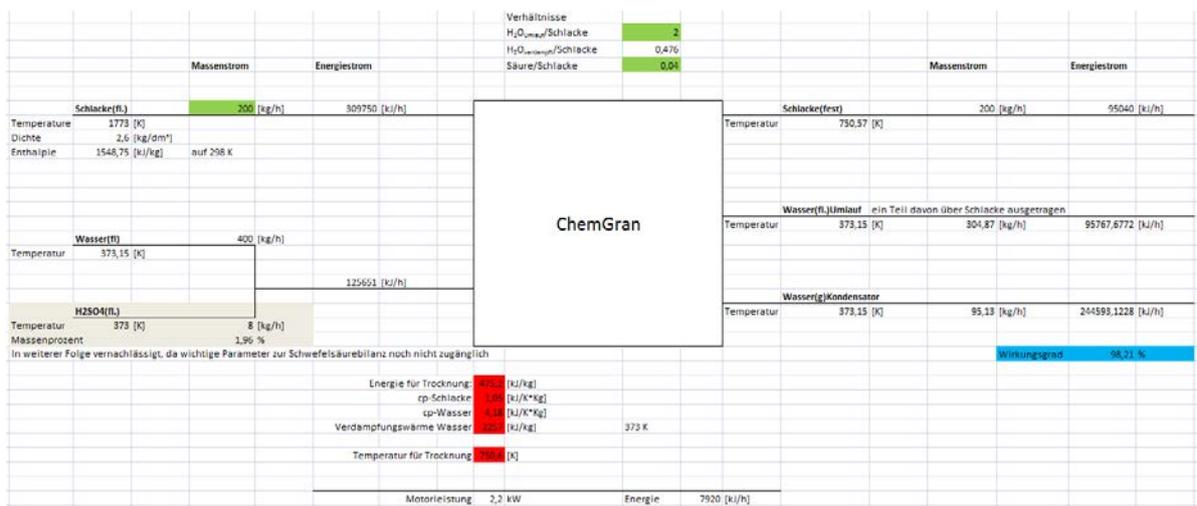


Abbildung 32: Massen- und Energiebilanz der ChemGran Versuchsanlage in Dornbirn

Die eintretenden Ströme sind dabei die flüssige Schlacke, das siedend vorgelegte Wasser, sowie die Schwefelsäure. Da der Schwefelsäureanteil mengenmäßig sehr klein ist, wurde sie zwar bei den eintretenden Strömen angeführt, jedoch bei der austrittseitigen Betrachtung vorerst vernachlässigt. Es lässt sich zu diesem Zeitpunkt noch nicht klar sagen, welche Anteile der Schwefelsäure austrittseitig in der granulierten Schlacke als Reaktionsprodukte vorliegen, bzw. welche Anteile im

Umlaufwasser verbleiben oder in die Dampfphase übergeführt werden. Zur Klärung dieser Fragen können in der weiteren Projektvertiefung chemische Analysen des Produktes und des Umlaufwassers und der Bau eines weiteren Versuchsreaktors mit folgender numerischer Simulation beitragen.

Die hier angestellte Massen- und Energiebilanz beschreibt eine reine Siedewassergranulation.

Der eintretende Massenstrom an flüssiger Schlacke entspricht dabei dem austretenden Massenstrom an granulierter Schlacke.

Der eintretende Massenstrom an siedendem Wasser entspricht dem austretenden Massenstrom an siedendem Wasser zuzüglich dem austretenden Massenstrom an verdampftem Wasser.

Um diese gewisse Wassermenge zu verdampfen, ist eine bestimmte Menge an Energie notwendig. Diese Energie geht von der flüssigen Schlacke auf das Wasser über und bewirkt dabei die Verdampfung.

Nachdem eines der zentralen Anliegen einer optimalen Anlagenauslegung die Produkteigentrocknung ist, wurde als Startpunkt für die folgenden Überlegungen und Berechnungen die benötigte Trocknungsenergie von 475,2 kJ/kg gewählt. Davon ausgehend, dass die Schlacke bei der Abkühlung 1,05 kJ pro Kelvin und kg verliert, bzw. diese Energie zur Verdampfung des Wassers bereit steht, welche wiederum 2257 kJ pro kg benötigt, lässt sich eine Zieltemperatur der granulierten Schlacke errechnen, bei der die Trocknung des Materials selbstständig erfolgen würde. Die weiteren notwendigen Daten zur Berechnung wurden der HSC-Datenbank entnommen. [63]

Diese Zieltemperatur liegt folglich bei 750 Kelvin. Unter der Annahme, diese Austragstemperatur zu erreichen, ergibt sich der Massenstrom an verdampftem Wasser und so das Verhältnis von verdampftem Wasser zu eingesetzter Schlacke, welches bei ca. 0,475 liegt. Korngrößenverteilungen und Verweilzeiten bleiben vorerst außen vor, da diese ohne weitere Experimente und Simulationen nicht zugänglich sind

Die in der Energiebilanz auftretenden Energieströme beziehen sich jeweils auf 298 K. Der angegebene Wirkungsgrad dient nur zur Überprüfung der Richtigkeit der Rechnung und ergibt so 100 Prozent, wenn die elektrische Energie des Motorantriebes vernachlässigt wird.

Aus diesen Überlegungen lassen sich in weiterer Folge Zielvorgaben für die Verfahrensführung und das Reaktordesign ableiten, damit eine Produkttemperatur von 750 Kelvin erreicht werden kann.

Weitere Untersuchungen zu Verweilzeiten, Wärmeübergang, Korngrößenverteilungen, Strömungsverhältnissen, aber auch zu den ablaufenden chemischen Reaktionen sind hier notwendig, um zu sehen, ob diese Austragstemperatur auch in der Praxis erreicht werden kann.

4 Arbeitspaket 2

Auf Basis der ersten Massen- und Energiebilanz kann von einer grundsätzlichen Machbarkeit und unter gegebenen Bedingungen von einem positiven Verfahrensverlauf ausgegangen werden. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen können die weiteren Schritte für die Umsetzung eines Prototyps mit geeigneten Partnern gesetzt werden. Erste Kontakte zu entsprechenden Firmen wurden bereits aufgenommen, um das Projekt voranzutreiben. Arbeitspaket 2

Das Arbeitspaket 2 beschäftigt sich mit sicherheitsrelevanten Fragestellungen und mit möglichen Emissionen und Immissionen des ChemGran Verfahrens.

4.1 Wasserdampfexplosion

Zu einer physikalischen Explosion kann es kommen, wenn eine heiße Flüssigkeit (zum Beispiel Schmelze, aber auch Öl) mit einer kalten Flüssigkeit (zum Beispiel dem Kühlmittel Wasser) in Kontakt tritt und sich grob vermischt (Grobfragmente). Es bildet sich ein Dampffilm an der Grenzfläche zwischen heißem und kaltem Medium, der eine schnelle Wärmeübertragung verhindert. Bricht nun der Dampffilm zum Beispiel aufgrund eines Druckimpulses zusammen, kommt es zu einem extremen Wärmefluss und einer feinen Zerteilung (Feinfragmentation) der heißen Schmelze. Die feine Zerteilung bedingt eine große Oberfläche mit erhöhter Dampfbildung und Druckaufbau, vergleiche Abbildung 33. [64]

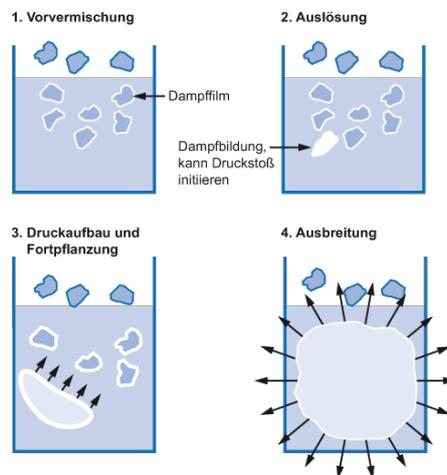


Abbildung 33: Ablauf einer physikalischen Explosion [64]

Eine weitere Voraussetzung für eine physikalische Explosion (wegen der spontanen heftigen Verdampfung auch Dampfexplosion genannt) ist eine Grobvermischung beider Medien miteinander. Es kommt dabei zu einer schnellen Wärmeübertragung von Schmelze zum Kühlmittel mit Druckaufbau. Die Beschreibung des Ablaufs einer physikalischen Explosion lässt sich in drei Modellierungen einteilen [65]

1. Einschlussreaktion (Entrapment reaction)
2. Inkohärente Interaktion (instationäre (transiente) Detonation)
3. Kohärente Interaktion (quasi-stationäre Detonation)

Bei der erstgenannten Reaktion handelt es sich um Vorgänge, bei denen geringe Mengen an Wasser in heißer Schmelze eingeschlossen werden. Es kommt zunächst zur Überhitzung des entstehenden eingeschlossenen Wasserdampfes. Durch Aufbruch des Einschlusses kommt es zur Grobvermischung und aufgrund der schnellen Wärmeübertragungs- und hydrodynamischen Vorgänge zum Aufbau einer Druckwelle. [65]

Mögliche Kontaktarten zwischen Schmelze und Wasser sind in der folgenden Abbildung 34 dargestellt. [65]

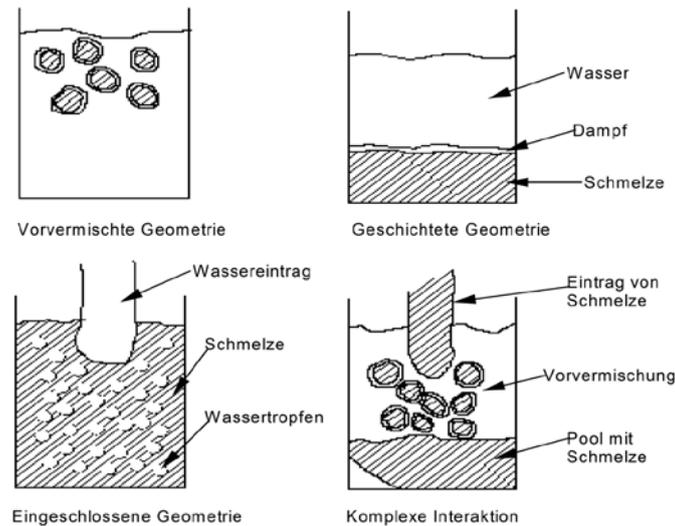


Abbildung 34: Schematische Darstellung der verschiedenen Kontaktarten zwischen Schmelze und Wasser [65]

Zu den Bedingungen, die eine solche Explosion auslösen („Auslösebedingungen“), gibt es mehrere Theorien bzw. Modelle. Eine vollständige Klärung dieser Bedingungen, wie sie beim Eintritt eines Ereignisses konkret vorgelegen haben, ist aufgrund der Vielzahl an möglichen Einflussparametern nicht zu erwarten. [65]

Die entscheidenden Parameter für solche Auslösungen sind: [65]

- die Temperaturdifferenz,
- das Massenverhältnis zwischen der kalten und heißen Phase sowie
- die Tropfengröße der eindringenden oder der eingeschlossenen Flüssigkeit.

