

Ressourcenschonung bei der Zementherstellung am Beispiel des Einsatzes von Hüttensand

MARTIN SCHNEIDER & BIRGIT MENG

Kurzfassung: Durch die Verwendung industrieller Nebenprodukte bei der Zementherstellung werden natürliche Ressourcen geschont. So wird in Deutschland neben Portlandzementklinker insbesondere Hüttensand als Hauptbestandteil im Zement verwendet. Es handelt sich dabei um die hochwertige Nutzung eines industriellen Produkts, das durch die Verwendung im Zement in den Stoffkreislauf zurückgeführt wird. Darüber hinaus können durch den Einsatz von Hüttensand gezielt Zemente mit speziellen Leistungsmerkmalen hergestellt werden.

Die hüttensandhaltigen Zemente decken ein sehr weites Spektrum von Hüttensandgehalten zwischen 6 und 80% ab. Durch die gesteigerten Granulationsraten bei der Roheisenproduktion wird die Zementindustrie zukünftig stärker als bisher hüttensandhaltige Zemente anbieten können. Insbesondere für den Bereich der Portlandhüttenzemente (Hüttensandgehalt bis 35%) ist mittelfristig ein großes Erweiterungspotential zu sehen.

1 Einleitung

Zement gehört zur Gruppe der hydraulischen Bindemittel, das heißt, es handelt sich um einen anorganischen, fein gemahlene Stoff, der mit Wasser sowohl an Luft als auch unter Wasser selbständig erhärtet. Der dabei entstehende Zementstein bleibt auch unter Wasser dauerhaft fest.

Zement wird für die Herstellung von Beton und Mörtel verwendet. Dabei dient der Zement als mineralischer „Klebstoff“, mit dem Zuschlagkörner (i. a. Kies und Sand) fest und dauerhaft miteinander verkittet werden. Nach dem Mischen mit Wasser setzt die als Hydratation bezeichnete Reaktion des Zements ein. Zusammen mit dem Zuschlag

entsteht ein künstlicher Stein (Abb. 1). Diesem Vorgang - dem Erhärten einer zunächst frei formbaren, plastischen oder fließfähigen Masse - hat der Beton seine heutige Bedeutung im Bausektor zu verdanken. Die freie Formgebung des Betons im frischen Zustand ist einer seiner großen Vorteile gegenüber anderen Baustoffen. Ein weiterer Vorteil ist, daß seine Eigenschaften durch Variation der Stoffzusammensetzung sehr zielgerichtet und überaus flexibel dem jeweiligen Anwendungsfall angepaßt werden können.

Ein Hauptbestandteil des Zements ist der Portlandzementklinker. Darüber hinaus kann Zement andere Hauptbestandteile, wie Hüttensand, natürliche Puzzolane, Flugasche, Ölschieferabbrand oder Kalkstein enthalten. Von diesen Stoffen wird in Deutschland in erster Linie Hüttensand verwendet, dessen Einsatz sich seit langem bewährt hat. Es handelt sich dabei um die hochwertige Nutzung eines industriellen Produkts, das durch die Verwendung im Zement in den Stoffkreislauf zurückgeführt wird.

Im folgenden wird am Beispiel des Hüttensands aufgezeigt, in welcher Beziehung ein ökologischer Nutzen durch die Verwertung entsteht und durch welche typischen Leistungsmerkmale sich hüttensandhaltige Zemente auszeichnen.

2 Zementherstellung

Die für die Zementherstellung erforderlichen natürlichen Ausgangsstoffe sind Kalkstein und Ton oder deren natürliches Gemisch, der Mergel. Dieses Material wird in Steinbrüchen abgebaut und unter Einsatz weiterer mineralischer Rohstoffe zu Rohmehlen mit exakt definierter chemischer Zu-

Anschrift der Autoren: Dr. MARTIN SCHNEIDER,
Verein Deutscher Zementwerke, Tannenstr. 2-4, 40476 Düsseldorf.
BIRGIT MENG,
Forschungsinstitut der Zementindustrie, Postfach 30 10 63, 40410 Düsseldorf.

