



„Trends bei der Entwicklung von CO₂-reduzierten Zementen“

Horst-Michael Ludwig

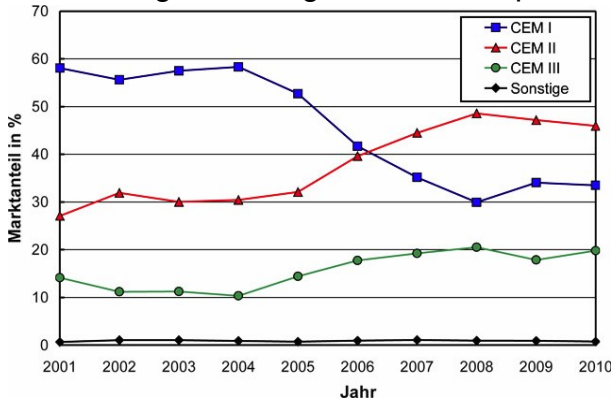
Zemente werden heute, anders als in der Vergangenheit, nicht mehr nur nach ihrer technischen Leistungsfähigkeit und ihrer Wirtschaftlichkeit beurteilt, sondern auch nach ökologischen Gesichtspunkten. Die Minderung der CO₂-Emissionen und die Schonung natürlicher Rohstoffressourcen sind inzwischen zentrale Aufgabenstellungen für die Zementherstellung. Dies resultiert in erster Linie aus der Klimarelevanz der Portlandzementproduktion. Bei der Produktion von einer Tonne Zementklinker werden ca. 0,85 Tonnen CO₂ emittiert. Aufgrund der hohen spezifischen CO₂-Emissionen bei der Herstellung des Klinkers ist die Zementindustrie für ca. 5 % des globalen CO₂-Ausstoßes verantwortlich. Auf der Basis verlässlicher Daten wird von der Internationalen Energieagentur (IEA) ein Produktionsanstieg von derzeit 2,4 Mrd. Tonnen (2008) auf über 4 Mrd. Tonnen Zement bis 2050 prognostiziert. Sollte dies wirklich eintreten, würde der Anteil der CO₂-Emissionen aus der Zementherstellung am Gesamt-CO₂-Ausstoß bei ungebremster Emission zukünftig noch deutlich ansteigen.

Ein wesentliches Instrumentarium um die CO₂-Emissionen bei der Zementherstellung zu senken, stellt die Substitution des gebrannten Portlandzementklinkers im Zement dar. Die Verringerung des Klinkeranteils im Zement wird heute maßgeblich durch den Einsatz von sogenannten Kompositmaterialien vorangetrieben. Die drei wichtigsten Kompositmaterialien in Deutschland sind Kalksteinmehl, Hüttensand und Steinkohlenflugasche. Das Kalksteinmehl ist ohnehin in den Steinbrüchen der Zementhersteller vorhanden und muss lediglich noch gemahlen werden, um im Zement eingesetzt werden zu können. Es ist somit auch das preiswerteste Kompositmaterial, was allerdings den Nachteil aufweist, dass es weitgehend inert ist und im Zement lediglich als Füller fungiert. Bei dem sogenannten Hüttensand handelt es sich um die in Wasser granulierten Hochofenschlacke, die bei der Roheisenerzeugung im Hochofenprozess anfällt. Besonders wertvoll wird der Hüttensand als Zementersatzstoff dadurch, dass er nach einer alkalischen oder sulfatischen Anregung mit Wasser ein eigenes Erhärtungsvermögen im Rahmen einer sogenannten latent-hydraulischen Reaktion aufweist. Der dritte wichtige Stoff, der gebrannten Klinker im Zement ersetzt, ist die Steinkohlenflugasche, die in den Filtersystemen der Kohlekraftwerke aufgefangen wird. Die Steinkohlenflugaschen können ebenfalls einen Beitrag zur Festigkeitsentwicklung des Zementes liefern. Anders als die latent-hydraulischen Hüttensande reagieren die Steinkohlenflugaschen puzzolanisch. Sie können nicht eigenständig erhärten, sondern benötigen neben dem Anmachwasser zur Reaktion auch Calciumhydroxid, was durch die Reaktion des Portlandzementanteils im Mischzement geliefert wird.