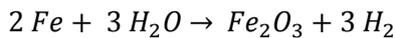
Weitere Einflüsse sind: [65]

- Geometrie (Form des Versuchsgefäßes und der Kontaktfläche),
- Stoffwerte der kalten und heißen Phase (Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dichte, spez. Wärmekapazität etc.),
- Fremdzusätze und
- Störungen (z. B. Stoßwellen).

Die oben genannten Bedingungen und Voraussetzungen für eine Dampfexplosion gilt es bei der Planung und weiteren Entwicklung des ChemGran Verfahren zu beachten und in die Planung mit einzubeziehen.

4.2 Wasserstoffexplosion

Bereits im Patent [66] vom 27.2.1979 ist die Gefahr von Wasserstoff- und Wasserdampfexplosionen, insbesondere bei der Granulation von LD-Schlacke beschrieben. Aufgrund der schlechteren Viskositätseigenschaften der Konverterschlacke könnte infolge der Abkühlung Wasser von Schlacke eingeschlossen werden, was zu einer Wasserdampfexplosion führen könnte. Weiters finden sich in der LD-Schlacke kleine, fein verteilte Eisenpartikel, welche im Blasprozess entstehen und nach der folgenden Gleichung unter Bildung von gasförmigem Wasserstoff explosiv reagieren können:



Um die Gefahr von Wasserstoff- und Wasserdampfexplosionen zu minimieren, sind zwei Lösungen aufgeführt. Für eine Verbesserung der Viskosität kann die LD-Schlacke mit Hochofenschlacke vermischt werden. Diese Möglichkeit wurde auch bereits für das vorliegende Projekt in Betracht gezogen. Als ideales Mischverhältnis ist in der Literatur 40 % Konverterschlacke zu 60 % Hochofenschlacke angegeben. Dies wird auch durch Untersuchungen im Vorfeld des Projekts bestätigt. Die metallischen Eisenpartikel können lt. Literatur durch Einblasen eines sauerstoffhaltigen Gases in die Schlacke oxidiert werden, um die Gefahr einer Wasserstoffexplosion zu verringern. [66]

Da sich infolge einer schlechten Trennung von Schlacke und Roheisen auch in der Hochofenschlacke metallisches Eisen finden kann, sind auf jeden Fall weitere sicherheitstechnische Überlegungen notwendig. Eine Möglichkeit besteht darin, Roheisen in der Schlackenrinne mit Hilfe von Induktionsschleifen zu detektieren und in ein Notschlackebeet abzuleiten

4.3 Emissions- & Immissionsbelastung

Eine mögliche Emissionsquelle sind die Dämpfe der Schwefelsäure. Der Siedepunkt reiner Schwefelsäure liegt bei 279°C, bei geringen Konzentrationen nähert sich der Siedepunkt jedoch 100°C an, wie in Abbildung 35 gezeigt. Schwefelsäure besitzt bei einer Konzentration von 98% einen azeotropen Punkt, welcher unter Atmosphärendruck bei 338°C liegt. Aus Abbildung 36 wird ersichtlich, dass die Säurekonzentration in der Flüssigkeit und im Dampf an diesem Punkt gleich hoch sind. Verdampft jedoch ein Wasser-Schwefelsäuregemisch mit geringer Konzentration, so enthält der Dampf nur eine sehr geringe Menge an Säure. Wird der entstandene Schwefelsäuredampf weiter erhitzt, zersetzt sich die Säure in SO₃ und Wasser. Bei Temperaturen über 400°C zerfällt SO₃ in SO₂ und Sauerstoff. Diese Reaktionen könnten zu Emissionen von SO₃ und SO₂ im Prozess führen. Aufgrund der geringen Schwefelsäurekonzentrationen und da nur ein kleiner Teil der Flüssigkeit im Sulfatisierungsreaktor verdampft, sind aber nur geringe Emissionen zu erwarten. [67-69]

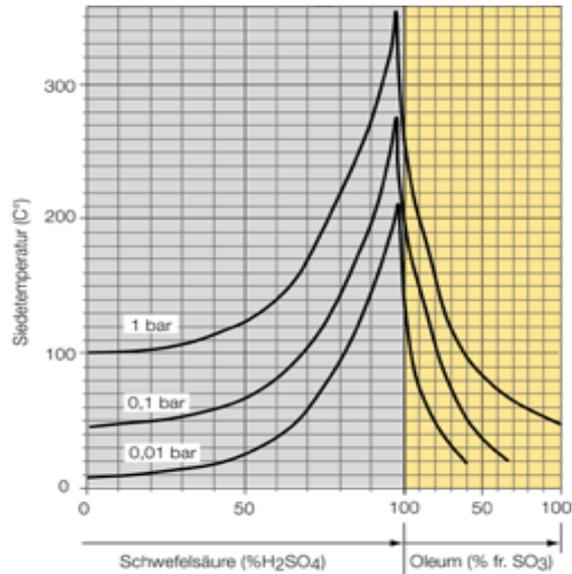


Abbildung 35: Siedelinien für Schwefelsäure und Oleum (rauchende Schwefelsäure) [69]

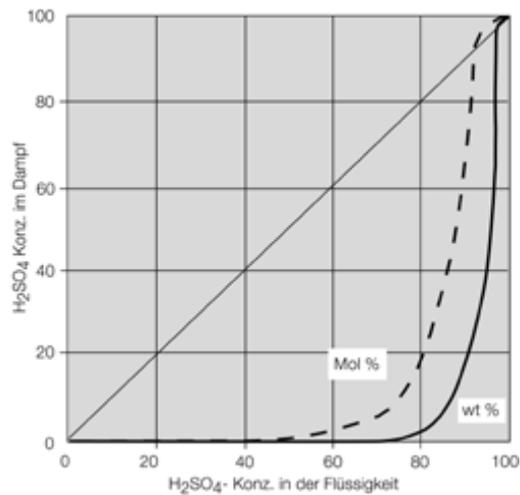
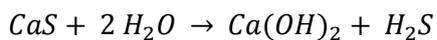
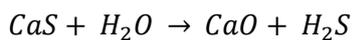


Abbildung 36: Gleichgewichtsdiagramm für die Verdampfung von Schwefelsäure [69]

Eine weitere Quelle für Emissionen könnte die Reaktion des Schwefels in der Schlacke, welcher meist als CaS gebunden ist, mit Wasser darstellen. Die dabei entstehenden Emissionen von Schwefelwasserstoff sind bereits aus der konventionellen Nassgranulation von Hochofenschlacke bekannt. [70]



Eine mögliche Abhilfemaßnahme ist in [71] beschrieben. Hier wird das Wasser für die Granulation im Kreislauf geführt, sodass die entstandenen Gase im Wasser gelöst werden können. Durch im Wasser vorhandenes Ca kann der Schwefel erneut abgebunden werden und CaS lagert sich am Granulat an.

Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen für H_2S und SO_2

Die maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK-Werte) geben den höchsten Gehalt eines Schadstoffs in der Luft an, bei dem keine Gesundheitsschädigung für Arbeitnehmerinnen und Arbeitnehmer zu erwarten ist. Tabelle 23 gibt die MAK-Werte für Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid an. [72]

Tabelle 23: Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen für H₂S und SO₂ [72]

Schadstoff	MAK-Werte		
H ₂ S	5 ml/m ³	7,1 mg/m ³	5 ppm
SO ₂	1 ml/m ³	2,5 mg/m ³	1 ppm

Immissionswerte für Schwefeldioxid

Für Schwefeldioxid sind Grenzwerte im Immissionsschutzgesetz festgelegt. In den folgenden Tabellen werden die Immissionswerte, Tabelle 24, Alarmwerte, Tabelle 25, und Grenz- & Zielwerte, Tabelle 26, zusammengefasst. [73]

Tabelle 24: Immissionswerte von SO₂ zum Schutz der Gesundheit [73]

Schadstoff	Konzentration	Mittelungszeit
SO ₂	120 µg/m ³	Tagesmittelwert
SO ₂	200 µg/m ³	Halbstundenmittelwert; bis zu drei Halbstundenmittelwerte pro Tag, jedoch maximal 48 Halbstundenmittelwerte im Kalenderjahr bis zu 350 µg/m ³ gelten nicht als Überschreitung

Tabelle 25: Alarmwerte von SO₂ zum Schutz der menschlichen Gesundheit [73]

Schadstoff	Konzentration	Mittelungszeit
SO ₂	500 µg/m ³	gleitender Dreistundenmittelwert

Tabelle 26: Grenz- und Zielwerte von SO₂ zum Schutz von Ökosystemen und der Vegetation [73]