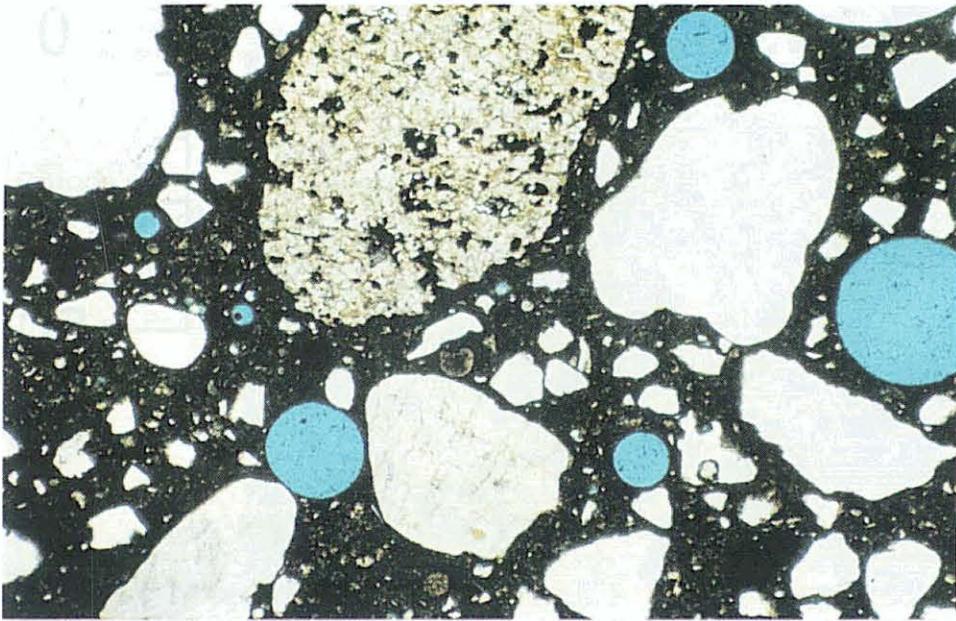


Abb. 1: Gefüge des „künstlichen Steines“ Beton. Die Zuschlagkörner unterschiedlicher Korngröße sind mit einer Matrix aus erhärtetem Zementstein (dunkelgrau) verkittet. Der Porenraum ist blau kontrastiert (kugelige Luftporen).

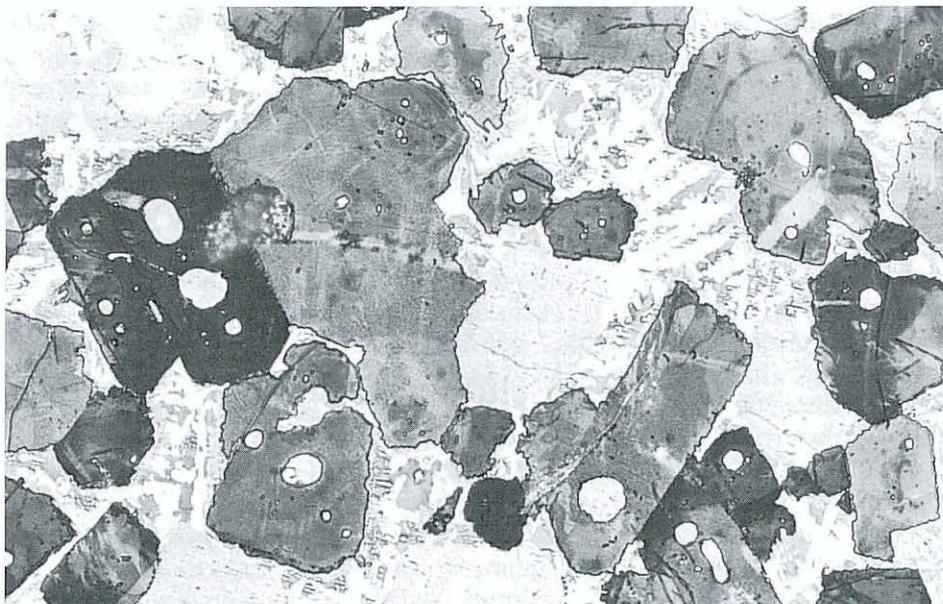


Abb. 2: Mikrogefüge eines Portlandzementklinkers (geätzter Anschliff eines Klinkerkorns im Auflichtmikroskop). Mineralphasen: Alit (Ca_3SiO_5 , dunkelgrau bis schwarz) mit kleinen Einschlüssen von Belit-Kristallen (Ca_2SiO_4 , hellgrau), rundliche Kristalle sekundären Belits, feinkristalline Zwischenmasse mit Aluminat ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, dunkelgrau) und Ferrit ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$, hell).

