

Production of Climate-Friendly Binders as Alternatives to Cement through Thermochemical Treatment of Mineral By-Products and Wastes

Christian Adam, Katharina Schraut, Burkart Adamczyk, Karin Weimann and Gregor Gluth

The cement industry is one of the main emitters of CO₂ and faces significant challenges against the background of the transformation of our society towards climate neutrality. Over the past decades, the process of cement production has been continuously optimized and CO₂ emissions were reduced by around 20 %. Today, CO₂ emissions in cement production mainly occur during the calcination of the limestone and can hardly be reduced by any further measures due to the used raw materials. In addition to technical approaches for CO₂ capture and subsequent storage or utilization, the search for alternative binders is also being intensified. Of particular interest is the production of alternative binders from mineral residues and by-products which, due to their chemical composition and the scale of their occurrence, may in principle be suitable for binder production.

A promising technological approach to produce new binders could be melting processes combined with pyrometallurgical production routes. Targeted conversion of the non-reactive mineral phases into new mineral phases with good binder properties could also be achieved by melting processes. Because of the high temperatures required, the implementation of these new processes should, if possible, be carried out in existing pyrometallurgical production routes, such as steel production. The heterogeneity of some material flows could also be challenging.

This article focusses on the thermochemical treatment of different mineral residues, aiming at an improvement of binder properties. Processed wastes and by-products such as concrete fines, steel making slags and other slag types could be used to save raw materials and avoid CO₂-emissions.

Erzeugung klimaschonender Bindemittel als Alternativen zu Zement durch thermochemische Behandlung von mineralischen Nebenprodukten und Abfällen

Christian Adam, Katharina Schraut, Burkart Adamczyk, Karin Weimann und Gregor Gluth

1.	Anforderungen an neue Bindemittel.....	374
2.	Mineralische Reststoffe als neue Sekundärrohstoffquellen	375
3.	Schmelzprozesse als methodischer Ansatz.....	380
4.	Beispiel Stahlwerksschlacke (SlagCEM Projekt).....	380
5.	Zusammenfassung und Ausblick.....	382
6.	Literatur.....	383

Die Zementindustrie erzeugt etwa 6 – 7 % der globalen CO₂-Emissionen und steht damit als Industriezweig vor dem Hintergrund einer anvisierten Klimaneutralität vor gewaltigen Herausforderungen. Der Prozess der Klinkerherstellung wurde über die vergangenen Jahrzehnte bereits kontinuierlich optimiert. Seit 1990 ist es der deutschen Zementindustrie gelungen, die spezifischen CO₂-Emissionen der Zementproduktion u. a. durch den Einsatz alternativer, nicht fossiler Brennstoffe und durch Absenkung des Klinkergehalts im Zement um 20 % zu senken [32]. Weitere konventionelle Minderungsstrategien versprechen jedoch nur noch wenig zusätzliche Reduktion. Im Falle des Portlandklinkers besteht die Schwierigkeit darin, dass zwei Drittel der CO₂-Emissionen rohstoffbedingt durch die Entsäuerung des Kalksteins (CaCO₃) anfallen, die durch die beschriebenen Maßnahmen nicht weiter abgesenkt werden können. Vielmehr wird es erforderlich sein, noch zu entwickelnde oder zu optimierende Technologien anzuwenden und gegebenenfalls alle relevanten Ebenen wie Produktion, Weiterverarbeitung und Anwendung von Zement und Beton neu zu denken. Neben technologischen Ansätzen zur CO₂-Abscheidung mit nachfolgender langfristiger Speicherung (Carbon Capture and Storage – CCS) oder Verwertung (Carbon Capture and Utilisation – CCU) werden auch alternative Rohstoffe für die Zementproduktion und alternative Bindemittel in Betracht zu ziehen sein [11].

Eine Erfolgsgeschichte bei der Substitution von Portlandklinker ist die Nutzung der sogenannten Hüttensande, welche heute erfolgreich in den CEM III Zementen (Hochofenzementen) zum Einsatz kommen und dadurch jährlich etwa 8 Millionen t Klinker bzw. 6 – 7 Millionen t CO₂ einsparen [31]. Hüttensande werden bei der Herstellung von Roheisen aus Eisenerz im Hochofen durch Granulation der Hochofenschlacken erzeugt.

Im Zuge der Umstellung der Stahlproduktion auf eine Direktreduktion der Erze mit Wasserstoff und anschließender Herstellung von Rohstahl im Elektrolichtbogenofen aus Stahlschrott und Eisenschwamm aus der Direktreduktion (Direct Reduced Iron – DRI), wird diese Produktionsroute jedoch in den kommenden Jahrzehnten eingestellt werden. Die klassischen Hüttensande werden dementsprechend zukünftig nicht mehr für die Zementproduktion zur Verfügung stehen, was den Weg zur Klimaneutralität für die Zementindustrie deutlich erschwert. Hierbei muss angemerkt werden, dass die CO₂-Emissionen des Hüttensandes bisher zum Teil der Stahlproduktion zugeordnet sind und auch hierbei die Entsäuerung des Schlackebildners Kalk mit entsprechender CO₂-Freisetzung stattfindet. Dennoch sollten auch die zukünftigen Stahlproduktionsrouten eine Verwertung der neuen Typen von Elektroofenschlacken auf Basis von Schrott und DRI im Bereich der Zementproduktion zum Ziel haben. Hier wird es zukünftig verstärkt technische Maßnahmen im Bereich der Schlackennachbehandlung geben, die zielgerichtet Schlacken für die Verwertung in Bindemitteln erzeugt.

Ein weiteres Beispiel für Hauptbestandteile des Zements, die den CO₂-intensiven Portlandklinker substituieren, sind die Steinkohlenflugaschen, welche aufgrund ihrer puzzolanischen Eigenschaften erfolgreich eingesetzt werden. Auch dieser Sekundärrohstoff wird jedoch zukünftig nach einem Ausstieg aus der Kohleverstromung nicht mehr für die Zementproduktion zur Verfügung stehen. Die Zementindustrie wird daher nach Alternativen für die bisher verwendeten Sekundärrohstoffe suchen und ihre Rezepturen entsprechend anpassen und flexibler gestalten müssen als es bisher der Fall war. Dies wird nur gelingen, wenn sie ihre Kooperation auf weitere Industriezweige ausdehnt, um gemeinsam neue Sekundärrohstoffpotentiale zu erschließen. Ein wichtiger Aspekt dabei ist der Verzicht auf karbonatische Rohstoffe, die entsprechend mit der Freisetzung von fossilem CO₂ einhergehen, wie etwa der Kalkstein. Die Entsäuerung von Kalkstein wird zukünftig vor dem Hintergrund der Klimaneutralität entweder weitestgehend zu vermeiden oder mit CCS- bzw. CCU-Technologien verbunden sein müssen. Fossile Energieträger für die Wärmebereitstellung im Brennprozess müssen vollständig durch regenerative (CO₂-neutrale) Energieträger ersetzt werden. Strom als Energieträger für die Herstellung von Zementen kann vorteilhaft sein, da er aus regenerativen Quellen hergestellt werden kann, wobei sich energieintensive Branchen wie die Zement- und die Stahlindustrie nach dem Angebot an grünem Strom ausrichten müssten und dabei gegebenenfalls sogar temporäre Überkapazitäten nutzbringend abfangen können.

