

„Portlandzementfreie Bindemittel – auch in der Baustoffindustrie werden Alternativen gesucht!“

Ricarda Tänzer und Dietmar Stephan

„Portlandzement ist das im Massivbau eingesetzte Bindemittel par Excellence“, so schreibt es Herr Bier in [Woche 6](#) (Bindemittel, Spezialzemente und Ternäre Systeme) der aktuellen Wochenschau 2011. In der Tat gilt Zement als das wichtigste Bindemittel der Baustoffindustrie. Das Wort Zement leitet sich ursprünglich von dem römischen „Opus Cementitium“ ab, einer Bautechnik, mit der die alten Römer betontechnische Pionierarbeit leisteten. Seit dem 19. Jhd. spricht man von Zement als Bindemittel. Die Hauptbestandteile des Zements sind CaO (60-70 M.-%), SiO_2 (20-25 M.-%), Al_2O_3 (4-7 M.-%) und Fe_2O_3 (0,02-5 M.-%) (siehe Abbildung 1). Als Rohstoffe werden insbesondere Kalkstein, Ton und Mergel eingesetzt. Nach der Gewinnung werden die grobstückigen Rohstoffe zerkleinert, gemahlen und homogenisiert. Im darauffolgenden Brennprozess wird in einem ersten Schritt der Kalkstein bei Temperaturen um $900\text{ }^\circ\text{C}$ „entsäuert“. Bei diesem Vorgang, der auch als Calcinierung bezeichnet wird, spaltet der Kalkstein Kohlenstoffdioxid ab.

In einem zweiten Schritt erfolgt bei Temperaturen um $1450\text{ }^\circ\text{C}$ die Sinterung, d.h. Teilaufschmelzen der Bestandteile bei gleichzeitiger Gefügeverdichtung, zu verschiedenen Zementklinkerphasen. Nach dem Brennprozess wird der Zementklinker abgekühlt und gelagert oder zu verschiedenen Zementprodukten weiterverarbeitet. Mit *Joseph Aspdin* begann im Jahr 1824, das als Geburtsjahr des Portlandzementes gilt, die intensive Entwicklungen der Produktionseinrichtungen und Herstellverfahren. Anregungen holten sich die Ingenieure aus der Ziegelindustrie, in der zum Brennen Kammer- und Ringöfen verwendet wurden, und der Kalkindustrie, in der insbesondere Schachtöfen zum Einsatz kamen. Die Einführung des Drehrohrofens des Engländers F. Ransome revolutionierte 1885 die noch junge Zementindustrie. Schlagartig war die Möglichkeit gegeben kontinuierlich, d.h. ununterbrochen Zementklinker zu brennen. Dadurch wurde nicht nur der Durchsatz sprunghaft erhöht, sondern auch die Zementqualität verbessert, der Arbeitsaufwand verringert und die Herstellkosten vermindert. Die Weiterentwicklung der Produktionsprozesse bis heute hat dazu geführt, dass die Produktivität fortdauernd gesteigert werden konnte. Das „World Business Council for Sustainable Development“ (WBCSD) gibt in seinem Report „Cement Technology Roadmap - Carbon emissions reductions up to 2050“ von 2009 an, dass 2006 weltweit 2,55 Mrd. Tonnen Zement produziert wurden [1]. Aufgrund des Wirtschaftswachstums in Schwellenländern wie China und Indien wird die Nachfrage nach Zement in den nächsten Jahrzehnten weiter steigen. Für 2050 prognostiziert das WBCSD ausgehend von einem niedrigen Nachfragewachstum eine Produktionssteigerung von ca. 45 % Zement weltweit bezogen auf das Jahr 2006. Bei einem hohen Nachfragewachstum wird sogar eine Steigerung um 72,5 % vorausgesagt, was rund 4,4 Mrd. t Zement pro Jahr entsprechen würde. Bei der Herstellung von 1 t Zementklinker entsteht durchschnittlich ca. 1 t CO_2 . Demnach könnte 2050 die durch die Zementherstellung bedingte CO_2 -Emission jährlich bis zu 4,4 Mrd. t betragen [1]. In Deutschland konnte, unter anderem durch Verwendung von Sekundärbrennstoffen, wie

Reifen, Tiermehle oder Klärschlamm, die spezifische CO₂-Emission pro Tonne Zementklinker auf 0,614 t CO₂ im Jahr 2007 gesenkt werden [2]. Dabei werden rohstoffbedingt je produzierte Tonne Zementklinker ca. 0,5 t CO₂, durch die Entsäuerung des Kalksteins freigesetzt. Damit ist in Deutschland die Reduzierung des CO₂-Ausstoßes durch prozesstechnische Maßnahmen sowie den Einsatz von Sekundärbrennstoffen weitgehend ausgereizt.