Schadstoff	Konzentration	Mittelungszeit	Art
SO ₂	20 µg/m ³	Jahresmittelwert und Wintermittelwert	Grenzwert
SO ₂	50 µg/m ³	Tagesmittelwert	Zielwert

Zur Berechnung der Mittelwerte [74]

- Eine Überschreitung eines Immissionsgrenzwerts eines bestimmten Luftschadstoffes liegt unter Berücksichtigung der festgelegten Überschreitungsmöglichkeiten und Toleranzmargen dann vor, wenn bei einem Immissionsgrenzwert auch nur ein Messwert oder ein errechneter Wert numerisch größer als der Immissionsgrenzwert ist. Ein Messwert ist dann größer als der Immissionsgrenzwert, wenn die letzte Stelle des Immissionsgrenzwerts um die Ziffer „1“ überschritten wird; sind die Messwerte um eine Stelle genauer angegeben, ist der Immissionsgrenzwert überschritten, wenn diese Stelle größer/gleich der Ziffer „5“ ist.
- Die Konzentrationswerte für gasförmige Luftschadstoffe sind auf 20 °C und 1 013 hPa zu beziehen.
- Die Berechnung der zur Beurteilung erforderlichen Mittelwerte hat gemäß folgender Tabelle zu erfolgen:

Tabelle 27: Mindestanzahl der Halbstundenmittelwerte [74]

Kennwert	Mindestanzahl der HMW
Dreistundenmittelwert (MW3)	4
Achtstundenmittelwert (MW8)	12
Tagesmittelwert (TMW)	40
Wintermittelwert	75% in jeder Hälfte der Beurteilungsperiode
Jahresmittelwert (JMW)	75% sowohl im Sommer als auch im Winter
Perzentile oder Summenhäufigkeitswerte	75% in jeder Hälfte der Beurteilungsperiode

Staub

Überlegungen zur Staubproblematik sind im ChemGran Verfahren als vorerst nebensächlich zu betrachten, da es sich ja um ein Nassverfahren handelt. Etwaige Staubemissionen dürften erst nach der Wasser/Granulat-Abscheidung auftreten und sind dann, je nach gewähltem Abscheidungsverfahren natürlich minimal zu halten. Dies dürfte keine entscheidende Herausforderung darstellen, da es im Umgang mit Schüttgütern genug technische Erfahrung und Lösungen gibt.

4.4 Korrosion

Korrosion – Kritische Stellen:

Sowohl im Vorlagebehälter, als auch im Reaktor, bei der Granulatabtrennung und im Kondensator liegt ein Gemisch aus Wasser und Schwefelsäure bei 100°C vor. Bei der Werkstoffauswahl muss daher die Säurebeständigkeit unter diesen Bedingungen gegeben sein. Der Verschleiß könnte infolge von Erosion durch das Granulat im Reaktor und in der Granulatabtrennung verstärkt werden. Im Kondensator wird der erzeugte Dampf verflüssigt. Schon bei sehr geringen Schwefelsäurekonzentrationen existiert ein großer Bereich, in welchem Wasser als Dampf, jedoch die Schwefelsäure bereits flüssig vorliegt, siehe Abbildung 37. Die ersten Tropfen der kondensierten Schwefelsäure weisen dann eine viel höhere Konzentration auf als das im Prozess verwendete Gemisch. Wenn die konzentrierte Schwefelsäure sich an einer bestimmten Stelle im Kondensator sammelt, kann es lokal zu starker Korrosion kommen, auch dann, wenn der verwendete Werkstoff gegen die ursprünglich im Prozess vorliegenden Säurekonzentrationen beständig ist. [75]

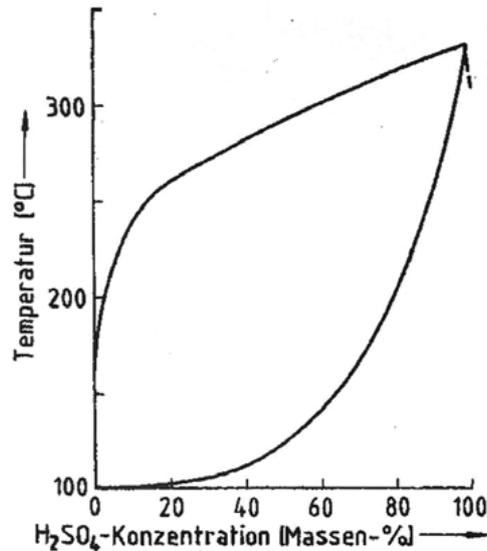


Abbildung 37: Korrosionsbeständigkeit Schwefelsäure [75]

In der folgenden Abbildung 38 wird auf die chemische Beständigkeit nichtrostender Stähle eingegangen. Sie bildet ein wichtiges Kriterium für die weitere Werkstoffauswahl. [76]

Die Korrosionsbeständigkeit der nichtrostenden Stähle wird im Allgemeinen wie folgt beurteilt:

- 0 = beständig (siehe aber L)
- 1 = geringer Angriff, in gewissen Fällen verwendbar
- 2 = kaum beständig, praktisch nicht verwendbar
- 3 = unbeständig
- L = Gefahr der Lochkorrosion, auch in der Beständigkeitsstufe 0

Lochfraß ist eine spezielle Korrosionsart in chlorionenhaltigen Elektrolyten. Die Gefahr zur Lochfraßbildung hängt von mehreren Faktoren ab.

Die Lochfraßneigung nimmt zu mit

- steigender Konzentration der Chlorionen
- steigender Temperatur
- steigendem elektrochemischen Potential des Stahles in dem betreffenden Elektrolyten.

Die Lochfraßneigung wird abgeschwächt durch

- Zugaben von Molybdän (Steigende Gehalte an Molybdän im Stahl verringern die Lochfraßgefahr. Gemeint sind Mo-Gehalte über 2% bis etwa 5%).
- höhere Gehalte an Chrom. Je höher der Chromgehalt ist (> 20%), desto wirkungsvoller ist bereits eine geringe Menge an Molybdän zur Lochfraßbehinderung.
- Absenkung des elektrochemischen Potentials in dem betreffenden Elektrolyten, z. B. durch kathodischen Schutz.

Die Zahlen bzw. Buchstaben bedeuten:

- 0 = einen Verlust von unter 0,1 g/m² x h = unter 0,11 mm Dicke/Jahr
- 1 = einen Verlust von 0,1–1,0 g/m² x h = 0,11 – 1,1 mm Dicke/Jahr
- 2 = einen Verlust von 1,0-10,0 g/m² x h = 1,1-11,0 mm Dicke/Jahr
- 3 = einen Verlust von mehr als 10,0 g/m² x h = mehr als 11,0 mm Dicke/Jahr

Abbildung 38: Chemische Beständigkeit nichtrostender Stähle [76]

Übersichtstabelle

Werkstoff-Nr.	Kurzbenennung	vergleichbare AISI-Type (annähernd)
4000	X 7 Cr 3	403,410 ¹⁾
4002	X7 Cr Al 13	405
4005	X12 CrS 13	—
4006	X10 Cr 13	403,410 ¹⁾
4016	X8 Cr 17	430
4021	X20 Cr 13	420 ¹⁾
4024	X15 Cr 13	—
4034	X40 Cr 13	420 ¹⁾
4057	X22 CrNi 17	431
4104	X12 CrMoS 17	—
4112	X90 CrMoV 18	440B
4113	X6 CrMo 17	434
4116	X45 CrMoV 15	—
4117	X38 CrMoV 15	—
4120	X20 CrMo 13	—
4122	X35 CrMo 17	—
4125	X105 CrMo 17	440C
4301	X5 CrNi 18 9	304
4303	X5 CrNi 1911	305
4305	X12 CrNiS 18 8	303
4306	X2 CrNJ 18 9	304 L
4310	X12 CrNi 17 7	301
4311	X2 CrNiN 1810	304 LN

Werkstoff-Nr.	Kurzbenennung	vergleichbare AISI-Type (annähernd)
4401	X5 CrNiMo 18 10	316
4404	X2 CrNiMo 18 10	316 L
4406	X2 CrNiMoN 18 12	316 LN
4429	X2 CrNiMoN 18 13	316 LN
4435	X2 CrNiMo 18 12	316 L
4436	X5 CrNiMo 18 12	316
4438	X2 CrNiMo 18 16	317 L
4439	X3 CrNiMoN 17 13 5	—
4460	X8 CrNiMo 27 5	329
4465	X2 CrNiMoN 25 25	—
4505	X5 NiCrMoCuNb 20 18	—
4510	X8 CrTi 17	430 Ti
4511	X8 CrNb 17	430 Cb
4512	X5 CrTi 12	—
4521	X1 CrMoTi 18 2	—
4522	X1 CrMoNb 18 2	—
4541	X10 CrNiTi 18 9	321
4542	X4 CrNiCuNb 17 4	—
4550	X10 CrNiNb 18 9	347
4568	X7 CrNiAl 17 7	—
4571	X10 CrNiMoTi 18 10	316 Ti
4580	X10 CrNiMoNb 18 10	316 Cb

¹⁾ Bei Bedarf in AISI 403, 410 bzw. AISI 420 empfehlen wir Rückfrage, da diesen Typen jeweils mehrere Stähle entsprechen.