1. Anforderungen an neue Bindemittel

Neue Bindemittel und Zemente mit neuen Zementhauptbestandteilen müssen den geltenden Normen und Regelwerken hinsichtlich Festigkeitsentwicklung, Zusammensetzung, Umweltverträglichkeit usw. entsprechen. Naturgemäß besteht immer ein Verzug zwischen der Entwicklung neuer Prozesse und Materialien und ihrer Berücksichtigung in der Regelsetzung. Umso wichtiger ist es, dass gegenwärtige Forschungen im Bereich klimaschonender Bindemittel und Zementhauptkomponenten frühzeitig auch auf die Regelsetzung ausgerichtet sind und gegebenenfalls relevante Normen angepasst oder entwickelt werden.

Eine besonders wichtige Rolle für die Akzeptanz neuer Bindemittel und Zementhauptbestandteile spielt neben den eben genannten Eigenschaften die Dauerhaftigkeit von aus ihnen hergestellten Betonen. Beispiele sind der Carbonatisierungswiderstand und der Chlorideindringwiderstand von Betonen, da diese maßgeblich die Lebensdauer von Betonbauteilen mit Bewehrungsstahl bestimmen. Neue Materialien müssen hinsichtlich der Dauerhaftigkeit konventionellen Zementen zumindest entsprechen bzw. die mit ihnen erzielbaren CO₂-Einsparungen in einem sinnvollen Verhältnis zu ihrer Leistungsfähigkeit stehen, damit sie tatsächlich einen Beitrag zur Nachhaltigkeit bzw. zum Klimaschutz leisten. Da sich neue Bindemittel und Zemente mit neuen Zementhauptbestandteilen z. T. erheblich in Zusammensetzung und Eigenschaften von herkömmlichen Zementen unterscheiden, sind geltende Prüfvorschriften zu bewerten und gegebenenfalls neue zu entwickeln [19, 10, 33].

Ein weiterer sehr wichtiger Aspekt ist die Verfügbarkeit der Rohstoffe bzw. neuen Zementhauptbestandteile, sowohl hinsichtlich der insgesamt verfügbaren Mengen bzw. der anfallenden Massenströme als auch hinsichtlich der Transportwege zum Herstell- bzw. Einsatzort, also im Allgemeinen dem Zementwerk. Diese bestimmt wesentlich die ökonomische Sinnhaftigkeit der neuen Materialien für den jeweiligen Hersteller bzw. Anwender sowie den erzielbaren Effekt für den Klimaschutz und sollte daher frühzeitig gemeinsam mit den technischen Eigenschaften betrachtet werden.

2. Mineralische Reststoffe als neue Sekundärrohstoffquellen

Bisher als Hauptbestandteile in Zementen eingesetzte (Sekundär)-Rohstoffe wie Hütensand, Steinkohlenflugasche und gebrannter Ölschiefer tragen zur Endfestigkeit des Betons aufgrund ihrer latent hydraulischen oder puzzolanischen Eigenschaften bei. Aus diesem Grund sind diese Sekundärrohstoffe begehrte Bestandteile in Zementen und ermöglichen die Absenkung des Bedarfs an Portlandklinker und damit der CO₂-Emissionen. Es fallen jedoch auch vielfältige Abfälle oder Nebenprodukte industrieller Prozesse oder aus der Abfallbehandlung an, die zwar keine oder nur geringe Bindemittelleigenschaften aufweisen, aber dennoch aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung und der Größenordnung ihres Anfalls als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Bindemitteln prinzipiell geeignet sind. Einige dieser Stoffe sind exemplarisch in Tabelle 1 aufgeführt.

Ein von der chemischen Zusammensetzung her geeigneter Stoffstrom ist aufgrund seiner Herkunft der Betonbrechsand. Betonbrechsande entstehen bei der Zerkleinerung von Altbeton aus Abbruchaktivitäten im Korngrößenbereich 0 – 2 bzw. 0 – 4 mm. In Abhängigkeit von der Art der Aufbereitung und dem jeweiligen Altbeton fallen in der Regel zwischen 20 und 40 % des Ausgangsmaterials als Betonbrechsand an. Aufgrund der unterschiedlichen Herkunft der zu brechenden Altbetone kann die Zusammensetzung der Brechsande sehr unterschiedlich sein und Verunreinigungen mit Stör- oder Schadstoffen sind möglich. Betonbrechsande sind trotz ihrer Heterogenität als Sekundärrohstoffe besonders interessant, weil sie in großen Mengen anfallen und bisher keine hochwertigen Verwertungswege etabliert sind. Allein in Deutschland

fielen im Jahr 2018 rund 60 Millionen t Bauschutt an [14]. Entsprechend liegt Altbeton in einer Größenordnung mehrerer Millionen Tonnen jährlich vor. Die Herausforderung besteht darin, dieses Material für eine weitere Verwertung möglichst sortenrein zurückzugewinnen.