Eine Möglichkeit die CO₂-Bilanz von Produkten auf Basis von Portlandzement zu verbessern ist der Einsatz von Sekundärrohstoffen. Das sind Stoffe, die durch Aufbereitung (Recycling) aus Nebenerzeugnissen gewonnen werden und anschließend als Ausgangsstoffe für neue Produkte dienen. Portlandzementklinker wird dabei mit Sekundärrohstoffen wie beispielsweise Hüttensandmehl, Flugasche oder Silikastaub „gestreckt“, wobei eine gezielte Kombination die Eigenschaften des Zementproduktes

häufig auch verbessert. Anschaulich dargestellt wird der Zusammenhang der CO₂-Reduzierung durch Einsatz von Sekundärrohstoffen von Herrn Müller und Frau Severins in Woche 14 der aktuellen Wochenschau 2011. In ihrer 1. Abbildung ist die spezifische CO₂-Emission pro Tonne Zement über den Hüttensandanteil im Zement aufgetragen. Dieser Grafik ist zu entnehmen, dass mit zunehmendem Hüttensandanteil sowohl rohstoffbedingtes (aus der Kalksteinentsäuerung) als auch brennstoffbedingtes CO₂ eingespart werden kann.

Es ist aber auch möglich diese Sekundärrohstoffe ohne Portlandzementklinker zu verarbeiten und somit **Portlandzementfreie Bindemittel** zu erzeugen.

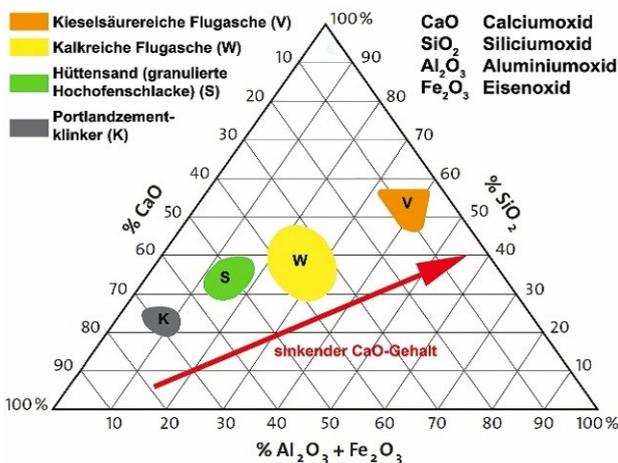


Abbildung 1: Zuordnung von Portlandzementklinker, Hüttensand und Flugasche in das Dreistoffdiagramm CaO / SiO₂ / Al₂O₃ + Fe₂O₃ (in Anlehnung an [3])

Im Folgenden werden zwei Sekundärrohstoffe vorgestellt, die in portlandzementfreien Bindemitteln Einsatz finden und somit als Ergänzung zu portlandzementhaltigen Bindemitteln zu sehen sind. Abbildung 1 zeigt die Zusammensetzungsbereiche dieser Sekundärrohstoffe im Vergleich zu Portlandzementklinker in einem Dreistoffdiagramm (CaO / SiO₂ / Al₂O₃ + Fe₂O₃). Von Portlandzement zu Hüttensand und Flugasche sinkt der Gehalt an CaO in der Zusammensetzung. Das ist darauf zurückzuführen, dass rohstoffseitig immer weniger Kalkstein (CaCO₃) für die Herstellung eingesetzt wird, was eine Verringerung des rohstoffseitigen CO₂-Ausstoßes zur Folge hat.