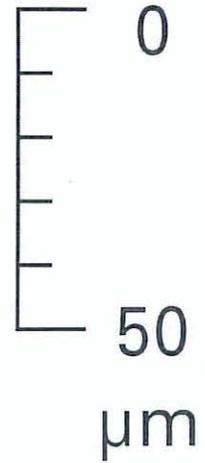
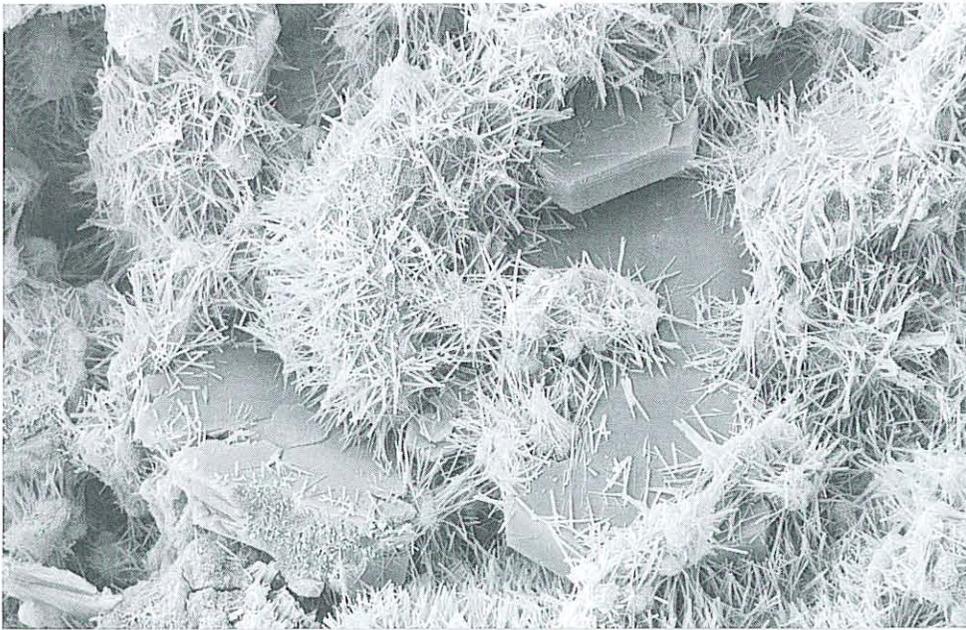


Abb. 3: Mikrogefüge von erhärtetem Zementstein (Bruchfläche im Rasterelektronenmikroskop). Gerüst aus faserförmigen Calciumsilikathydrat-Phasen, plättchenförmige $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristalle.

sammensetzung gemahlen (VDZ 1984; LANGER 1994). Das Rohmehl wird in Drehrohröfen bei einer Temperatur von etwa 1450°C zum sogenannten Zementklinker gebrannt. Bei diesem Brennprozeß werden mit steigender Temperatur zunächst Wasser und dann CO_2 (Zersetzung des Kalksteins) aus dem Ausgangsmaterial ausgetrieben, bis sich schließlich beim Erreichen der Sintergrenze die charakteristischen neuen Mineralphasen bilden. Diese Klinkerminerale (Abb. 2) zeichnen sich durch ihr hydraulisches Reaktionsvermögen aus: sie reagieren mit Wasser zu stabilen Verbindungen (Abb. 3).

Damit die Reaktion ausreichend schnell ablaufen kann, muß der grobkörnig vorliegende Zementklinker zu einem feinen Pulver, dem Zement, aufgemahlen werden. Dies geschieht gemeinsam mit einer geringen Menge ($< 5\%$) an Calciumsulfat, mit dessen Hilfe das Erstarrungsverhalten des Zements gesteuert wird, damit das Produkt bei der Betonherstellung optimal verarbeitet werden kann. Darüber hinaus können weitere silikatische, aluminatische oder kalkhaltige Stoffe (vgl. Kap. 1) als weitere Hauptbestandteile neben Zementklinker eingesetzt werden.