Betonbrechsand besteht überwiegend aus der zuvor im Altbeton eingesetzten natürlichen Gesteinskörnung sowie aus Zementstein, dem festen Produkt der Reaktion von Zement mit Wasser. Die Zusammensetzung des Betonbrechsandes ist im Vergleich zum Klinker zu höheren SiO_2 -Gehalten und entsprechend geringeren CaO -Gehalten verschoben. Bereits Mitte der 2000er Jahre gab es Untersuchungen zur Verwendung von Betonbrechsand in der Zementklinkerherstellung mit dem Ziel sowohl primäre Rohstoffe wie Kalkstein bzw. Kalkmergel und Sand einzusparen als auch den Energieverbrauch und CO_2 -Emissionen zu reduzieren. In einer 2007 veröffentlichten Studie wurde die Zusammensetzung von 22 unterschiedlichen Brechsanden in Hinblick auf einen möglichen Einsatz in der Zementklinkerherstellung untersucht [12]. Zusätzlich wurden das bei der Nassaufbereitung des Betonbrechsandes angefallene natursteinreiche Produkt, vorgesehen für den Wiedereinsatz als natürliche Gesteinskörnung, sowie zwei ebenfalls angefallene zementsteinreiche Reststoffe untersucht. Ein Überblick über die Spannweite der Inhaltsstoffe findet sich in Tabelle 1, aus dieser Übersicht wurde jedoch ein Betonbrechsand, Nr.15, der sich signifikant von den anderen untersuchten Materialien unterschied (Bild 1), ausgenommen. Aus diesen 25 Betonbrechsanden wurden 6 unterschiedliche Sande sowie das Produkt und die beiden zementsteinreichen Reststoffe aus der Nassaufbereitung ausgewählt, um Modellrechnungen für eine mögliche Klinkerproduktion zu erstellen und zu bewerten. Die Berechnungen ergaben eine potentielle Reduktion der CO_2 -Emissionen im Bereich 1 – 3 % sowie eine mögliche Einsparung von natürlichen Rohstoffen zwischen 5 – 10 % der eingesetzten Materialien. In Abbildung 1 ist die Zusammensetzung der Betonbrechsande in dem Dreistoffdiagramm $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ in Relation zu Klinker dargestellt. Betonbrechsand 15 ist in seiner Zusammensetzung dem Klinker am ähnlichsten, stellt aber wie bereits angedeutet eine Ausnahme dar. Die Proben S, L und F entsprechen Produkt und zementsteinreichen Reststoffen aus der Aufbereitung von Brechsand 1.

Ein vielversprechender Ansatz zur Verwertung von Betonbrechsanden wurde erst kürzlich publiziert [36, 27]. In diesen Arbeiten wurde ein CCU-Ansatz für die Nutzung von Zementstein aus aufbereitetem Betonbrechsand untersucht. Dabei wurde künstlich hergestellter, bereits hydratisierter Zementleim im Labormaßstab unter verschiedenen, moderaten Bedingungen recarbonatisiert. Der entstandene carbonatisierte Zementstein bestand hauptsächlich aus Calcit sowie Tonerdegel und Kieselgel. Die Tonerde- und Kieselgele waren sehr reaktiv und unter den entsprechenden Bedingungen als vielversprechende Ersatzstoffe für Zementklinker in Kompositzementen nutzbar. Die Berechnungen ergaben, dass bei einer Substitution von Kalkstein durch diese Sekundärrohstoffe mehr als 30 % der CO_2 -Emissionen eingespart werden könnten. Bis zu 40 % des Zementklinkers könnten durch carbonatisierten Zementstein in der Zementproduktion substituiert werden. Voraussetzung hierfür ist jedoch die vollständige Trennung von natürlicher Gesteinskörnung und Zementstein im zuvor genutzten Aufbereitungsverfahren für Betonbrechsande, ansonsten kann ein siliziumreicher Einsatzstoff wie Betonbrechsand

nur in den Zementwerken eingesetzt werden, in denen in der Rohstoffmischung Siliziumträger als Korrekturstoffe benötigt werden und dies auch nur in der Menge, mit der der Bedarf an Silizium für eine gute Rohstoffmischung gedeckt ist [12].

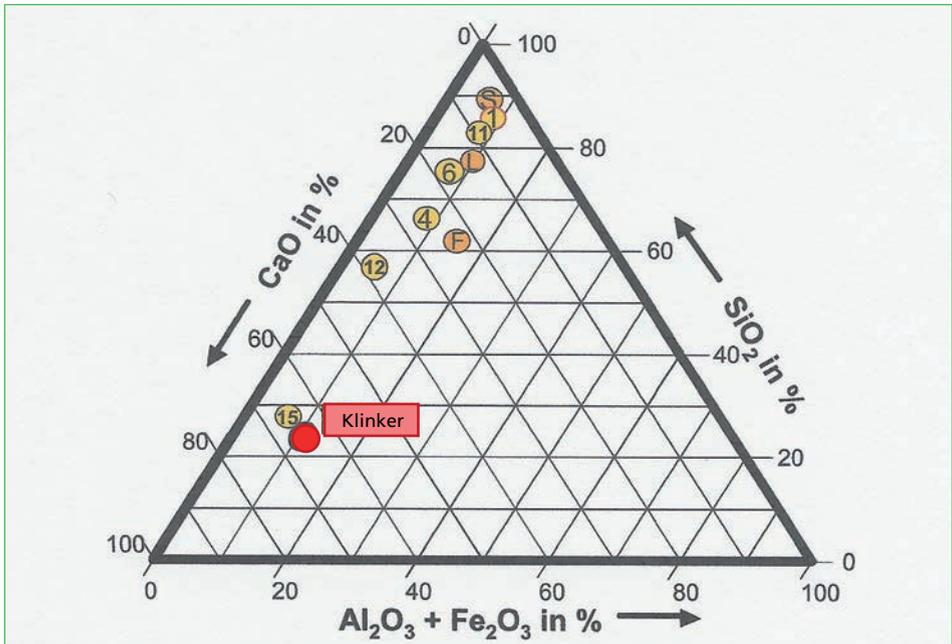


Bild 1: Dreistoffdiagramm CaO – SiO₂ – Al₂O₃+Fe₂O₃ in dem die Zusammensetzung von 6 Betonbrechsanden dargestellt ist, die in einer computergestützten Simulation des Klinkerprozesses untersucht wurden im Vergleich zu Klinker. Eingetragen sind auch die durch Nassaufbereitung der Brechsandprobe 1 gewonnenen Fraktionen S, L und F.

Quelle: Hauer, B.; Ramolla, S. et al.: Potenziale des Sekundärstoffeinsatzes im Betonbau – Teilprojekt B1. In: Deutscher Ausschuss für Stahlbeton DAfStb; Fachbereich 07 des NA Bau im DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.): Schlussberichte zur ersten Phase des DAfStb/BMBF-Verbundvorhabens "Nachhaltig Bauen mit Beton". DAfStb-Heft 572. Beuth Verlag GmbH, 2007, S. 131 – 222.