Die folgende Tabelle gibt die Korrosionsbeständigkeit gegenüber Schwefelsäure der oben genannten Werkstoffe wieder. [76]

Tabelle 28

Angriffsmittel	Konzentration	Temperatur °C	4000	4016	4113	4301	4521	4401	4438*
			4002	4057	4542	4303	4522	4404	4439*
			4005	4112	4568	4306		4406	4465 •
			4006	4120		4310		4429	4505 +
			4021	4122		4311		4435	
			4024	4305		4541		4436	
			4034	4510		4550		4460	
			4104	4511				4571	
			4116					4580	
			4117						
			4125						
			4512						

Schwefelsäure 1) H ₂ SO ₄	1%	20°	3	3	2	1	0	0	
		70°	3	3	2	1	2	0	
		kochend	3	3	3	1	—	1	0 +
2,5%	20°	70°	3	3	3	1	—	0	
		kochend	3	3	3	2	—	2	0 +
		70°	3	3	3	1	—	0	
5%	20°	70°	3	3	3	1	—	0	
		kochend	3	3	3	3	—	2	0 +
		70°	3	3	3	1	—	1	0 +
7,5%	20°	70°	3	3	3	3	—	2	1 +
		kochend	3	3	3	1	—	0	
		70°	3	3	3	1	—	1	0 •
10%	20°	70°	3	3	3	2	—	2	1 +
		kochend	3	3	3	2	—	1	0 +
		70°	3	3	3	2	—	2	1 +
20%	20°	70°	3	3	3	3	—	2	1 +
		kochend	3	3	3	3	—	3	1 +
		70°	3	3	3	1	—	1	0 + •
40%	20°	70°	3	3	3	2	—	2	1 + •
		kochend	3	3	3	3	—	3	1 +
		70°	3	3	3	1	—	1	0 +
60%	20°	70°	3	3	3	2	—	2	1 +
		kochend	3	3	3	3	—	3	2 +
		70°	3	3	3	3	—	2	0 +
80%	20°	70°	3	3	3	3	—	3	1 +
		kochend	3	3	3	3	—	3	—
		70°	3	3	3	1	—	1	0 +
98% = konzentriert	20°	70°	3	3	3	3	—	2	1 +
		kochend	3	3	3	3	—	3	—
		70°	—	0	0	0	—	0	0
= konzentriert	150°	kochend	2	2	2	2	—	2	1 + •
		70°	3	3	3	2	—	2	—
		kochend	3	3	3	3	—	3	—

Laut der oben angegebenen Beständigkeitstabelle kommt für 5 %-ige siedende Schwefelsäurelösung nur der Stahl mit der Werkstoffnummer 4505 bedingt in Frage. Die Kurzbezeichnung lautet X5NiCrMoCuNb 20-18. Die Ermittlung des Preises für diesen Stahl gestaltet sich schwierig, da es sich um keine im Stahlhandel gängige Stahlsorte handelt.

Wichtig für die Preiskalkulation bei Edelstahl sind die Legierungszuschläge. Sie geben an, welcher Betrag aufgrund der enthaltenen Legierungselemente auf den Grundpreis aufgeschlagen werden muss und werden aufgrund der schwankenden Rohstoffpreise an der Börse jeden Monat neu bestimmt. [77]

Die Legierungszuschläge für den Stahl 4505 sind im Vergleich mit einem gängigen Edelstahl (X5CrNi 18-10, Werkstoff Nr. 4301) im folgenden Diagramm dargestellt. In der Tabelle für die verschiedenen Bearbeitungsstufen wird deutlich, dass der Legierungszuschlag des ausgewählten schwefelsäurebeständigen Stahls jeweils ca. doppelt so hoch ist wie für den gängigen Cr-Ni-Edelstahl. Beide Stähle enthalten gleich viel Cr (18%), der Werkstoff 4505 weist jedoch einen doppelt so hohen Nickelgehalt von 20 % sowie Mo, Cu und Nb auf.

Der Legierungszuschlag des gewählten Stahls liegt für Blankstahl mit Stand 1.11.2015 bei 2410 €/t. Wie aus Abbildung 39 ersichtlich ist, lag der Legierungszuschlag in der ersten Jahreshälfte 2015 sogar bei ca. 3500 €/t. Daraus wird deutlich, dass sowohl der Gehalt an Legierungselementen als auch der aktuelle Rohstoffpreis einen großen Einfluss auf den Preis für Edelstähle haben. [78]

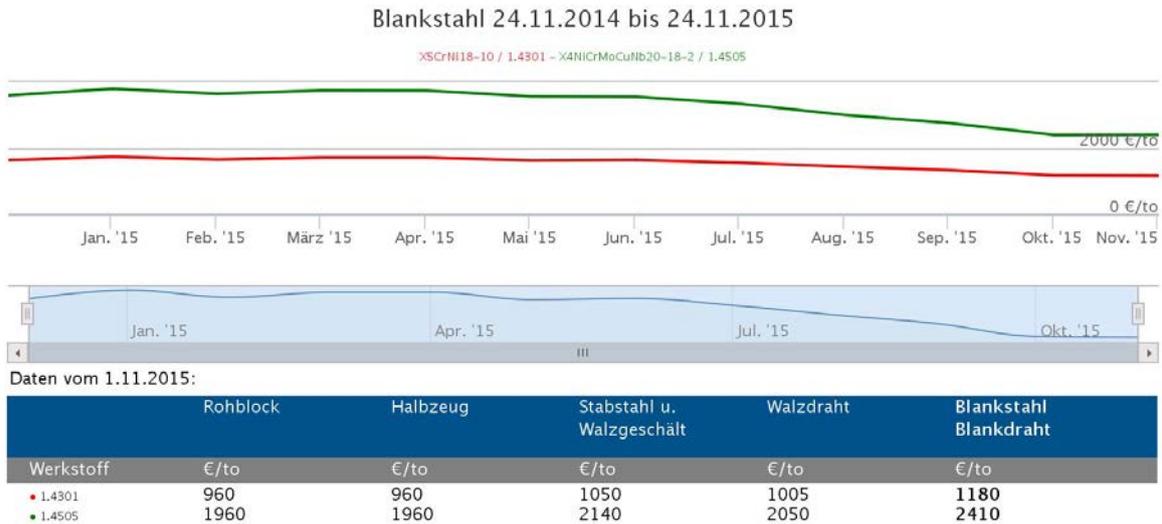


Abbildung 39: Vergleich der Legierungszuschläge zweier Edelstähle

In der folgenden Tabelle 29 sind einige weitere Edelstähle angegeben, welche für einen Einsatz in 5 %-iger siedender Schwefelsäurelösung geeignet sind.

Tabelle 29: Korrosionsbeständige Edelstähle bei 5 % H₂SO₄, 100°C:

Werkstoff Nr.	Kurzbezeichnung	Legierungszuschlag *	Anbieter
4505	X5NiCrMoCuNb 20-18	2410	Riba Edelstahl
4465	X1CrNiMoN 25-25-2	2635	Thyssen Krupp Nirosta
4539	X1NiCrMoCu 25-20-5	2900	Thyssen Krupp Nirosta
4565	X2CrNiMnMoN 25-18-6-5	2205	Thyssen Krupp Nirosta

***Legierungszuschlag für Blankstahl in €/t vom 1.11.2015 lt. netzwerk-stahl.de**

Im Vergleich zu den oben genannten Edelstählen gestaltet sich der Preis von Baustählen völlig anders. Der Grundpreis für warmgewalztes Stahlband aus S235 beträgt 750 €/t, dazu kommen für unlegierte Baustähle Aufpreise von 10-60 €/t. [79]

Der Preis der korrosionsbeständigen Stähle könnte großen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit des Projektes ausüben. Bei der Verarbeitung dieser Stähle ist zu beachten, dass sie in der Regel eine schlechte Zerspanbarkeit besitzen. Die Schweißbarkeit ist gut, es müssen jedoch bestimmte Anforderungen wie ein annähernd artgleicher Schweißzusatz sowie eine geringere Schweißgeschwindigkeit bzw. begrenzte Schweißenergie aufgrund der niedrigen Wärmeleitfähigkeit des Werkstoffs beachtet werden.

Schlackenbeet. Ob es Limitierungen für die Anwendung des Verfahrens im industriellen Maßstab gibt, wird sich erst bei zukünftigen Untersuchungen herausstellen.

5.2 Simulationskonzept

Um die Vorgänge des ChemGran Verfahrens besser zu verstehen bzw. die Grundlagen für die Weiterentwicklung und ein ScaleUp zu schaffen ist, eine numerische Modellierung und Simulation angedacht worden. Dafür wurden die notwendigen Arbeitsschritte wie folgt gegliedert.

Abbildung der Zweiphasenströmung:

- Implementierung eines „Moving Reference Frames“ in den InterCompressibleFOAM Solver
- Erstellen der Geometrie und des Rechnetzes
- Modellevaluierung anhand der Form der freien Oberfläche

Beschreibung der Phasenübergänge (Sieden/Kavitation):

- Implementierung der Phasenübergänge des Wassers in den Solver
- Modellevaluierung anhand von Kavitationsblasen

Implementierung einer lagrangian Partikelphase:

- Implementierung der lagrangian Partikelphase in den Solver
- Modellevaluierung anhand von Kalttests (z.B.: Sand oder Glaskugeln)

Ein geeigneter Versuchsaufbau um die auftretenden Phänomene und die mathematischen Modelle zu vergleichen wird in Abbildung 41 und Abbildung 42 dargestellt. Ziel des Versuches wäre es, die Schlacke beim Eintritt und bei der Mischung im ChemGran Reaktor zu beobachten um die Phänomene besser verstehen zu können und das mathematische Modell zu validieren.