In Tab. 1 wird eine Übersicht der insgesamt 12 zur Zeit in Deutschland genormten Zemente gegeben. In Abhängigkeit vom Gehalt an weiteren Hauptbestandteilen neben Klinker werden sie in

die Hauptgruppen CEM I, CEM II und CEM III unterteilt.

Einen Zement ohne weitere Hauptbestandteile außer Portlandzementklinker nennt man Portlandzement. Hüttensandhaltige Zemente findet man sowohl in der Gruppe mit einem mittleren Gehalt an weiteren Hauptbestandteilen (CEM II) als auch in der Gruppe mit hohem Gehalt (CEM III). Sie werden Portlandhüttenzemente (und Portlandflugaschehüttenzemente) bzw. Hochofenzemente genannt und sind in der Tab. 1 grau unterlegt. Hüttensand wird in den Kurzbezeichnungen für die Zementarten mit dem Symbol S (für englisch: „slag“) gekennzeichnet.

3 Hüttensandhaltige Zemente

3.1 Hüttensand

Die latent-hydraulischen Eigenschaften von Hüttensand wurden Mitte des 19. Jahrhunderts erstmals beschrieben. Die ersten hüttensandhaltigen Zemente wurden in Deutschland bereits vor 100 Jahren hergestellt.

Hüttensand ist ein Produkt der Stahlindustrie. Bei der Roheisenherstellung im Hochofen ent-

Tab. 1: Klassifizierung der Zemente mit unterschiedlichen Arten und Gehalten an weiteren Hauptbestandteilen neben Klinker nach DIN 1164 Teil 1 (1994).
Hüttensand-haltige Zemente sind grau unterlegt.

Zementart			weitere Hauptkomponente	
Gruppe	Benennung	Kurzzeichen	Art	Anteil %
CEM I	Portlandzement	CEM I	-	0
CEM II	Portlandhüttenzement	CEM II/A-S	Hüttensand	6-20
		CEM II/B-S		21-35
	Portlandpuzzolanzement	CEM II/A-P	Natürliches	6-20
		CEM II/B-P	Puzzolan	21-35
	Portlandflugaschezement	CEM II/A-V	Steinkohlenflugasche	6-20
	Portlandölschieferzement	CEM II/A-T	Gebrannter	6-20
		CEM II/B-T	Ölschiefer	21-35
	Portlandkalksteinzement	CEM II/A-L	Kalkstein	6-20
Portlandflugaschehüttenzement	CEM II//B-SV	Steinkohlenflugasche und Hüttensand	10-20 10-20	
CEM III	Hochofenzement	CEM III/A	Hüttensand	36-65
		CEM III/B		66-80

stehen je Tonne Roheisen etwa 250 kg Schlacke. Diese flüssige Hochofenschlacke kann in Granulationsanlagen gezielt zu Hüttensand verarbeitet werden. Für die Zukunft ist in Deutschland mit einer Erhöhung der Hüttensandproduktion zu rechnen, weil die Stahlindustrie eine höhere Granulationsrate anstrebt.

In einer Granulationsanlage wird die Wärme aus der ca. 1500°C heißen Schmelze möglichst schnell abgeführt. Zur Herstellung eines für die Zementherstellung geeigneten Hüttensandes ist ein schockartiges Abkühlen auf Temperaturen unter 800°C erforderlich, denn nur auf diese Weise wird ein überwiegend glasförmig erstarrtes Produkt erhalten. Eine unerwünschte Rekristallisation des Hüttensands bei langsamerem Abkühlen hätte eine verminderte Reaktionsfähigkeit zur Folge.

Um diese schnelle Abkühlung zu erreichen, wird die schmelzflüssige Schlacke mit Hilfe von Spritzköpfen und Düsensystemen und unter Verwendung von Wasser fein zerteilt (granuliert). Sie erstarrt dann überwiegend glasförmig in kleinen Tropfen von < 4 mm Größe.