Ein interessanter technologischer Ansatz zur Herstellung neuer Bindemittel aus Betonbrechsanden wird von den Autorinnen und Autoren dieses Beitrags in Schmelzprozessen gesehen, die mit pyrometallurgischen Produktionsrouten kombiniert werden. Im Betonbrechsand liegt der Zement bereits in seiner endgültigen Form vor, d.h. die zementtypischen hydraulisch aktiven Phasen haben hier bereits nahezu vollständig reagiert. Trotz einer vergleichbaren chemischen Zusammensetzung unterscheidet sich die Mineralogie und Reaktivität daher beträchtlich von dem Ausgangsprodukt Zement. Erst in schmelzflüssiger Form werden die komplexen Mineralphasen, die dem Zement beim Abbinden seine Festigkeit geben, wieder aufgelöst und in ihre einzelnen oxydischen Bestandteile zerlegt. Beim Erstarren der Schmelze bilden sich dann je nach chemischer Zusammensetzung des Ausgangsmaterials die hydraulisch aktiven Phasen wie etwa Tricalciumsilikat (Ca₃SiO₅, Alit) und Dicalciumsilikat (Ca₂SiO₄, Belit) neu aus. Das Schmelzen von Betonbrechsand erfordert allerdings sehr hohe Temperaturen von 1.500 °C und höher. Derartige Temperaturen werden bei der Herstellung von Stahl

erreicht. Die hier zwingend erforderlichen Schlacken werden im Wesentlichen aus den typischen Schlackebildnern Kalk und Quarzsand gebildet, die auch im Betonbrechsand die Hauptkomponenten darstellen. Denkbar wäre also zumindest eine partielle Substitution dieser Rohstoffe durch den Betonbrechsand. Die solcherart erzeugte Schlacke wiederum wäre nach ihrem metallurgischen Einsatz so zu konditionieren, dass sie beim Erstarren hydraulisch aktive Phasen ausbildet und für einen direkten Einsatz im Zement geeignet ist – ein derartiger Ansatz ist exemplarisch in Kapitel 4 beschrieben. Auf diese Weise kann der Kreislauf über den Weg *Zement – Beton / Nutzung – Abriss / Brechsand – Schlackerohstoff – Schlacke – Zement* geschlossen werden. Ein derartiger Kreislauf setzt bei Einsatz alternativer Energien lediglich einmalig die CO_2 -Menge des im Kreislauf enthaltenen Kalks frei. Neben der Einsparung von Primärrohstoffen würde daher auch die CO_2 -Freisetzung durch das Entsäuern des Kalks wegfallen. Schwierigkeiten beim Einsatz von Betonbrechsand als Schlackebildner können sich jedoch aufgrund seiner Heterogenität ergeben: Da Schlacken in metallurgischen Prozessen bestimmte Aufgaben, wie z.B. die Aufnahme von Verunreinigungen, zu erfüllen haben und ihre Zusammensetzung auf den jeweiligen Prozess daher speziell angepasst sein muss, würden Rohstoffe wie der Brechsand mit z.T. stark wechselnder Zusammensetzung zusätzliche logistische Maßnahmen erfordern. Darüber hinaus wird zu untersuchen sein, welchen Einfluss weitere im Brechsand vorkommende Bestandteile wie z.B. Alkalien und Sulfat auf die metallurgischen Prozesse haben werden.

Metallurgische Schlacken stehen dem Zement aufgrund ihrer oft sehr ähnlichen chemischen Zusammensetzung sehr nahe: In beiden Stoffen sind CaO und SiO_2 die Hauptkomponenten, MgO , Al_2O_3 und oft auch FeO stellen die üblichen Nebenkomponten dar. Folgerichtig hat die Hochofenschlacke in ihrer granulierten Form als Hüttensand über viele Jahrzehnte eine Erfolgsgeschichte im Zement geschrieben und sich von einem notwendigen Reststoff zu einem echten Nebenprodukt mit Marktwert entwickelt. Mit dem Umstieg der Stahlindustrie auf Direktreduktionsverfahren und dem damit verbundenen Wegfall der Hochofenschlacken bricht eine wichtige und bewährte Rohstoffquelle für die Zementproduktion ein. Trotzdem werden für die Herstellung von Stahl auch auf Basis von DRI nach bisherigem Stand immer Schlacken erforderlich sein, und es kann keinesfalls als sicher angesehen werden, dass ein Ende der Hochofenroute auch ein Aus für den Hüttensand bedeutet. Die Schlacken, die in der DRI-Route im Elektrolichtbogenofen erzeugt werden, unterscheiden sich chemisch vom Hüttensand. Sie sind in der Regel deutlich CaO -haltiger und damit basischer und sind eher mit typischen Elektroofenschlacken (EOS) zu vergleichen. Um das CaO - SiO_2 -Verhältnis eines Hüttensandes zu erreichen, müssten diese Schlacken in flüssiger Form mit SiO_2 entsprechend konditioniert werden. Verfahrensbedingt enthalten diese Schlacken jedoch auch hohe Gehalte an Eisenoxiden und eine Reihe von Schwermetallen wie Cr, V und Mo, die für den Zement als kritisch anzusehen sind und für die teilweise sehr strenge Grenzwerte gelten. Der Gehalt dieser Schwermetalle geht auf den Einsatz von legiertem Stahlschrott beim gemeinsamen Einschmelzen mit dem Eisenschwamm aus der Direktreduktion im Elektrolichtbogenofen zurück. Für eine Verwendung im Zement müssten sowohl die hohen Eisenoxidgehalte als auch

die relevanten Schwermetallgehalte durch einen nachgeschalteten thermochemischen Behandlungsschritt signifikant reduziert werden, wobei die hierbei zurückgewonnene Metallphase als Rohstoff in den Kreislauf zurückgegeben werden kann. Darüber hinaus ließe sich der Eintrag von kritischen Schwermetallen wie Cr und V wirkungsvoll verringern, indem der Eisenschwamm aus der Direktreduktion nur mit sehr niedrig legiertem Stahlschrott versetzt und eingeschmolzen wird.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzungen einiger Sekundärrohstoffquellen aus verschiedenen industriellen Produktionsprozessen oder der Abfallbehandlung

	Rotschlamm (1)	Müllverbrennungsasche (2)	Papierasche (3)	Holzasche Fichte / Kiefer (4)	Betonbrech- sand (5)	Alumosilikate aus der Li- Produktion (6)	LD Schlacke (7)	Kupferschlacke (8)
Haupt- kompo- nenten	Ma.-%							
SiO ₂	6,5 – 11,8	17,7	22,3	49,3 / 68,18	39,0 – 77,9	69,2	12,1	10 – 71
TiO ₂	3,6 – 9	0,71	0,4	0,1 / 0,55	0,16 – 0,4	k.A.	0,5	0 – 2
Al ₂ O ₃	14,4 – 18,9	8,92	12,0	9,4 / 7,04	2,6 – 5,1	20,0	1,8	0 – 19
Fe ₂ O ₃	40,8 – 58,2	8,39	0,6	8,3 / 5,45	1,27 – 2,85	0,5	28,6	1 – 62
MnO	0,02 – 0,07	0,15	k.A.	k.A.	0,05 – 0,25	0,1	4,6	0 – 7
MgO	0,1 – 1,1	1,24	2,4	1,1 / 2,43	0,5 – 2,75	0,0	3,6	0 – 6
CaO	3,7 – 13,4	18,31	44,2	17,2 / 7,89	5,0 – 28,5	2,2	43,5	0 – 22
Na ₂ O	2,4 – 8,0	2,88	0,2	0,5 / 1,2	0,26 – 0,8	0,4	0,1	0 – 4
K ₂ O	0,1 – 1,3	0,93	0,4	9,6 / 4,51	0,53 – 1,94	4,5	<0,03	0 – 5
P ₂ O ₅	0,1 – 0,5	1,29	k.A.	1,9 / 1,56	0,05 – 0,11	0,4	1,1	n.a.
SO ₃	0,3 – 2,2	0,96	3,6	2,6 / 1,19	0,27 – 1,02	k.A.	0,2	n.a.