Portlandkompositzemente der Gruppe CEM II (bis zu 35 M.-% Kompositmaterial im Zement, s. auch [Woche 14](#) - Ökologisch und technisch optimierte Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen) haben in Europa und Deutschland bereits seit längerer Zeit den Portlandzement als Hauptzementart abgelöst. Der Marktanteil der CEM II-Zemente lag im Jahr 2010 - über alle Festigkeitsklassen betrachtet - in Deutschland bei ca. 45 % (Abbildung 1). Reine CEM I-Zemente wiesen einen Marktanteil von lediglich ca. 33 % auf. Der beobachtete Wandel vollzog sich innerhalb von nur wenigen Jahren. Vor ca. 10

Jahren war der CEM I mit einem Versandanteil von nahezu 60 % noch die marktbeherrschende Zementart, während der CEM II mit lediglich 27 % nur in Teilbereichen zum Einsatz kam.

Die Eigenschaften der Zemente mit diesen Kompositmaterialien sind mit denen von Portlandzementen weitgehend vergleichbar. Dennoch können in Abhängigkeit von Art und Menge des eingesetzten Kompositmaterials in Teilbereichen Unterschiede auftreten.



Obwohl CEM II-Zemente gegenüber Portlandzementen i.d.R. feiner aufgemahlen sind, führen sie doch in den meisten Fällen zu besseren Verarbeitungseigenschaften im Beton. Dies trifft besonders für Portlandkalkstein- und Portlandflugaschezemente bzw. auch für flugasche- oder kalksteinmehlhaltige M-Zemente zu. Entsprechende Frischbetone benötigen zum Erreichen der Zielkonsistenz weniger Wasser bzw. weniger Fließmittel.

Abbildung 1: Marktanteil verschiedener Zementarten in Deutschland von 2001 bis 2010 (nach BDZ-Statistik)

Aufgrund des inerten, puzzolanischen oder auch latent-hydraulischen Charakters der Kompositmaterialien werden festigkeitsbildende

Hydratphasen entweder in geringerem Umfang oder zu späteren Zeiten gebildet. In realen CEM II-Zementen wird der daraus resultierende Unterschied im Festigkeitsverlauf weitgehend durch eine höhere Aufmahlung des Klinkeranteils kompensiert. Bei hohen Kompositanteilen können jedoch trotz der verschiedenen Maßnahmen zur Kompensation Unterschiede in der Frühfestigkeit bestehen bleiben, dass heißt die Zemente erhärten langsamer.

	Frost-widerstand	Frost-Tausalz-Widerstand	Carbona-tisierung	Chlorid-widerstand
CEM II/A-S	0	0	0	+
CEM II/B-S	0	0	0	+
CEM III/A*	0	0	0	+
CEM II/A-V	0	0	0	0
CEM II/B-V	0/-	0/-	0	+
CEM II/A-LL	0	0	0	0
CEM II/B-LL	0/-	0/-	0	0
CEM III/A	0	0/-	0/-	+
CEM III/B	0	-	-	+

Eine andere wichtige Kenngröße ist die Dauerhaftigkeit. In Tabelle 1 ist der derzeitige Kenntnisstand zum Dauerhaftigkeitspotential von CEM II-Zementen im Vergleich zum Portlandzement für die wesentlichen Expositionen der DIN EN 206-1 dargestellt. Die Aufstellung zeigt, dass Portlandkompositzemente aus dem Bereich CEM II/A, unabhängig vom jeweiligen Kompositmaterial im Beton, zu einer mit Portlandzement vergleichbaren Dauerhaftigkeit führen. Unterschiede können sich dann ergeben, wenn höhere Kompositanteile im Zement vorliegen.

Tabelle 1: Einschätzung des Dauerhaftigkeitspotentials komposithaltiger Zemente im Vergleich zu CEM I-Zementen

(o unverändert, + verbessert, - verschlechtert)

Mit steigendem Einsatz von Kompositmaterialien in den Zementen wird sich ein jetzt schon sichtbares Problem verschärfen – das Problem der verfügbaren Mengen an reaktiven Kompositmaterialien. Von allen

in Frage kommenden reaktiven Materialien stehen derzeit lediglich Flugasche (weltweit ca. 700 Mio. t/a) und Hüttensand (weltweit ca. 250 Mio. t/a) in relevanten Mengen zur Verfügung. Die Anfallmengen beider Stoffe sind dabei erheblichen konjunkturellen und jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen. Andere mögliche Materialien wie Mikrosilika (SiO₂-reicher Abfallstoff aus der Ferrosiliciumproduktion), natürliche Puzzolane (z. B.

Vulkanaschen) oder auch im asiatischen Raum die Reisschalenasche spielen mit jährlichen Anfallmengen von deutlich < 50 Mio. t/a für die Absenkung der Klinkerfaktoren in den Zementen allenfalls eine lokal begrenzte Rolle.