Aufgrund der speziellen Bedingungen bei der Roheisenherstellung im Hochofen hat der Hüttensand eine sehr eng definierte chemische Zusammensetzung. Gläser dieser Zusammensetzung sind gegenüber Wasser unbeständig. Darauf ba-

sieren die sogenannten latent-hydraulischen Eigenschaften des Hüttensandes im fein gemahlten Zustand. Er ist zwar in der Lage, selbständig mit Wasser zu reagieren, verglichen mit hydraulischen Stoffen - wie Portlandzement - läuft diese Reaktion jedoch sehr verhalten ab.

In Kombination mit einem sogenannten Anreger (Reaktionsbeschleuniger) liefert die latent-hydraulische Reaktion hingegen einen bedeutenden Beitrag zur Festigkeitsentwicklung im Mörtel und Beton. Diese Funktion als Anreger übernimmt der Portlandzementklinker in hüttensandhaltigen Zementen.

In Tab. 2 sind einige aktuelle Daten zur Zementproduktion zusammengestellt. Es ist zu erkennen, daß die hüttensandhaltigen Zemente insgesamt zur Zeit einen Marktanteil von etwa 20% besitzen. Dabei liegt der Anteil der Portlandhüttenzemente bei etwa 4%.

Wenn in Zukunft die Hüttensandproduktion gesteigert wird, weil mit einer höheren Granulationsrate in der Stahlindustrie zu rechnen ist, kann der Hüttensandeinsatz in der Zementindustrie entsprechend ausgeweitet werden. Das Potential bietet der vermehrte Einsatz von Portlandhüttenzement anstelle von Portlandzement.

Tab. 2: Absatz von verschiedenen Zementen in der Bundesrepublik Deutschland im Jahre 1997 (BDZ 1971 bis 1998).

Absatz	in 1.000 t	Anteil in %
Gesamtabsatz einschl. Ausfuhr	31.753	-
Inlandsabsatz	28.803	100
davon in Niedersachsen	1.689	6
davon Portlandzement CEM I	21.623	75
davon Hüttenzemente	4.939	17
Portlandhüttenzemente CEM II	1.023	4
Hochofenzemente CEM III	3.916	14

3.2 Leistungsmerkmale

Die Verwendung von Hüttsand als Hauptbestandteil von Zement ist nicht nur aus wirtschaftlicher und ökologischer Motivation interessant, sondern sie bietet darüber hinaus betontechnologisch nutzbare Aspekte. So können durch den Einsatz von Hüttsand gezielt Zemente mit speziellen Leistungsmerkmalen hergestellt werden.

Es gibt grundsätzliche Unterschiede zwischen der latent-hydraulischen Reaktion der Hüttsandpartikel und der hydraulischen Reaktion der Klinkerpartikel. Einerseits ist die Hüttsandreaktion langsamer („latent“-hydraulisch), auf der anderen Seite ergeben sich gewisse Unterschiede bei den Reaktionsprodukten. Beides hat aus betontechnologischer Sicht systematische Konsequenzen, denn die Betonqualität wird in Abhängigkeit vom Hüttsandgehalt des Zements in ganz definierter Art und Weise beeinflusst.

Der Hüttsandgehalt nimmt von den CEM I-Zementen über die CEM II-Zemente zu den CEM III-Zementen sukzessive zu. Daher sind die Port-

landhüttenzemente (CEM II) hinsichtlich ihrer betontechnologischen Eigenschaften zwischen den Portlandzementen und den Hochofenzementen einzuordnen. Dort, wo sich CEM I und CEM III besonders stark hinsichtlich ihrer Eigenschaften unterscheiden (Abb. 4; z.B. Hydratationswärmeentwicklung, Widerstand gegen verschiedene chemische Angriffsarten, Porenstruktur), nimmt der Portlandhüttenzement eine Mittelposition ein, die bei vielen Betonanwendungen von Vorteil sein kann.