(1) Gentzmann et al. 2021, Bereiche für 5 verschiedene europäische Rotschlämme [8]

(2) Klymko et al. 2017 Guidance document on hazard classification of MSWI bottom ash (Mittelwerte) [12]

(3) Gluth et al. 2014, Zusammensetzung einer untersuchten Papierasche [9]

(4) Vassilev et al. 2010, Daten für verschiedene Holzaschen [30]

(5) Hauer et al. 2007, Daten von 22 verschiedenen Brechsanden aus 15 Bauschutttaufbereitungsanlagen [11]

(6) Borges et al. 2016, Alumosilikate aus einer Li-Produktionsanlage in Brasilien [2]

(7) Schraut et al. 2021, Zusammensetzung einer untersuchten LD-Schlacke [24]

(8) Piatak et al. 2015, Daten für mehr als 100 Schlacken [20]

Eine in verhältnismäßig großer Menge (etwa 30 – 40 Millionen t pro Jahr weltweit [29]) anfallende Schlacke ist Kupferschlacke. Auch diese enthält im Allgemeinen nennenswerte Mengen an Schwermetallen [21], und darüber hinaus ist ihre Reaktivität normalerweise nicht für eine Verwendung als Zementhauptbestandteil ausreichend [29]. Wie oben für EOS beschrieben, könnten die Schwermetallgehalte der Schlacke durch thermochemische Behandlung herabgesetzt werden. In diesem Behandlungsschritt kann gegebenenfalls auch die chemische Zusammensetzung der Schlacke angepasst werden, um eine höhere Reaktivität zu erzielen. Jüngere Ergebnisse zur alkalischen Aktivierung synthetischer Stellvertreter solcher Schlacken [26] zeigen, dass hierfür, wie vermutet werden konnte, der amorphe Anteil eine wichtige Rolle spielt und dass dieser wiederum insbesondere vom CaO-Gehalt der Schlacke bestimmt wird, sodass auch hier ein verhältnismäßig einfaches Mittel zur Beeinflussung der Reaktivität zur Verfügung steht.

3. Schmelzprozesse als methodischer Ansatz

Das Aufschmelzen anorganischer Reststoffe führt in der Regel dazu, dass die mineralogischen Phasen zerstört und in ihre Grundbestandteile aufgebrochen werden. Je nach Zusammensetzung handelt es sich dabei um Ionen (z.B. Ca^{2+}) bzw. Ionenkomplexe (SiO_4^{4-}) oder ungeladene Moleküle, die in mehr oder weniger assoziierter Form in der Schmelze vorliegen. Silikatische Schmelzen enthalten beispielsweise tetraederförmige SiO_4^{4-} -Anionenkomplexe, die durch Sauerstoffbrücken je nach Zusammensetzung und Temperatur der Schmelze zu langen Ketten oder Ringstrukturen verbunden sind. In hoch silikathaltigen Schmelzen sind die anionischen Verbunde zu hochkomplexen, dreidimensionalen Netzwerkstrukturen polymerisiert, die andere Bestandteile der Schmelze einschließen und deren Aktivität damit deutlich senken können. Die Erhöhung des Anteils an CaO in der silikatischen Schmelze führt zur Depolymerisation der silikatischen Strukturen, verringert damit die Viskosität der Schmelze und legt die in silikatischen Strukturen eingeschlossenen Bestandteile (z.B. Metalloxide) frei. Die Zusammensetzung einer Schmelze (u.a. die Basizität) wirkt sich somit auf die Reaktivität der enthaltenen Bestandteile erheblich aus. Der schmelzförmige Zustand kann nun genutzt werden, um thermochemische Reaktionen, wie z.B. die Reduktion und Separation von Metallen, vorzunehmen. Ein Beispiel ist die Reduktion von Metalloxiden durch Zugabe von Reduktionsmitteln wie Kohlenstoff, Aluminium oder Silizium. So können z.B. Stahlwerksschlacken, die Eisen- oder Chromoxid enthalten, reduktiv behandelt werden, wobei sich die erzeugten Metalle durch Dichteseparation von der mineralischen Schmelze abtrennen und damit für die Kreislaufwirtschaft zurückgewinnen lassen. Werden flüchtige Metalle wie Zink erzeugt können diese entsprechend über die Gasphase abgeschieden werden. Die Schmelze kann durch Zugabe von Korrekturstoffen so eingestellt werden, dass thermochemische Reaktionen begünstigt werden (z.B. Basizität der Schlacke) und die chemische Zusammensetzung für eine anschließende technische Anwendung, z.B. als Bindemittel, optimiert wird. Eine optimale chemische Zusammensetzung ist die Voraussetzung dafür, dass beim Abkühlen und Erstarren der Schmelze jene mineralogischen Phasen gebildet werden, die die gewünschten Produkteigenschaften (z.B. das Abbindeverhalten) bestimmen. Diese können darüber hinaus auch durch das Abkühlregime in bestimmten Grenzen beeinflusst werden. Um z.B. latent hydraulischen Hüttensand zu erhalten ist eine sehr rasche Abkühlung (Granulation) zum Erhalt eines glasigen Zustandes der Schmelze zwingend erforderlich. Für die Bildung der Hauptzementphasen Alit und Belit können auch langsame Abkühlregime von Vorteil sein [24, 25].