Hüttensand entsteht durch die schnelle Abkühlung und Granulation von Hochofenschlacke. Im Hochofen wird aus Eisenerz Roheisen erzeugt. Da Eisenerze neben Hämatit (Fe₂O₃) und Magnetit (Fe₃O₄) auch andere metallische und nichtmetallische Minerale enthalten, müssen diese durch eine Verschlackung vom Roheisen getrennt werden. Die Hochofenschlacke wiederum kann dann durch eine schnelle Abkühlung und Granulation in einen wertvollen Sekundärrohstoff überführt werden. Der Hüttensand erstarrt dabei glasig und wird anschließend sehr fein gemahlen (siehe Abbildung 2 a). Seine Hauptbestandteile sind CaO (30-50 M.-%), SiO₂ (27-40 M.-%), Al₂O₃ (5-15 M.-%) und MgO (1-10 M.-%) (siehe Abbildung 1). Beim normalen Zement reicht die Zugabe von Wasser aus, um eine Bindemittelpaste herzustellen, die nach

einiger Zeit verfestigt. Beim Hüttensandmehl werden hingegen sogenannte Aktivatoren benötigt, da dieser „nur“ latent hydraulische Eigenschaften besitzt. Als Aktivatoren werden beispielsweise wässrige Lösungen von Alkalihydroxiden (NaOH, KOH), Alkalicarbonaten (Na_2CO_3) oder Alkalisilikaten (auch bekannt als Wassergläser, $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, mit n zwischen 0,4 und 4,0) verwendet. Bei der alkalischen Anregung werden die glasigen Hüttensandpartikel gelöst und in Silikat- und Aluminateinheiten aufgespalten, die sich daraufhin durch Kondensation wieder verknüpfen und Calciumsilikathydrate (C-S-H-Phasen) bilden. Bei diesen C-S-H-Phasen handelt es sich um kettenförmige Reaktionsprodukte, die in ihrer Zusammensetzung denen des Portlandzementes ähneln. Werden Alkalisilikate als Aktivatoren genutzt, können sehr dichte Gefügestrukturen entstehen. Diese besitzen wenig bis keine wasserführenden Poren, was sich positiv auf die Dauerhaftigkeit dieser Materialien auswirkt. Unter dem Mikroskop gleicht ihr Bruchbild dem einer Keramik (siehe Abbildung 2 c).

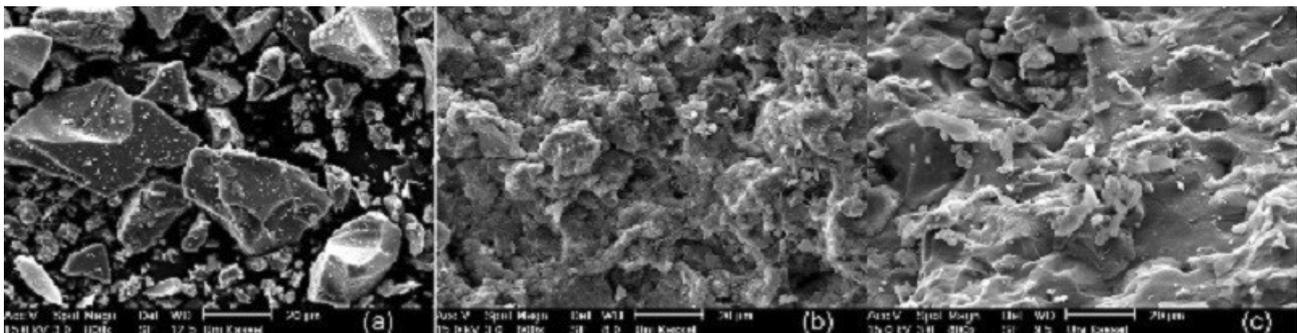


Abbildung 2a-c: REM-Aufnahmen:
 (a) Hüttensandmehl, Hüttensandmehl aktiviert mit Alkalihydroxid und (b) Alkalihydroxid und (c) Alkalisilikat (Alter 28 Tage)

Flugasche ist ein Sekundärrohstoff, der in Kraftwerken oder Müllverbrennungsanlagen anfällt. Bei der Energieerzeugung in Heizkraftwerken wird feingemahlener Kohlenstaub bei Temperaturen zwischen 1100...1600 °C verbrannt. Nicht brennbare mineralische Bestandteile, die als natürliches Begleitgestein in der Steinkohle enthalten sind, schmelzen daraufhin je nach Feuerungstemperatur mehr oder weniger vollständig auf. Diese feinen Partikel werden mit den Rauchgasen ausgetragen und müssen durch Filteranlagen abgedehnt werden. Dabei kühlen sie sehr schnell ab und erstarren als kleine glasige Kügelchen (siehe Abbildung 3 a). Die so gewonnenen Braun- oder Steinkohlenflugaschen besitzen puzzolanische Eigenschaften.