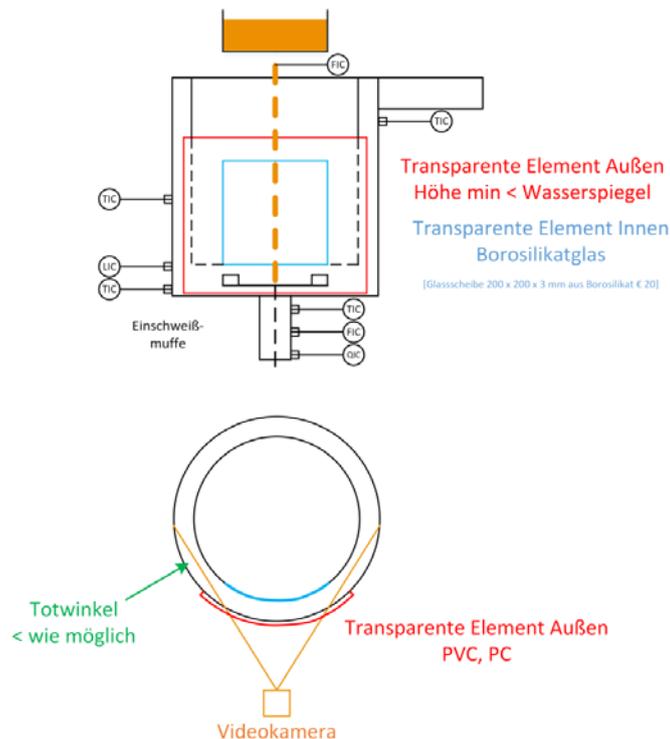


Abbildung 41: Möglicher Versuchsaufbau ChemGran Reaktor



Abbildung 42: Möglicher 3D-Versuchsaufbau ChemGran Reaktor [Dörler]

6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die stoffliche Verwertung von Schlacken in der Zementindustrie als Zementzuschlagstoff ist aufgrund folgender Punkte sinnvoll:

- Ressourcenschonung
- Einsparung von fossilen Energieträgern
- Einsparung von Deponievolumen
- Verringerung des Flächenverbrauchs und der Flächenversiegelung
- CO₂-Einsparungen

In den ersten Schritten zielt das ChemGran Verfahren auf kalkaluminatsilikatische Schlacken, wie zum Beispiel die Hochofenschlacke, da es damit bereits Erfahrungen aufgrund der durchgeführten Vorversuche gibt, beziehungsweise die notwendigen Abkühlraten für ein glasiges Granulationsprodukt und die chemische Zusammensetzung durch eine geeignete Prozessführung am Hochofen gegeben sind und ein bereits existierender Absatzmarkt für nassgranulierte Hochofenschlacke (Hüttensand) als Zementzuschlagstoff besteht.

Aktuell wird bereits Hochofenschlacke bzw. dessen Produkt, der nassgranulierte Hüttensand in die Zementindustrie abgesetzt. Die Qualität bzw. die hydraulische Reaktivität von Hüttensand ist von folgenden Punkten abhängig: [33]

- chemische Zusammensetzung
- Entstehungstemperatur
- Granulationsmethode
- Glasgehalt
- Art und Menge des Erregerstoffes
- Kornfeinheit

Daraus ergeben sich in Tabelle 30 typische Eigenschaften hüttensandhaltiger Zemente bzw. damit hergestellte Betone. [82]

Tabelle 30: Typische Eigenschaften hüttensandhaltiger Zemente bzw. damit hergestellte Betone [82]

±	Eigenschaft	Anmerkung
+	Deutlich geringerer Bedarf an Primärenergie und natürlicher Rohstoffe sowie wesentlich geringere CO ₂ -Emissionen bei der Herstellung	Sehr vorteilhaft hinsichtlich der Ressourcenschonung und der Minderung von CO ₂ -Emissionen (Klinkersubstitution)
+	Helle Farbe	Positiv bei Sicht- und Farbbeton; Blaufärbung nur temporär
+	Kein Chrombeitrag zum Zement	2 ppm-Limit gem. europäischer Chrom(VI)-Direktive erfordert mehr oder weniger hohen Zusatz von Chromatreduzierern bzw. geeignete Vorbehandlung
+	Längere Verarbeitbarkeit	Vorteilhaft insbesondere bei hohen Umgebungstemperaturen oder längeren Transportwegen
+	Geringe Blutneigung	Üblicherweise feiner gemahlen als

	Portlandzement gleicher Festigkeitsklasse
+ Hohes Nacherhärtungspotential bei gleicher 28-Tage-Festigkeit	Bietet Festigkeitsreserven
+ Erhöhter Widerstand gegen chemischen Angriff, z.B. kalklösende Kohlensäure oder biogene Schwefelsäure	Großer Vorteil des bei konstanter Gesamtporosität geringeren Kapillarporenanteils für viele Anwendungen
+ Hoher Widerstand gegen sulfathaltige Wässer und Böden (Treibreaktionen)	HS-Eigenschaft bei Hüttensandgehalten ≥ 66 Ma.-%
+ Hoher Widerstand gegen Alkali-Kieselsäure-Reaktion (Rissbildung)	Alkaligehalte des Hüttensands tragen nicht zur AKR bei; abhängig vom Hüttensandgehalt
+ Geringere Hydratationswärmeentwicklung	NW-Eigenschaft ($H_i < 270$ J/g) leichter erreichbar als mit Portlandzement
+ Hoher Chloriddiffusionswiderstand und Höheres Chloridbindungsvermögen	Vorteilhaft für den Schutz der Bewehrung, gerade auch bei Betonkonstruktionen am und im Meerwasser
+ Höherer Elektrolytwiderstand	Vorteilhaft für den Schutz der Bewehrung
+ Höhere Relation Biegezugfestigkeit/Druckfestigkeit	Typisches Sprödverhalten zementhaltiger Baustoffe ist weniger stark ausgeprägt; vorteilhaft hinsichtlich der Rissneigung
+ Mit anderen Zementen vergleichbare Carbonatisierungstiefe	Großer Einfluss des Wasserzementwerts und der Umwelt- bzw. Lagerungsbedingungen
+ Mit anderen Zementen vergleichbarer Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand	Großer Einfluss des w/z-Werts und der Umwelt- bzw. Lagerungsbedingungen
+ Mit anderen Zementen vergleichbarer Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand	Im Vergleich zu Portlandzement schnellere Abwitterung der carbonatisierten Oberflächenschicht; bei größerer Anzahl Frost-Tau-Wechsel geringere Abwitterung;
+ Gute Wärmebehandlungseigenschaften	Vorteilhaft bei Betonwaren
- Geringere Frühfestigkeit bei gleicher 28-Tage-Festigkeit	Ohne Kompensation nachteilig im Winterbau und bei schnellem Baufortschritt
- Höherer Mahlenergiebedarf bei der Herstellung	Hüttensand ist schwerer mahlbar als z.B. Portlandzementklinker
- Längere Nachbehandlungsdauer	Eine Nachbehandlung muss unabhängig von der Zementart ausreichend durchgeführt werden

Zusätzlich sollten folgende positive Eigenschaften durch das ChemGran Verfahren erreicht werden:

- Verbesserte Frühfestigkeitswerte
- Geringerer Mahlaufwand und geringere Mahlenergie
- Prozessimmanente Trocknung

Die prinzipielle Abgrenzung des ChemGran Verfahrens gegenüber dem Stand der Technik, der Nassgranulation mit Wasser, sind die energetische Nutzung der Schlackenenthalpie zur Trocknung des Produktes im Prozess und die angestrebten verbesserten Produkteigenschaften. Daraus resultieren folgende Vor- und Nachteile des ChemGran Verfahrens gegenüber der Nassgranulation, siehe Tabelle 31.

Tabelle 31: Gegenüberstellung Nassgranulation und ChemGran Verfahren von Hochofenschlacke[4][5]

Nassgranulation		ChemGran	
(-)	Wasserbedarf ca. 10 m ³ /Tonne Schlacke	(+)	Wasserbedarf minimiert durch Ausnutzung der hohen Verdampfungsenthalpie
(-)	Energiebedarf Trocknung (137 kWh/Tonne)	(+)	Prozessimmanente Trocknung unter Ausnützung der Schlackenenthalpie
(-)	Geringere Frühfestigkeitswerte im Vergleich zu Klinkerzementen	(+)	Höhere Frühfestigkeitswerte im Vergleich zur Kaltwassergranulation – ermöglichen höhere Klinkersubstitutionsraten
(-)	Mahlaufwand	(+)	Verringerter Mahlaufwand aufgrund der porösen Partikelstruktur
(-)	Keine Energierückgewinnung	(+)	Eventuelle Energierückgewinnung am Kondensator (Niedertemperatur)
(+)	Einfacher, robuster Prozess	(-)	Mehraufwand in der Prozessführung

Die Behandlung und Verwertung von anderen Schlacken, wie Stahlwerksschlacke (LDS, EAFS) sollte bei geeigneter Prozessführung mit dem ChemGran Verfahren möglich sein, jedoch ist aufgrund der Schwermetallproblematik und Schlackenzusammensetzung eine aktuelle Behandlung ohne geeignete Vorbehandlung nicht sinnvoll. Diese Schlacken sind jedoch aufgrund ihres Anfalles und der aktuellen Verwertungssituation interessant.

Neben der Auslegung und Optimierung des Sulfatisierungsreaktors sind die Abtrennung und Trocknung die wichtigsten und entscheidendsten Prozessschritte und bedürfen in Zukunft noch einer detaillierteren Betrachtung. Weiter ist es wichtig für die Entwicklung des Verfahrens und Bewertung des Produktes, die Vorgänge und Reaktionen (Sulfatisierungsreaktion) im Reaktor besser zu verstehen. Dies kann durch den Bau einer Versuchsanlage direkt am Hochofen angestrebt werden, um etwaige Schlackenverfälschungen durch den Wiedereinschmelzvorgang auszuschließen. Gleichzeitig sollte auch eine begleitende mathematische Modellierung und Simulation des Prozesses angestrebt werden, um fundierte Kenntnisse für ein eventuelles ScaleUp zu generieren.

Auf Basis der aktuell bekannten Annahmen und Angaben kann das Schlackenbehandlungspotential des ChemGran Verfahrens für Hochofenschlacke als positiv bewertet werden, weshalb dieses Verfahren im Rahmen von weiteren Forschungsprojekten vorangetrieben werden sollte.

Die Behandlung anderer Schlacken, wie zum Beispiel Stahlwerksschlacken bedarf einer geeigneten Vorbehandlung, um die geforderten Produktqualitäten zu erreichen bzw. eventuelle Wertmetalle vorab abzutrennen. Dies sollte jedoch kein Ausschlusskriterium sein, sondern als Auftrag gesehen werden, denn Stahlwerksschlacken bilden aufgrund der aktuellen Entsorgungssituation einen höchst interessanten Markt.