4. Beispiel Stahlwerksschlacke (SlagCEM Projekt)

Eine Verwendung von Linz-Donawitz-Schlacken (LDS), die bei der Herstellung von Rohstahl aus Roheisen im Linz-Donawitz-Konverter entstehen, in der Zementindustrie wurde in der Vergangenheit ausgiebig untersucht [18, 16, 1, 20]. Eine direkte Verwendung von LDS in der Zementherstellung wird jedoch durch den hohen Eisen-gehalt von bis zu 30 Ma.-% Fe_2O_3 und eine direkte Verwendung als Bindemittel durch den geringen Gehalt hydraulisch aktiver Phasen erschwert. Ein vielversprechender

Ansatz für eine höherwertige Verwendung von LDS ist die Reduktion des überwiegend oxidisch gebundenen Eisens in der schmelzflüssigen Schlacke zu metallischem Eisen mit anschließender gravimetrischer Separation [3, 4, 5, 6, 7, 15, 22, 23, 34, 35]. Die Abtrennung des Eisens aus LDS führt zu einer relativen Erhöhung des Ca- und Si-Anteils und verschiebt die chemische Zusammensetzung der reduzierten LDS stark in Richtung des Portlandklinkers. Dadurch wird beim Erstarren der reduzierten Schlacke Alit (Ca_3SiO_5), der Hauptbestandteil von Portlandklinker, gebildet [25].

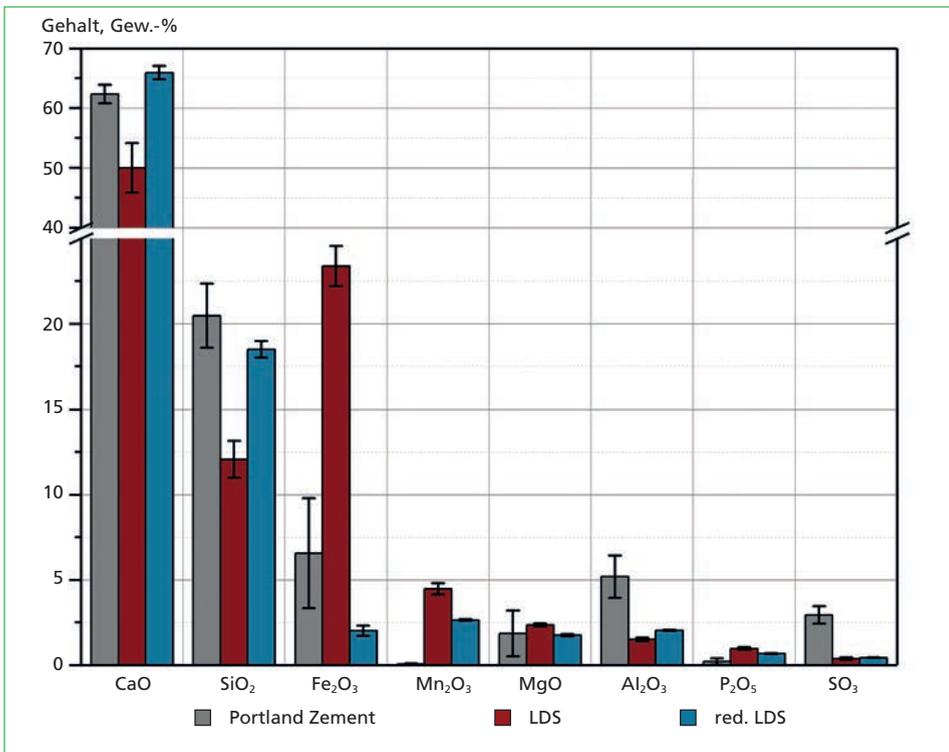


Bild 2: Chemische Zusammensetzung von LDS (rot) und LDS nach der carbothermischen Behandlung (blau) im Vergleich zu Portlandzement (grau)

Quelle Portlandzement: VDZ Verein Deutscher Zementwerke e.V. (VDZ): Hrsg. Dekarbonisierung von Zement und Beton – Minderungspfade und Handlungsstrategien. Düsseldorf, 2020

Quelle LDS und red.LDS: Schraut, K.; Adamczyk, B.; Adam, C.; Stephan, D.; Meng, B.; Simon, S.; von Werder, J.: Synthesis and characterisation of alites from reduced basic oxygen furnace slags. Cement and Concrete Research. 2021, 147, Artikelnr. 106518

Die Reduktion der Eisenoxide zu metallischem Eisen in der schmelzflüssigen Schlacke ist technisch jedoch eine große Herausforderung. Aufgrund der erhöhten Viskosität der reduzierten mineralischen Schmelze erfolgt der Prozess bei Temperaturen von $\sim 1.800^\circ\text{C}$, die das Verfahren großtechnisch unwirtschaftlich und bezüglich des Feuerfestmaterials problematisch machen. Derzeit beschäftigt sich das vom BMBF im Rahmen der ReMin-Förderinitiative geförderte Forschungsprojekt SlagCEM [28] damit, das Verfahren derart anzupassen, dass die Reduktion direkt nach dem Abstich im Stahlwerk

bei ~1.600 °C durchgeführt werden kann und eine großtechnische Umsetzung unter ökonomischen Bedingungen ermöglicht. Die Viskosität der flüssigen Schlacken soll durch eine Modifikation der chemischen Zusammensetzung so angepasst werden, dass sie in einem technisch geeigneten Bereich liegt und gleichzeitig ein Produkt mit guten zementtechnischen Eigenschaften erhalten wird.