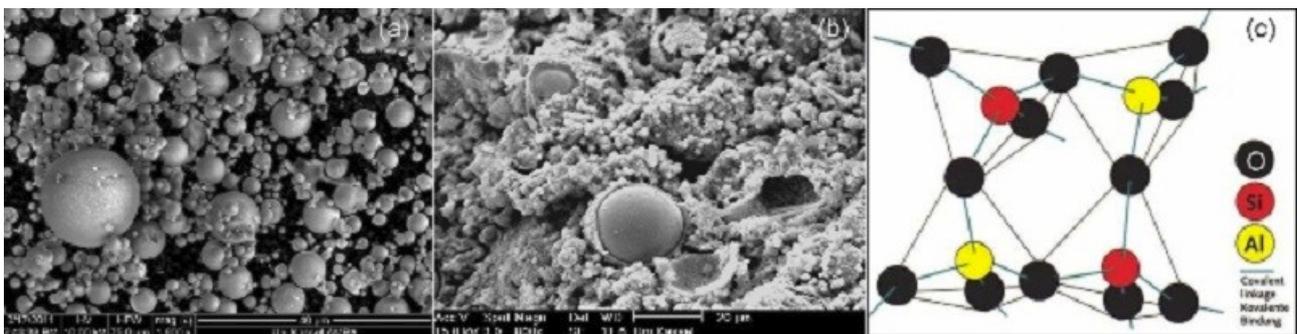


Abbildung 3a-c: REM-Aufnahmen:
 (a) kugelige Flugasche, (b) mit Alkalihydroxid aktivierte Flugasche und (c) Ausschnitt aus einem alumosilikatischen Netzwerk (Quelle: Buchwald [4])

Steinkohlenflugaschen werden auch kieselsäurereiche Flugaschen genannt und enthalten im Wesentlichen SiO_2 (40-55 M.-%), Al_2O_3 (23-35 M.-%), Fe_2O_3 (5-17 M.-%) und kleinere Mengen an CaO (1-8 M.-%) (siehe Abbildung 1). Braunkohlenflugaschen sind kalkreiche

Flugaschen und bestehen aus entsprechend mehr CaO (10-44 M.-%) als Steinkohlenflugaschen sowie SiO₂ (15-63 M.-%), Al₂O₃ (2-16 M.-%) und Fe₂O₃ (6-24 M.-%). Flugaschen können ebenso wie Hüttensande alkalisch aktiviert werden. Im Unterschied zu Hüttensanden benötigen Flugaschen allerdings eine intensivere Anregung, sodass höhere Konzentrationen von Alkalihydroxid- oder Alkalisilikatlösungen verwendet werden müssen. Das Flugascheglas wird bei der alkalischen Anregung gelöst und in Silikat- und Aluminateinheiten aufgespalten. Diese kleinen Baueinheiten werden anschließend zu einem dreidimensional Netzwerk verknüpft, dem sogenannten alumosilikatischen Netzwerk (siehe Abbildung 3 c).