Die systematischen Unterschiede im Reaktionsverlauf machen sich deutlich in der Festigkeitsentwicklung bemerkbar. Zemente werden entsprechend der Norm - auf eine Zielfestigkeit im Alter von 28 Tagen eingestellt (Steuerungsgröße insbesondere Mahlfeinheit). In Abb. 5 ist gut zu erkennen, daß aufgrund der trägeren Hüttsandreaktion die Anfangserhärtung der Zemente mit zunehmendem Hüttsandgehalt langsamer abläuft. Da der Hüttsand jedoch in höherem Hydratationsalter immer noch einen deutlichen Reaktionsfortschritt zeigt, weisen die hüttsandreichen Zemente eine höhere Nacherhärtung auf. Durch diese systematisch langsamere Reaktion

Veränderung der Betoneigenschaften

Hüttensand- anteil zunehmend →		langsamere Erhärtung
		geringere Anfangsfestigkeit
		größere Nacherhärtung
		niedrigere Wärmeentwicklung
		dichteres Gefüge
		höherer chemischer Widerstand
		zunehmende Nachbehandlungsempfindlichkeit

Abb. 4: Einfluß von Hüttensand auf ausgewählte betontechnologische Eigenschaften.

mit zunehmendem Hüttensandgehalt reagieren hüttensandreiche Zemente allerdings empfindlicher auf eine mangelhafte Nachbehandlung, die zum Schutz des Betons gegen Austrocknung, z.B. durch Schalung, Folien, Nachbehandlungsfilme, bei allen Betonen erforderlich ist.

Die langsamere Reaktion des Hüttensandes wirkt sich selbstverständlich auch auf die freigesetzte Reaktionswärme aus. Abb. 6 zeigt, wie stark sich der zeitliche Verlauf der Hydratationswärmeentwicklung durch Hüttensand verschiebt. Dies ist die Ursache dafür, daß die Verwendung von hüttensandreichen Zementen insbesondere bei Massenbauteilen (z.B. Fundamenten) zu bevorzugen ist. Durch die im Anfangsstadium geringere Wärmeentwicklung lassen sich temperaturbedingte Spannungszustände und Risse im Bauteil vermeiden. Umgekehrt sind bei schlanken Bauteilen, insbesondere bei niedrigen Außentemperaturen, eher schneller reagierende Zemente gefragt, weil sonst die Erhärtung zu langsam erfolgt.

Die Verwendung von hüttensandhaltigen Zementen kann sich positiv auf die Dauerhaftigkeit

von Betonbauteilen auswirken, da sich ein dichteres Gefüge der Bindemittelmatrix ausbildet. Vergleicht man die in Abb. 7 dargestellten Porengrößenverteilungen von Portlandzementstein und Hochofenzementstein, so weisen beide Zementsteine eine näherungsweise gleiche Gesamtporosität auf. Beim Zementstein mit Hochofenzement liegt die Kurve jedoch niedriger - er weist eine feinere Porenstruktur auf. Diese Verschiebung der Porengrößenverteilung infolge des Einsatzes von Hüttensand hat eine geringere Durchlässigkeit für flüssige oder gasförmige Medien zur Folge. Die Dauerhaftigkeit von Beton steht in einem engen Zusammenhang mit Transportprozessen in den Poren des Betons. Von daher bedeutet dies einen grundsätzlichen Vorteil, da die geringere Durchlässigkeit bei Einsatz hüttensandhaltiger Zemente einen Schutz gegen das Eindringen aggressiver Medien darstellt.

Die Reaktion des Hüttensandes führt zu einer Veränderung der Reaktionsprodukte im Vergleich zum Portlandzement. Das wirkt sich positiv für manche Dauerhaftigkeitsaspekte aus. So entsteht aus der latent-hydraulischen Reaktion des