Ebenso wie Hüttensand werden nach einer Abschaltung der Hochofenroute in Zukunft auch LDS-Schlacken nicht mehr verfügbar sein. Stattdessen werden künftig Direktreduktions-Elektroofenschlacken (DRI-EOS) das vorherrschende Nebenprodukt der Rohstahlherstellung sein. Obwohl vergangene und aktuelle Untersuchungen an LDS durchgeführt werden, rückt die Übertragung der Erkenntnisse auf DRI-EOS derzeit in den Fokus. Das aus den Versuchen mit LDS gewonnene Wissen bezüglich des Reduktionsverfahrens und der Modifikation der Schlacken soll auf die neue Chemie der DRI-EOS angewandt werden, um aus den DRI-EOS ebenso wie aus den LDS Roheisen zurückzugewinnen und gleichzeitig ein Bindemittel zu erzeugen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die Zementindustrie und weitere energieintensive Industrien wie etwa die Stahlindustrie stehen vor dem Hintergrund der Transformation unserer Gesellschaft zur Klimaneutralität vor erheblichen Herausforderungen. Ziel dieser Branchen ist perspektivisch die vollständige Vermeidung klimaschädlicher Emissionen – mit besonderem Fokus auf Kohlendioxid. Neben der Umstellung auf regenerative Energieträger, sind im Speziellen für die Zementindustrie die erheblichen Anteile an CO₂-Emissionen durch die Entsäuerung von Kalkstein zukünftig zu vermeiden. Da die hervorragenden Bindemeisteleigenschaften des bisher hauptsächlich in Zementen eingesetzten Portlandklinkers jedoch auf Calciumverbindungen wie Tri- und Di-Calciumsilikaten basieren, stellt die Substitution des Kalks derzeit für die Zementindustrie die größte Herausforderung dar. Neben vollständig neuen Bindemittelsystemen ohne Verwendung von Kalk und CCS/CCU-Technologien zur Vermeidung der CO₂-Emissionen bei Verwendung von Kalk, können Abfälle und Nebenprodukte wie etwa Betonbrechsand, verschiedene Schlacken und weitere Massenreststoffe sinnvoll zur Einsparung von Rohstoffen und zur Vermeidung von CO₂-Emissionen eingesetzt werden. Es gilt diese Potentiale von Sekundärrohstoffen branchenübergreifend zu identifizieren und Synergien zwischen den Branchen nutzbar zu machen. Hierbei werden neben der chemischen Zusammensetzung der Abfälle und Nebenprodukte auch die Verfügbarkeit und der Massenstrom relevante Kriterien sein. Die potenziellen Sekundärrohstoffe und deren Gemische mit chemisch ähnlicher Zusammensetzung wie die bisher verwendeten Bindemittel, können durch verschiedene technische Ansätze wieder in reaktive Bindemittel umgewandelt und damit nutzbar gemacht werden. Eine gezielte Umwandlung der nicht reaktiven mineralischen Phasen in neue mineralische Phasen mit guten Bindemeisteleigenschaften, kann u. a. durch Schmelzprozesse erzielt werden. In Schmelzen können bei hohen Temperaturen die bestehenden, nicht reaktiven mineralischen Phasen zerstört und neue mineralische

Phasen mit guten Bindemittleigenschaften erzeugt werden. Hohe Freiheitsgrade durch gezielte Einstellung der stofflichen Zusammensetzung der Schmelze, durch Stoffseparationen und durch geregelte Abkühlregimes können eine maßgeschneiderte Erzeugung neuer Bindemitteltypen ermöglichen. Aufgrund der hohen erforderlichen Temperaturen von Schmelzprozessen ist die Umsetzung dieser neuen Verfahren nach Möglichkeit in bestehenden pyrometallurgischen Produktions-routen wie etwa der Stahlproduktion vorzunehmen. So kann etwa der Einsatz von Betonbrechsand als Schlackebildner in der Stahlproduktion zielführend sein, wenn die Schlacke wieder zu einem Bindemittel prozessiert wird und in Zementen Verwendung findet. Eine stoffliche Kreislaufführung wäre hiermit gegeben, wobei der Einsatz von Kalkstein als Schlackebildner oder Rohstoff für die Zementproduktion, und damit die entsprechenden CO₂-Emissionen, vermieden werden. Die Entwicklung neuartiger Bindemittelsysteme auf Basis von Sekundärrohstoffen sollte von erforderlichen Anpassungen und neuen Entwicklungen in der Regelsetzung und Normung begleitet werden. Vor allem muss gewährleistet sein, dass die mit neuen Bindemitteln hergestellten Betone den hohen Anforderungen an Dauerhaftigkeit und Umweltverträglichkeit genügen. Des Weiteren sollte mit den etablierten Methoden, wie etwa der Lebenszyklusanalyse, untersucht werden, inwiefern und in welchem Umfang die neuen technischen Entwicklungen zu Nachhaltigkeit und Klimaschutz beitragen.

6. Literatur

- [1] Belhadj, E.; Diliberto C.; Lecomte A.: Characterization and activation of basic oxygen furnace slag, *Cement and concrete composites*, 34(1) (2012) 34 – 40.
- [2] Borges, P.H.R.; Santos, F.A.; Milikic, N.; Belieny, F.J.Jr.; Barsante, C.A.: Lithium Aluminosilicate Residue as Raw Material in the Production of Sustainable Concrete Masonry Units: A Brazilian Case. *The Open Construction and Building Technology Journal*, 2016, 10, S. 418 – 430
- [3] Dziarmagowski, M.; Karbowniczek M.; Pyzalski M.; Okon J.: Reduction of converter slag in electric arc furnace, *Ironmaking & steelmaking*, 19(1) (1992) 45 – 49.
- [4] Dziarmagowski, M.: Assessment of properties of non-metallic phase obtained during the converter slag reduction process, *Archives of Metallurgy*, 48 (2003) 201 – 207.
- [5] Dziarmagowski, M.; Suliga I.: Research on opportunities of modification of chemical composition of the non-metallic phase obtained in the converter slag reduction process, *Archives of Metallurgy and Materials*, 50(4) (2005) 955.
- [6] Dziarmagowski, M.; Drożdż P.: Determination of conditions of the converter slag reduction process in an electric arc furnace, *Archives of Metallurgy and Materials*, 52(4) (2007) 579 – 583.
- [7] Dziarmagowski M.: Possibilities of converter slag utilization, *Archives of Metallurgy and Materials*, 50(3) (2005) 769 – 782.
- [8] Gentzmann, M.; Schraut, K.; Vogel, C.; Gäbler, H.-E.; Huthwelker, T.; Adam, C.: Investigation of scandium in bauxite residues of different origin. *Applied Geochemistry*, 126, Artikelnr. 104898
- [9] Gluth, G. J. G.; Lehmann, C.; Rübner, K., Kühne, H.-C.: Reaction products and strength development of wastepaper sludge ash and the influence of alkalis. *Cement & Concrete Composites* 45 (2014) 82 – 88
- [10] Gluth, G. J. G.; Arbi, K.; Bernal, S. A. et al.: RILEM TC 247-DTA round robin test: carbonation and chloride penetration testing of alkali-activated concretes. *Materials and Structures*, 2020, 53, Artikelnr. 21