Abschließend werden in folgender Aufzählung nochmal die identifizierten physikalischen und chemischen Grenzen des ChemGran Verfahrens zur Behandlung von Hochofenschlacke in folgender Aufzählung dargestellt. Dies geschieht unter Annahme einer stofflichen Verwertung als Zementzuschlagstoff äquivalent zum Hüttensand mit den aktuell geltenden Rahmenbedingungen (Normen und Gesetze).

Physikalische Grenzen

- Temperatur: Die Temperatur hat den größten Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der Schlacken wie Viskosität, Oberflächenspannung und Wärmeleitfähigkeit. Sie ist daher entscheidend für das Schlackenhandling und die Prozessführung des ChemGran Verfahrens.
- Viskosität: Die Viskosität ist wie bereits erwähnt von der Temperatur abhängig und ist ein Maß für die Zähflüssigkeit der Schlacken. Für das ChemGran Verfahren ist eine niedrige Viskosität anzustreben.
- Oberflächenspannung: Der Einfluss der Oberflächenspannung betrifft das Schlackehandling und auch das Verhalten am Rotationszerkleinerer im Sulfatisierungsreaktor.
- Wärmeleitfähigkeit: Die Wärmeleitfähigkeit nimmt Einfluss auf die Verweilzeit und die Abkühlrate der Partikel im Sulfatisierungsreaktor.
- Abkühlrate: Für die Bildung eines glasigen Granulationsproduktes ist eine rasche Abkühlung unter die Transformationstemperatur erforderlich. Dazu muss eine hohe Abkühlrate über das Schlacken-Umlaufwasser-Verhältnis eingestellt werden.

Chemische Grenzen

- Chemische Zusammensetzung: Die chemische Zusammensetzung der Schlacken hat wie bereits erwähnt Einfluss auf die oben genannten physikalischen Eigenschaften bzw. auf die Produktqualität des ChemGran Granulates. Eine Problematik bilden die Schwermetallgehalte der EAF und LD-Schlacken, welche eine geeignete Vorbehandlung verlangen.

Die Herausforderung beim Einsatz alternativer Bindemittel besteht darin, die Anwendungssicherheit und den umfassenden Kenntnisstand zur Dauerhaftigkeit von Baustoffen auf Basis portlandzementhaltiger Bindemittel auf die neuen Bindemittelsysteme zu übertragen. Abhängig von der Art und Rezeptierung verschiedener Feinstoffe wie Hüttensandmehl, Flugasche, Silika-Staub oder Kalksteinmehl, können im Vergleich zu portlandzementhaltigen Bindemitteln zum Teil deutlich verbesserte Eigenschaften erzielt werden. Hier sind insbesondere der Widerstand gegenüber aggressiven Medien, die hohe Druckfestigkeit, ein hoher Frostwiderstand oder ein erhöhter Feuerwiderstand zu nennen.

Die Eigenschaften alkalisch aktivierter Binder im plastischen und ausgehärteten Zustand hängen jedoch in sehr starkem Maße von der Zusammensetzung der Aktivatoren ab. Dies hat zugleich den Vorteil, dass über den Anreger die Produkteigenschaften gezielt gesteuert werden können.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass eine intelligente und effiziente Aktivierung der Sekundärrohstoffe die entscheidende Herausforderung bei der Entwicklung innovativer und effizienter portlandzementfreier Bindemittel ist. Somit kann nicht nur CO₂ eingespart, sondern auch ökologische, ökonomische sowie technische Vorteile erreicht werden. Mit dem ChemGran Verfahren sollte es möglich sein, dass die Produkteigenschaften gezielt nach den Bedürfnissen der Zement- bzw. Betonindustrie gesteuert werden. [83]

7 Nutzen für das Unternehmen

Basierend auf der durchgeführten Studie und den daraus abgeleiteten Erkenntnissen und Ergebnisse in Bezug auf das ChemGran Verfahren können die Vorteile und Potentiale aufgezeigt werden. Im Gegenzug dazu wurden auch die kritischen Verfahrens- und Prozesspunkte näher beleuchtet. Damit wird ein umfassender Überblick über das ChemGran Schlackenveredelungsverfahren gegeben.

Zusammenfassend dient die Studie als Entscheidungsgrundlage für die folgenden Weiterentwicklungsschritte des ChemGran Verfahrens. Auf jeden Fall wäre auch noch eine weiterführende Kooperation in Form von FFG-Projekten anzudenken, um das ChemGran Verfahren weiter voranzutreiben.

Der Forschungsschwerpunkt für folgende Projekte sollten auf die

- Sulfatisierungsreaktion,
- Schlacke-Wasser-Säure-Verhältnis und
- Scherkräfte des Rotationszerkleinerer gelegt werden.

Die folgende Auflistung beinhaltet die geplanten Projektschritte

- 1) FFG, Feasibility Studie: Machbarkeitsstudie; erste Quartal 2016
- 2) FFG, Bridge Frühphase; erste Quartal 2016
- 3) FFG, themenspezifische Programme (Energieforschung, Produktion der Zukunft); dritte Quartal 2016

8 Literaturverzeichnis

- [1] Edlinger, A., 2015, ChemGran - neuartiges Schlacken-Granulierverfahren Stand April 2015, M.I.T. Metallurgy & Inorganic Technology, abgerufen am 28. Oktober 2015.
- [2] Ehrenberg, A., Hüttensand - Ein leistungsfähiger Baustoff mit Tradition und Zukunft, Beton Information (2006), 4, 67–95.
- [3] Vereins Deutscher Zementwerke e.V, 2005, Festigkeit und Festigkeitsentwicklung von Beton. Edited by Vereins Deutscher Zementwerke e.V, https://www.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/3LiteraturRecherche/KompendiumZementBeton/2-5_Festigkeit.pdf, abgerufen am 30. November 2015.
- [4] Remus, R., Best available techniques (BAT) reference document for iron and steel production, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2013.
- [5] Barati, M., S. Esfahani and T. A. Utigard, Energy recovery from high temperature slags, Energy 36 (2011), 9, 5440–5449.
- [6] Zhang, H., L. Dong, H.-q. Li, B. Chen, Q. Tang and T. Fujita, Investigation of the residual heat recovery and carbon emission mitigation potential in a Chinese steelmaking plant: A hybrid material/energy flow analysis case study, Sustainable Energy Technologies and Assessments 2 (2013), 67–80.
- [7] Norgate, T. and S. Jahanshahi, Reducing the greenhouse gas footprint of primary metal production: Where should the focus be?, Minerals Engineering 24 (2011), 14, 1563–1570.
- [8] USGS National Minerals Information Center, 2015, Cement - Statistics Mineral Commodity Summaries 2015. With assistance of Hendrik G. van O, USGS National Minerals Information Center, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cement/mcs-2015-cemen.pdf>, abgerufen am 01. Dezember 2015.
- [9] World Steel Association, Blast Furnace Iron Production, 1980-2013, http://www.worldsteel.org/dms/internetDocumentList/statistics-archive/production-archive/iron-archive/iron-annually/BFI_yearly_1980-2012/document/BFI%20annual%201980-2013.pdf, abgerufen am 08. April 2015.
- [10] World Steel Association, Blast furnace iron (BFI) production 2015, <http://www.worldsteel.org/statistics/BFI-production.html>, abgerufen am 26. März 2015.
- [11] Statista, Verteilung der Zementproduktion nach Region weltweit 2014 | Statistik, <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/281359/umfrage/zementproduktion-nach-region-weltweit/>, abgerufen am 14. Dezember 2015.
- [12] Bürgler, T., 2014, Challenges for resource intensive processes - Energy efficient iron and steel production. Edited by voestalpine Steel Division, Leoben.
- [13] Vogel, S., D. Ott and D. Dressel, 2011, Neue Technologien in der Zementproduktion zur Reduzierung der CO₂-Emission. Edited by IBU-tec advanced materials AG, Weimar,

- Deutschland (Projektbericht AZ: 27006), <https://www.dbu.de/OPAC/ab/DBU-Abschlussbericht-AZ-27006.pdf>, abgerufen am 01. Dezember 2015.
- [14] EUROSLAG - The European Slag Association, Ferrous Slag - general Information, <http://www.euroslag.com/products/>, abgerufen am 10. Dezember 2015.
- [15] Remus, R., Roudier, S., Aguado-Monsonet, M. A. and Delgado Sancho, L., Best available techniques (BAT) reference document for iron and steel production, Publications Office, Luxembourg, 2013.
- [16] USGS National Minerals Information Center, 2015, Iron and Steel Slag. Edited by USGS National Minerals Information Center, http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/iron_&_steel_slag/mcs-2015-fesla.pdf, abgerufen am 01. Dezember 2015.
- [17] EUROSLAG - The European Slag Association, ABS/GBS: Euroslag, <http://www.euroslag.com/uploads/pics/Products-Blast-Furnace-Slags-neu.jpg>, abgerufen am 18. November 2015.
- [18] EUROSLAG - The European Slag Association, Verwertungsweg Hochofenschlacke, <http://www.euroslag.com/typo3temp/pics/06ae04e67e.jpg>, abgerufen am 18. November 2015.
- [19] EUROSLAG - The European Slag Association, Production of Steel slag in 2012: 21.4 million tonnes (Data from: A, B, FIN, F, D, GR, I, L, PL, RO, E, SK, SLO, S, NL, UK), <http://www.euroslag.com/typo3temp/pics/b5be5d1be1.jpg>, abgerufen am 18. November 2015.
- [20] EUROSLAG - The European Slag Association, Verwendung Hochofenschlacke, <http://www.euroslag.com/typo3temp/pics/a570ed30c1.jpg>, abgerufen am 18. November 2015.
- [21] Gara, S. and S. Schrimpf, Behandlung von Reststoffen und Abfällen in der Eisen- und Stahlindustrie, http://www.google.at/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&ved=0CDAQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.umweltbundesamt.at%2Ffileadmin%2Fsite%2Fpublikationen%2FM092.pdf&ei=edf6Uff4HaLe7AbPuYH4CA&usg=AFQjCNFKk-4jrGzj10rYAF_LpULrv7Bopw&bvm=bv.50165853,d.ZGU, abgerufen am 01. August 2013.
- [22] Vallomy and J. A, 2001, Verfahren für die Reduktionsbehandlung flüssiger Schlacke und Filterstaubes eines elektrischen Lichtbogenofens. Angemeldet für Vallomy, John A. am 16.02.2001. Veröffentlichungs-Nr. 0001126039.
- [23] Lang, E. and H. Tabani, Stahlwerksschlacken als Gesteinskörnung für Mörtel und Beton, FEhS - Instiut für Baustoff Forschung e.V - Report 10 (2003), 2, 1–3.
- [24] Thienel, K.-C., Baustoffkreislauf Eisenhüttenschlacken und Hüttensand, Universität der Bundeswehr München, 2010.