Vor diesem Hintergrund wird weltweit intensiv nach Alternativen gesucht. Einen großen Raum nehmen dabei inzwischen die calcinierten Tone ein. Der große Vorteil dieses potentiellen Compositmaterials ist seine weltweite Verfügbarkeit und damit verbunden geringe Transportentfernungen zum Ort der Zementherstellung. Nachteilig ist natürlich die Notwendigkeit, die Tonminerale mit Hilfe eines Temperaturprozesses in ein natürliches getempertes Puzzolan umwandeln zu müssen (nach EN 197-1 – Compositmaterial Typ Q). Breitere Anwendung fanden dabei bislang fast ausschließlich getemperte kaolinitreiche Tone, die als Metakaolin entweder als Ersatz für Mikrosilica in Hochleistungsbetonen oder als alumo-silicatische Komponente in Geopolymeren zur Anwendung kamen.

Um calcinierte Tone zukünftig auch als Hauptbestandteil im Zement zu nutzen, wird es allerdings notwendig sein, auch auf stärker verunreinigte Tone zurückzugreifen, die als Haupttonmineral nicht nur Kaolinit sondern u. U. auch Montmorillonit oder gar Illit aufweisen. Solche verunreinigten Tone sind sehr weit verbreitet und die Zementindustrie müsste darüber hinaus anders als bei kaolinitreichen Tönen nicht in einen kostenintensiven Wettbewerb mit anderen Industrien wie der Papierindustrie oder der keramischen Industrie treten. Allerdings treten bei diesen Tönen neben den reaktivitätsmindernden Verunreinigungen (meist Quarz, Feldspat, Calcit/Dolomit und verschiedenen Eisenmineralien) noch weitere Schwierigkeiten auf, die mit den Tonmineralien selbst zusammenhängen. Um puzzolanische Eigenschaften zu erhalten, müssen die Tone durch den Calciniertprozess in einen weitgehend amorphen Zustand überführt werden. Die hierfür notwendige Calciniertemperatur steigt in der Reihung Kaolinit (600 – 700 °C) über Montmorillonit (800 – 900 °C) bis hin zum Illit (900 – 1000 °C) an, wobei neben der Maximaltemperatur natürlich auch andere Brennbedingungen, wie die Verweilzeit eine große Rolle spielen. Die Brenntemperaturen können nicht beliebig erhöht werden. Zu hohe Brenntemperaturen führen zur Rekristallisation und damit zum Verlust von puzzolanischer Reaktivität. Neben den höheren Brenntemperaturen, die zur Calciniierung von Tönen mit hohen Anteilen an Montmorillonit und Illit notwendig sind, zeigen insbesondere illitische Tone trotz idealer Brennbedingungen immer eine deutlich geringere Reaktivität als Tone mit hohen Anteilen an Kaolinit oder Montmorillonit (Abbildung 2). Die Ursachen hierfür sind bislang noch nicht vollständig geklärt.

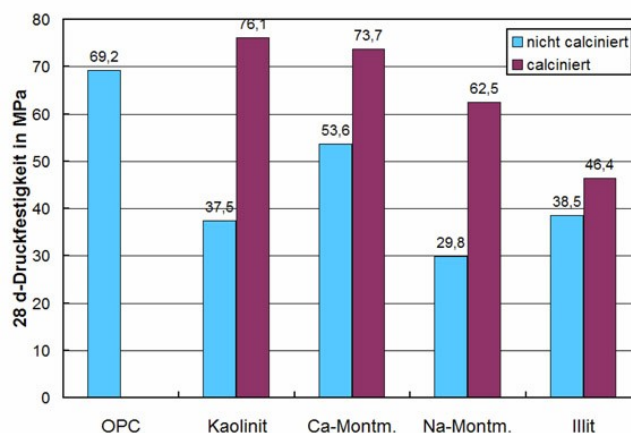


Abbildung 2: 28 d-Druckfestigkeiten von Normmörtel mit normalen CEM I 52,5 R (OPC) im Vergleich zu Abmischungen dieses Zementes mit 30 M.-% Ton

Kontakt:



Horst-Michael Ludwig
Bauhaus-Universität Weimar
F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde
Coudraystraße 11
99421 Weimar
Tel.: +49 (0)3643 5847-61
Fax: +49 (0)3643 5847-59
E-Mail: horst-michael.ludwig@uni-weimar.de

Schlauer Fuchs

Unsere Schlaue-Fuchs-Frage zu diesem Beitrag lautete:

Welches sind die drei wichtigsten Kompositmaterialien in Deutschland, mit denen der Klinkeranteil im Zement verringert wird?



<http://www.uni-weimar.de/cms/bauing/organisation/fib.html>