- [11] Habert, G.; Miller, S. A.; John, V. M.; Provis, J. L.; Favier, A.; Horvath, A.; Scrivener, K. L.: Environmental impacts and decarbonization strategies in the cement and concrete industries. *Nature Reviews Earth & Environment*. 2020, 1, 559 – 573
- [12] Hauer, B.; Ramolla, S. et al.: Potenziale des Sekundärstoffeinsatzes im Betonbau – Teilprojekt B1. In: Deutscher Ausschuss für Stahlbeton DAfStb; Fachbereich 07 des NA Bau im DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.): Schlussberichte zur ersten Phase des DAfStb/BMBF-Verbundvorhabens “Nachhaltig Bauen mit Beton”. DAfStb-Heft 572. Beuth Verlag GmbH, 2007, S. 131 – 222.
- [13] Klymko, T.; Dijkstra, J.J.; van Zomeren, A.: Guidance document on hazard classification of MSWI bottom ash. ECN, 1755 LE Petten, The Netherlands, ECN-E--17 – 024
- [14] Kreislaufwirtschaft Bau: Mineralische Bauabfälle - Monitoring 2018. Bundesverband Baustoffe – Steine und Erden (Hrsg.), Berlin, 2021, 16 Seiten.
- [15] Kubodera, S.; Koyama, T.; Ando, B.; Kondo, R.: An approach to the full utilization of LD slag, *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, 19(7) (1979) 419 – 427.
- [16] Li, J.; Yu, Q.; Wei, J.; Zhang, T.: Structural characteristics and hydration kinetics of modified steel slag, *Cement and Concrete Research*, 41(3) (2011) 324 – 329.
- [17] Mills, K.C.: Structure of liquid slags. In: Verein Deutscher Eisenhüttenleute (Hrsg.) *Slag Atlas*, 2. Aufl. Düsseldorf: Verlag Stahleisen, S. 2–8
- [18] Monshi, A.; Asgarani, M.K.: Producing Portland cement from iron and steel slags and limestone, *Cement and Concrete Research*, 29(9) (1999) 1373 – 1377.
- [19] Mundra, S.; Bernal, S. A.; Criado, M.; Hlaváček, P.; Ebell, G.; Reinemann, S.; Gluth, G. J. G.; Provis, J. L.: Steel corrosion in reinforced alkali-activated materials. *RILEM Technical Letters*, 2017, 2, S. 33 – 39
- [20] Neto, J.B.F.; Fredericci, C.; Faria, J.O.; Chotoli, F.F.; Ribeiro, T.R.; Malynowskyj, A.; Silva, A.L.; Quarcioni, V.A.; Lotto, A.A.: Modification of Basic Oxygen Furnace Slag for Cement Manufacturing, *Journal of Sustainable Metallurgy*, 3(4) (2017) 720 – 728.
- [21] Piatak, N. M.; Parsons, M. B.; Seal II, R. R.: Characteristics and environmental aspects of slag: a review. *Applied Geochemistry*, 2015, 57, S. 236 – 266
- [22] Piret, J.; Dralants, A.: Verwertung von LD-Schlacke zur Erzeugung von Portlandklinker und Roheisen, *Stahl und Eisen*, 104(16) (1984) 774 – 778.
- [23] Reddy, A.S.; Pradhan, R.; Chandra, S.: Utilization of basic oxygen furnace (BOF) slag in the production of a hydraulic cement binder, *International journal of mineral processing*, 79(2) (2006) 98 – 105.
- [24] Schraut, K.; Kargl, F.; Adam, C.; Ivashko, O.: *Journal of Physics: Condensed Matter* 33 (2021) 264003
- [25] Schraut, K.; Adamczyk, B.; Adam, C.; Stephan, D.; Meng, B.; Simon, S.; von Werder, J.: Synthesis and characterisation of alites from reduced basic oxygen furnace slags. *Cement and Concrete Research*. 2021, 147, Artikelnr. 106518
- [26] Simon, S.; Gluth, G. J. G.; Peys, A.; Onisei, S.; Banerjee, D.; Pontikes, Y.: The fate of iron during the alkali-activation of synthetic (CaO-)FeO_x-SiO₂ slags: an Fe K-edge XANES study. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 101, S. 2107 – 2118
- [27] Skocek, J. et al.: Carbon Capture and Utilization by mineralization of cement pastes derived from recycled concrete. *Scientific Reports* 10 (2020) 5614
- [28] SlagCEM: <https://www.bam.de/Content/DE/Projekte/laufend/SlagCem/slagcem.html>
- [29] Snellings, R.: Assessing, understanding and unlocking supplementary cementitious materials. *RILEM Technical Letters*, 2016, 1, S. 50 – 55

- [30] Vassilev, S. V.; Baxter, D.; Andersen, L. K.; Vassileva, C. G.: An overview of the composition and application of biomass ash. Part 2. Potential utilization, technological and ecological advantages and challenges. *Fuel* 105 (2013) 19 – 39
- [31] VDZ Verein Deutscher Zementwerke e. V. (VDZ) (Hrsg.): *Zementindustrie im Überblick 2019/2020*. Berlin: 2019
- [32] VDZ Verein Deutscher Zementwerke e.V. (VDZ): Hrsg. *Dekarbonisierung von Zement und Beton – Minderungspfade und Handlungsstrategien*. Düsseldorf, 2020
- [33] Winnefeld, F; Gluth, G. J. G.; Bernal, S. A. et al.: RILEM TC 247-DTA round robin test: sulfate resistance, alkali-silica reaction and freeze–thaw resistance of alkali-activated concretes. *Materials and Structures*, 2020, 53, Artikelnr. 140
- [34] Wulfert, H.; Keyßner, M.; Ludwig, H.; Adamczyk, B.: Metal recovery and conversion of steel slag into highly reactive cement components/Metallgewinnung und Umwandlung von LD-Schlacke in hochreaktive Zementkomponenten, *ZKG Int*, 9 (2013) 34 – 40.
- [35] Wulfert, H.; Keyßner, M.; Ludwig, H.; Adamczyk, B.; Schiffers, A.: Hochreaktive Zementkomponenten aus Stahlwerksschlacken verbessern Ökologie und Ökonomie/ Highly reactive cement components from steel slag for optimized ecology and economy, *Stahl und Eisen*, 133(12) (2013) 45 – 50.
- [36] Zajac, M. et al.: Effect of carbonated cement paste on composite cement hydration and performance. *Cement and Concrete Research*, 134, 2020, S.1 – 19.

Ansprechpartner



Dr.-Ing. Christian Adam

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Thermochemische Reststoffbehandlung
und Wertstoffrückgewinnung
Fachbereichsleiter
Richard-Willstätter-Straße 11
12489 Berlin
+49 30 8104 5670
christian.adam@bam.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar

Stephanie Thiel, Elisabeth Thomé-Kozmiensky,
Dieter Georg Senk, Hermann Wotruba,
Helmut Antrekowitsch, Roland Pomberger (Hrsg.):

Mineralische Nebenprodukte und Abfälle 9
– Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen –

ISBN 978-3-944310-58-9 Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH

Copyright: Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc., Dr.-Ing. Stephanie Thiel
Alle Rechte vorbehalten

Verlag: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH • Neuruppin 2022
Redaktion: Dr.-Ing. Stephanie Thiel
Erfassung und Layout: Claudia Naumann-Deppe, Martin Graß,
Cordula Müller, Roland Richter, Janin Burbott-Seidel
Druck: Universal Medien GmbH, München

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funk-sendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.