- [25] Larm, A., Entwicklung des LAGA Richtlinien-Entwurfs für die Verwertung von Eisenhüttenschlacken basierend auf Originalsubstanzgehalten und Eluatkonzentrationen, http://www.titro.de/phstarti/larmbew/fehs_1_4.htm#Kap4, abgerufen am 11. Dezember 2015.
- [26] Mudersbach, D. and H. Motz, 2012, Zukunftstechnologien für Energie- und Bauwirtschaft – am Beispiel der Schlacken aus der Elektrostahlerzeugung, http://www.vivis.de/phocadownload/2012_sam/2012_sam_151_168_mudersbach_motz.pdf, abgerufen am 11. Dezember 2015.
- [27] Euroslag, Properties, <http://www.euroslag.com/products/properties/>, abgerufen am 29. April 2014.
- [28] Larm, A., Charakterisierung von Eisenhüttenschlacken, http://www.titro.de/phstarti/larmbew/fehs_1_4.htm, abgerufen am 28. Oktober 2015.
- [29] Allibert, M., Slag atlas, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1995.
- [30] Goto, K. S., H. W. Gudenau, K. Nagara and K. H. Linder, Wärmeleitfähigkeit von Hochofenschlacke und Stranggießpulverim Temperaturbereich von 100-1550 Grad Celsius, Stahl und Eisen 105 (1985), 24, 1387–1394.
- [31] ÖNORM EN 15167-1, August 2006, Hüttensandmehl zur Verwendung in Beton, Mörtel und Einpressmörtel - Teil 1: Definition, Anforderungen und Konformitätskriterien.
- [32] Thienel, K.-C., Bauchemie und Werkstoffe des Bauwesens Chemie und Eigenschaften mineralischer Baustoffe und Bindemittel, TU Freiberg, 2008.
- [33] Stark, J. and Wicht, B., Dauerhaftigkeit von Beton, Imprint: Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [34] Stark, J., Weimar, F. and Wicht, B., Zement und Kalk: Der Baustoff als Werkstoff, Birkhäuser Basel, 2013.
- [35] Schorcht, F., Kourti, I., Scalet, B. M., Roudier, S. and Delgado Sancho, L., Best available techniques (BAT) reference document for the production of cement, lime and magnesium oxide, Publications Office, Luxembourg, 2013.
- [36] Statista, Weltweite Roheisenproduktion bis 2014 | Statistik, <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/309309/umfrage/weltweite-roheisenproduktion/>, abgerufen am 14. Dezember 2015.
- [37] Wirtschaftsvereinigung Stahl, Roheisen und Rohstahlerzeugung, <http://www.stahl-online.de/index.php/themen/stahltechnologie/stahlerzeugung/>, abgerufen am 14. Dezember 2015.
- [38] HeidelbergCement AG, Anforderungen an Hüttensandmehl nach DIN EN 15167-1., http://www.betontechnische-daten.de/de/system/files_force/assets/document/btd_2014_tabellen_4.2a_0.pdf, abgerufen am 18. November 2015.

- [39] Siegbert, Sprung, Franz, Sybertz, Gerd, T and hielen, Die neue deutsche Zementnorm DIN 1164-1, Beton: Fachzeitschrift für Bau + Technik 45 (1995), 490–497.
- [40] Lafarge Zementwerke GmbH, Zement Preise 2015, http://www.lafarge.at/uploads/tx_templavoila/Lafarge_Preisliste_2015_Webversion.pdf, abgerufen am 27. Oktober 2015.
- [41] Holcim, Preisliste Zement 2013, http://www.holcim.co.at/fileadmin/templates/AUTL/doc/Preisliste/03_Zement_AT_D_def.pdf, abgerufen am 14. Dezember 2015.
- [42] Oyak Cement Group, Ground Granulated Blast Furnace Slag & Slag Cement, http://www.oyakcemento.com/uploads/brosur/en-ogutulumus_yukse_firin_curufu.pdf, abgerufen am 27. Oktober 2015.
- [43] Motz, H. and T. Merkel, 2007, Schlacke. Ökologie und Vernunft. Edited by FEHS - Institut für Baustoff Forschung e.V., Duisburg, http://www.fehs.de/uploads/media/schlacke_deutsch.pdf, abgerufen am 28. Oktober 2015.
- [44] Ländergemeinschaft Abfall, 2013, Anforderung an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfälle - Technische Regeln. Edited by Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA), http://www.laga-online.de/servlet/is/23874/M20_Nov2003u1997.pdf?command=downloadContent&filename=M20_Nov2003u1997.pdf, abgerufen am 14. Dezember 2015.
- [45] Stock, U., R. Schultz-Sternberg and G. Waldner, 2013, Zertifizierte Steinkohlenflugasche im Spannungsfeld zwischen Bauproduktenrecht und Abfallrecht, http://www.vivis.de/phocadownload/2013_ass/2013_ass_659_676_stock.pdf, abgerufen am 14. Dezember 2015.
- [46] Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (29.07.2015), Pflichten bei Bau- und Abbruchtätigkeiten, die Trennung und die Behandlung von bei Bau- und Abbruchtätigkeiten anfallenden Abfällen, die Herstellung und das Abfallende von Recycling-Baustoffen Recycling-Baustoffverordnung, https://www.ris.bka.gv.at/Dokumente/BgblAuth/BGBLA_2015_II_181/BGBLA_2015_II_181.rtf, abgerufen am 21. Dezember 2015.
- [47] Tränkler, H.-R. and G. Fischerauer, Messtechnik, 1211–1306.
- [48] ChemieTechnik Online, Hochtemperaturdurchflussmessungen mit Ultraschall in Raffinerie-Coker, <http://www.chemietechnik.de/texte/anzeigen/114882/>, abgerufen am 30. November 2015.
- [49] Pharma+Food Online, Vollständig berührungsloses Durchflusssystem für Lebensmittel und Chemikalien, <http://www.pharma-food.de/texte/anzeigen/6208/>.
- [50] Klein, R., C. Weidemann, X. Wang, M. Gramss, A. Alferenok, A. Thieme et al., Lorentzkraft — Anemometrie für die berührungslose Durchflussmessung von Metallschmelzen, tm - Technisches Messen 79 (2012), 9, 394–398.