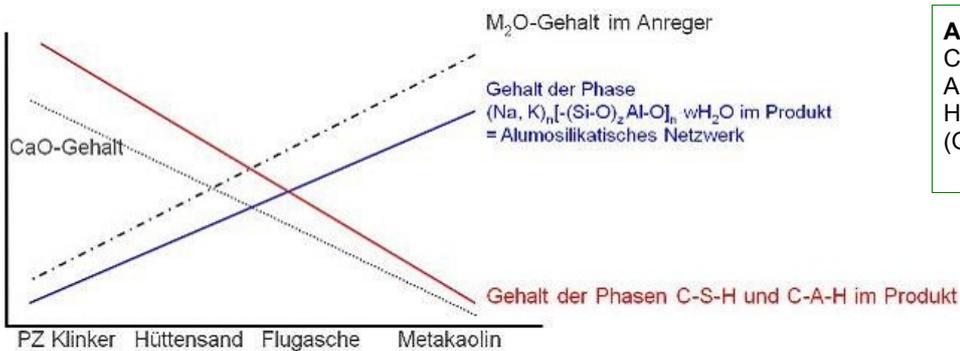


Abbildung 4: Korrelation zwischen CaO-Gehalt der Ausgangsstoffe, Aktivatorkonzentration und den Hydratationsprodukten (Quelle: Škvára [5])

Der Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung des Feststoffes und der Aktivatorkonzentration wird in Abbildung 4 noch einmal näher erläutert. Wie in Abbildung 1 bereits dargestellt verringert sich der CaO-Gehalt von Portlandzementklinker über Hüttensand zu Flugasche hin zu Metakaolin (einem thermisch aktivierten Ton) stetig. Nimmt der CaO-Gehalt in den Ausgangsstoffen ab, dann muss die Konzentration des alkalischen Anregers erhöht werden, um das Glasnetzwerk des Bindemittels zu lösen. Bei hohen CaO-Gehalten wie beim Portlandzementklinker ist Wasser als Aktivator ausreichend. Hüttensand, Flugasche und Metakaolin werden beispielsweise mit Alkalihydroxid- oder Alkalisilikatlösungen angeregt deren Konzentration (gekennzeichnet durch M₂O-Gehalt im Anreger) bei sinkendem CaO-Gehalt ansteigen muss. Entsprechend ändern sich ebenfalls die Reaktionsprodukte. Bei der Hydratation von Portlandzement werden überwiegend C-S-H- und C-A-H-Phasen gebildet. Mit sinkendem CaO-Gehalt nimmt dieser Anteil ab und der Anteil von Phasen mit einem alumosilikatischen Netzwerk zu. Werden Binder aus Hüttensand und calciumfreien bzw. calciumarmen Feststoffen, wie Flugasche oder Metakaolin, hergestellt, entstehen als Reaktionsprodukte sowohl C-S-H- und C-A-H-Phasen als auch alumosilikatische Netzwerke.

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.

Kontakt:		Schlauer Fuchs
	<p>Dipl.-Ing. Ricarda Tänzer Universität Kassel FB 14, Institut für Konstruktiven Ingenieurbau FG Werkstoffe des Bauwesens und Bauchemie Raum 2211 Mönchebergstraße 7 34125 Kassel Tel.: +49 (0)561-804-2807 E-Mail: ricarda.taenzer@uni-kassel.de</p>	<p>Unsere Schlaue-Fuchs-Frage zu diesem Beitrag lautete: Was revolutionierte 1885 die noch junge Zementindustrie?</p>
	http://cms.uni-kassel.de/unicms/index.php?id=wbb	
	<p>Prof. Dr. Dietmar Stephan Technische Universität Berlin Institut für Bauingenieurwesen Fachgebiet Baustoffe und Bauchemie Gustav-Meyer-Allee 25 13355 Berlin</p>	
	http://www.baustoffe.tu-berlin.de/	
Literatur:		
<p>[1] WBCSD, IEA and OECD: Cement Technology Roadmap 2009 - Carbon emissions reductions up to 2050 (2009)</p>		
<p>[2] VDZ: Verminderung der CO₂-Emissionen - Beitrag der deutschen Zementindustrie, Monitoring-Bericht 2004 - 2007, Verein Deutscher Zementwerke e.V., Düsseldorf, (2008).</p>		
<p>[3] <i>Holcim</i>: Betonpraxis, (2004), http://www.holcim.com/gc/AT/uploads/Betonpraxis_Holcim_1.pdf</p>		
<p>[4] <i>Buchwald</i>, A.: Geopolymer binders - Part 1: What are geopolymers?, ZKG International, vol. 60, no. 12, pp. 78-84 (2007)</p>		
<p>[5] <i>Škvára</i>, F.: Alkali activated material - Geopolymer, Proc. International Conference Alkali Activated Materials (Prague, 2007), pp. 661-676.</p>		