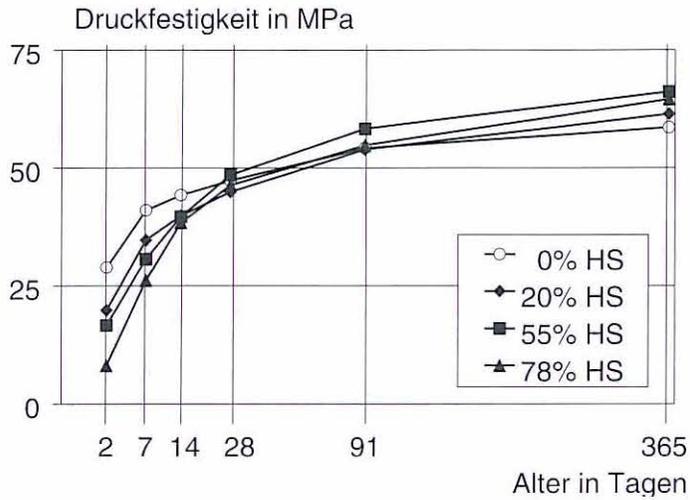


Abb. 5: Festigkeitsentwicklung von Mörteln aus Zementen gleicher Festigkeitsklasse in Abhängigkeit vom Hütten sandgehalt (Relativwerte bezogen auf die Festigkeit im Alter von 28 Tagen).

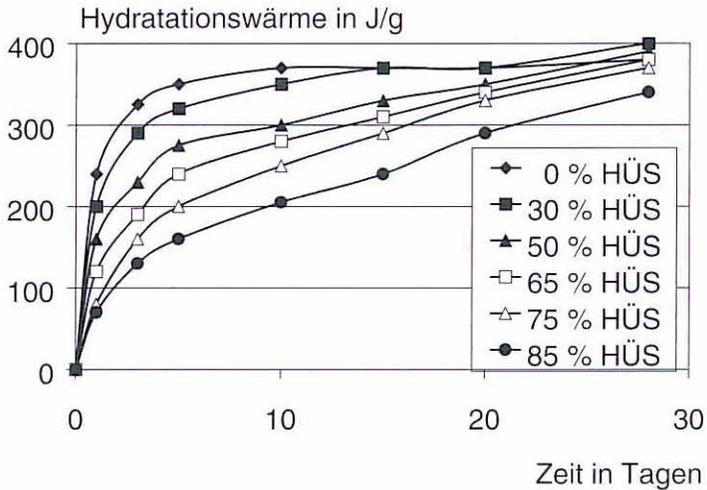


Abb. 6: Abhängigkeit der Hydratationswärmeentwicklung (in J/g Zement) vom Hütten sandgehalt (WESCHE 1993).

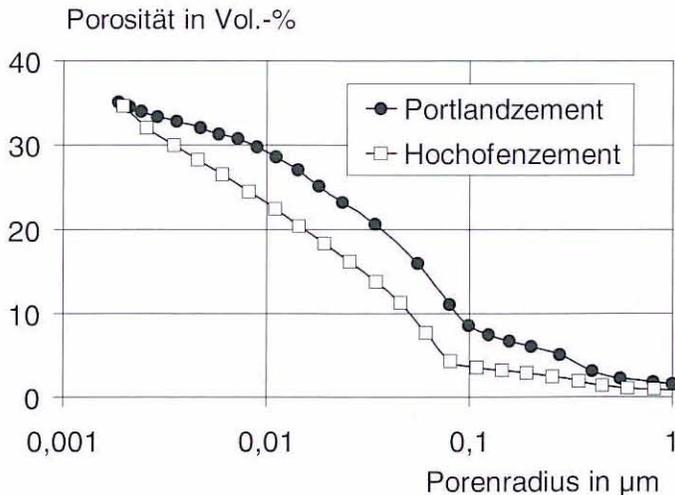


Abb. 7: Porengrößenverteilung (Hg-Porosimetrie) von Portlandzement und Hochofenzement (50% Hütten sand) im Vergleich (SCHIESSL & MENG 1998).

Hüttensandes näherungsweise kein $\text{Ca}(\text{OH})_2$, eine Mineralphase, die auf chemischen Angriff recht empfindlich reagieren kann (z.B. Sulfat- und Säureangriff). Die Wirkung ist jedoch nicht für alle Anwendungsfälle gleichermaßen positiv. So erhöht ein geringerer $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt des Zementsteins die Karbonatisierungsgeschwindigkeit, die jedoch durch ein dichteres Zementsteingefüge begrenzt wird. Über den Einsatz von Portlandzement oder Hochofenzement in Abhängigkeit von den zu erwartenden Angriffsformen ist daher im jeweiligen Einzelfall zu entscheiden.