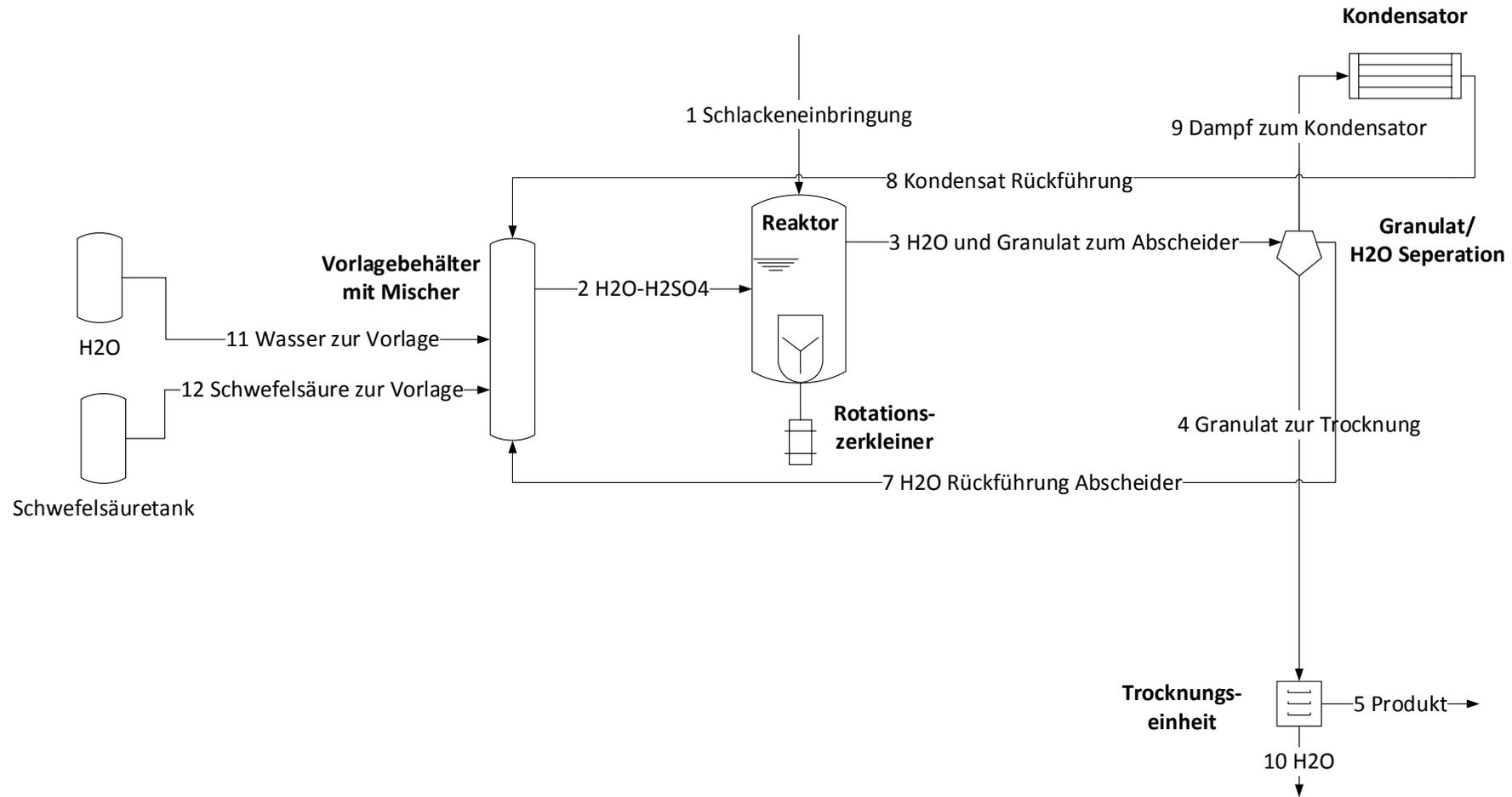
- [51] Mielenz, O., T. Lamp, C. Dannert, H. Köchner and C.-D. Wuppermann, Neuartige Sensorik zur Online-Prozessüberwachung bei der Stahlerzeugung, Berg Huettenmaenn Monatsh 152 (2007), 9, 276–281.
- [52] Urban, H. and O. Sidla, Online temperature measurement and flow analysis of hot dross in a steel plant, Boston, MA, 2005, 600007-600007-9.
- [53] Hagen, E., Siebbandpressen, <http://www.filterpressen.net/Alternativen/Siebbandpressen/Siebband.htm>, abgerufen am 26. November 2015.
- [54] Hagen, E., Anwendungsbereich von Filterpressen, <http://www.filterpressen.net/Auswahlgesichtspunkte/Anwendungsbereichvonfilterpressen.htm>, abgerufen am 26. November 2015.
- [55] Hagen, E., Filtertuchauswahl, <http://www.filterpressen.net/Verfahrenstechnik/Filtertuecher.htm>, abgerufen am 26. November 2015.
- [56] Flottweg SE, Hochwertige Werkstoffe - Besonderheiten Flottweg Zentrifugen, <https://www.flottweg.com/de/features/werkstoffe/>, abgerufen am 26. November 2015.
- [57] Flottweg SE, Dekanter Technik, https://www.flottweg.com/fileadmin/user_upload/data/pdf-downloads/Zentrifugen-Technik.pdf, abgerufen am 26. November 2015.
- [58] Flottweg SE, Der Flottweg Separator, https://www.flottweg.com/fileadmin/user_upload/data/pdf-downloads/Separator.pdf, abgerufen am 26. November 2015.
- [59] Spektrum, Hydrozyklon, <http://www.spektrum.de/lexikon/chemie/hydrozyklon/4309>.
- [60] Gablenz, S., Sprühtrocknung und Sprühhydrolyse, Dissertation.de, Berlin, 2002.
- [61] FG Keramik, Praktikum Prozesstechnik für Werkstoffwissenschaften, https://tuwewi.files.wordpress.com/2009/02/skript_spruehtrocknung_pt_ws2008.pdf, abgerufen am 26. November 2015.
- [62] Jaeck. Andreas, Schwefelsäure-Dichtetabelle – Internet Chemie-Lexikon, <http://www.internetchemie.info/chemiewiki/index.php?title=Schwefels%C3%A4ure-Dichtetabelle>, abgerufen am 26. November 2015.
- [63] McDonald, I. and A. Werner, Dry Slag Granulation – The Environmentally Friendly Way to Making Cement, AISTech 2013 - The Iron & Steel Technology Conference and Exposition, Pittsburgh, USA, 2013.
- [64] Fähnrich, R. and B. Lafrenz, GFB Portal – Expertenwissen – Brand- und Explosionsgefährdungen – Physikalische Explosionen, http://www.gefaehrdungsbeurteilung.de/de/gefaehrdungsfaktoren/brand_und_explosion/physikalische_explosionen, abgerufen am 07. Oktober 2015.
- [65] Lafrenz, B., Physikalische Explosionen, BAuA, Dortmund, 2007.

- [66] Kiyoshi Takai, N., S. Naraharu Yamamoto and O. Seiichi Yamamoto, 1977, Patent US4141722 - Method of treating ferruginous slags. Angemeldet für Osaka Iron & Steel Co. am 24.01.1977. Anmeldenr. 4,141,722. Veröffentlichungs-Nr. 27.02.1979.
- [67] Ullmann, F., Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Verl. Chemie, Weinheim (Bergstr.), 1984.
- [68] Lohninger, H., Anorganische Chemie - Schwefelsäure, <http://anorganik.chemie.vias.org/schwefelsaeure.html>, abgerufen am 22. Dezember 2015.
- [69] Korbach, J., QVF® - Schwefelsäure-Konzentrierung und deren Anwendung, <http://www.qvf.de/qvf-prozessanlagen/mineralsauren/schwefelsaure-konzentrierung-anwendung.html>, abgerufen am 22. Dezember 2015.
- [70] Edlinger, A., 2002, Zerklünerungsvorrichtung mit Strahlmühle. Angemeldet für Tribovent Verfahrensentwicklung GmbH am 10.05.2002. Anmeldenr. EP20020024782. Veröffentlichungs-Nr. EP 1284299.
- [71] Geropp, D., K. Wiedemer and K. Mueller, Process and installation for the production of slag sand (granulate) from blast furnace slag. Angemeldet für AJO Stahlbau. Anmeldenr. PCT/DE1986/000139. Veröffentlichungs-Nr. WO 1986005819 A1.
- [72] Baader, A., GESTIS-Stoffdatenbank, [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=templates\\$fn=default.htm\\$vid=gestisdeu:sdbdeu\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=templates$fn=default.htm$vid=gestisdeu:sdbdeu$3.0), abgerufen am 22. Dezember 2015.
- [73] Umweltbundesamt, Schwefeldioxid, <http://www.umweltbundesamt.at/umweltsituation/luft/luftschadstoffe/so2/>, abgerufen am 26. November 2015.
- [74] Bundeskanzleramt Österreich (07.07.2001), Anlage 6 IG-L: RDB Rechtsdatenbank, <https://rdb.manz.at/document/ris.n.NOR40019234>, abgerufen am 26. November 2015.
- [75] Mori, G., 2010, Korrosionskunde. SS 2010/11. Edited by Montanuniversität Leoben, Department für Allgemeine, Analytische und Physikalische Chemie, Leoben (Vorlesung Nr. 120.020).
- [76] Riba Edelstahl Handelsgesellschaft mbH, Technische Informationen - Chemische Beständigkeit der nichtrostenden Stähle, abgerufen am 23. Oktober 2015.
- [77] Greiffenberger, E., Was sind Legierungszuschläge?, <https://hecogmbh.wordpress.com/2012/10/08/was-sind-legierungszuschlaege/>, abgerufen am 30. November 2015.
- [78] Montanstahl GmbH, Legierungszuschläge, <https://www.netzwerkstahl.de/legierungszuschlaege>, abgerufen am 30. November 2015.
- [79] voestalpine Stahl GmbH, Warmgewalztes Stahlband Allgemein, http://www.voestalpine.com/division_stahl/content/download/3971/30545/file/wb_tlb_allgemeiner_teil_10062011.pdf.

- [80] Wimmer, G., H. Wulfert, H. M. Ludwig and A. Fleischanderl, A new process for utilization of slags from converter steelmaking in the cement industry, METEC & European Steel Technology and Application Days, Düsseldorf, Germany, 2015.
- [81] Edlinger, A., 2015, Aktueller Preis für Schwefelsäure, Mündlich an Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik, Leoben, 15.12.2015.
- [82] Ehrenberg, A., Hüttensand - Ein leistungsfähiger Baustoff mit Tradition und Zukunft, Beton Information (2006), 5, 35–63.
- [83] Tänzer, R. and D. Stephan, Portlandzementfreie Bindemittel – auch in der Baustoffindustrie werden Alternativen gesucht!, Aktuelle Wochenschau der GDCh - Bauen und Chemie (2011), 18.

9 Anhang

Anhang 1: ChemGran Verfahren Anlagenkonzept – Verfahrensfließbild



Anhang 3: Massen- und Energiebilanz des ChemGran Verfahrens für Hochofenschlacke - ScaleUp

Input										
	[kg/h]				Wasser/Schlackeverhältnis	0,48	[kg/kg]			
Wasser	72				Säure/Schlackeverhältnis	0,03	[kg/kg]			
Schwefelsäure	4,5									
Schlacke	150				prozentige Schwefelsäure	5,88				
					Annahme t/Jahr					
					100000	11904,76	[kg/h] bei 24h und 350 Tagen			
	[m]	[m ²]		Faktor	79,37		LeistungModellanlage	2,2	[kW/h]	
d_tauchrohr	0,317	0,079		Volumen zw. Tauchrohr u. Behälter Modell	0,02		LeistungAnlage	174,6	[kW/h]	17
d_Behälter	0,394	0,122		DesignFaktor 1:1						419
A_Durchfluss		0,043		VolumenDurchströmt Anlage	1,23					146667 [Euro/Jahr]
				h_Behälter:d_Behälter	0,91					Energiekosten
V_Ström		0,015		d_tauchrohr:d_Behälter	0,80		H2SO4	3000	[To/a]	
								270000	[Euro/Jahr]	
Höhe Behälter	0,360									
				D_Anlage	1,69	[m]				
				D_TauchrohrAnlage	1,36	[m]	Erträge(50EuroproTonne)	5000000		
				H_Anlage	1,55	[m]	DB	4583333		