Die geschilderten Einflüsse des Hüttensandes auf einige betontechnologische Eigenschaften zeigen, daß die Auswahl eines geeigneten Zements immer vom jeweiligen Anwendungsfall abhängt. Generell kann jedoch festgestellt werden, daß die Portlandhüttenzemente mit ihrem zwischen den beiden deutlich unterschiedlichen Zementarten Portlandzement (CEM I) und Hochofenzement (CEM III) anzusiedelnden Eigenschaftsprofil im allgemeinen für einen Beton ohne Spezialanforderungen (und das sind mindestens 75 % aller Betone) eine gute Wahl darstellen. So können Portlandhüttenzemente (CEM II-Zemente) den Portlandzement ohne Nachteile ersetzen.

4 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Aus gesamtwirtschaftlicher Sicht ist es unumgänglich, für jedes industrielle Nebenprodukt im Einzelfall nach einer möglichst hochwertigen Verwendung zu suchen. Viele Rohstoffe für die Zementherstellung können umweltverträglich durch die Verwertung unterschiedlicher Stoffe ersetzt werden. Am Beispiel des Hüttensandes wurde gezeigt, daß der Einsatz in der Zementindustrie nicht nur ökologisch und ökonomisch sinnvoll ist. So können beispielsweise mit der von der ALSEN AG in Salzgitter neu gebauten Granulationsanlage nicht nur etwa 400 000 t/a Hochofenschlacke zu Hüttensand granuliert und damit auf hohem Qualitätsniveau in der Zementindustrie eingesetzt werden, sondern gleichzeitig etwa 350 000 t/a CO_2 -Emissionen durch Substitution von Zementklinker vermieden werden. Darüber hinaus lassen sich die bautechnischen Leistungsmerkmale eines Zements gezielt positiv beeinflussen.

Durch die gesteigerten Granulationsraten bei der Roheisenproduktion wird die Zementindustrie zukünftig stärker als bisher hüttensandhaltige Zemente anbieten können. Diese Zemente sind bereits seit vielen Jahren genormte Produkte, die in Abhängigkeit von ihrem Hüttensandgehalt gezielt eingesetzt werden.

Eine Marktanalyse zeigt, daß ein vermehrter Einsatz von Zementen mit mittlerem Hüttensandgehalt anstelle von Portlandzement möglich ist. Erfahrungen aus Europa belegen, daß der Anteil von CEM II- und CEM III-Zementen in Deutschland beträchtlich gesteigert werden kann, wenn ein entsprechendes Angebot an Hüttensand vorhanden ist. Aus ökologischen Gründen wäre diese Entwicklung uneingeschränkt zu begrüßen, weil damit ein wertvolles industrielles Nebenprodukt hochwertig verwendet werden kann, um durch diese Kreislaufführung natürliche Ressourcen zu schonen.

Aus betontechnischer Sicht erscheint ein vermehrter Einsatz von Portlandhütten- und Hochofenzementen durchaus sinnvoll.

Entwicklungsperspektiven zur Erweiterung des Marktanteils werden gegenwärtig insbesondere im Bereich der Zemente mit mittleren Hüttensandgehalten gesehen (CEM II, Portlandhüttenzemente). Von Seiten der Zementindustrie ist sowohl das Potential als auch der Wille hierzu vorhanden. Zur Zeit wird daher in verschiedenen Bereichen (Gespräche mit Bauherren und Anwendern, Bauberatung, Normungsgremien, Fachveröffentlichungen) intensiv daran gearbeitet, diese Entwicklung voranzutreiben.

5 Literaturverzeichnis

BUNDESVERBAND DER DEUTSCHEN ZEMENTINDUSTRIE (BDZ) (1971 bis 1998): Zement - Zahlen und Daten.-

SCHIESSL, P. & MENG, B. (1998): Neuer Ansatz zur Charakterisierung der Porenstruktur zementgebundener Baustoffe im Hinblick auf die Interpretation von Transportvorgängen.-

Aachen (Institut für Bauforschung).

VEREIN DEUTSCHER ZEMENTWERKE (VDZ) (1984): ZementTaschenbuch.- Wiesbaden (Bauverlag GmbH).

WESCHE, K. (1993): Baustoffe für tragende Bauteile.- Band 2, 3. Aufl; Wiesbaden, (Bauverlag GmbH).