

Zemente der Zukunft

Horst-Michael Ludwig

Bauhaus-Universität Weimar

Zemente der Zukunft – die nächsten Schritte und Zukunftsvisionen

Prof. Dr.-Ing. Horst-Michael Ludwig
Bauhaus-Universität Weimar



Kolloquium Forschung & Entwicklung für Zement und Beton
Wien, 04.11.2024

Ausgangssituation

Decarbonisierungsstrategie der Zementindustrie

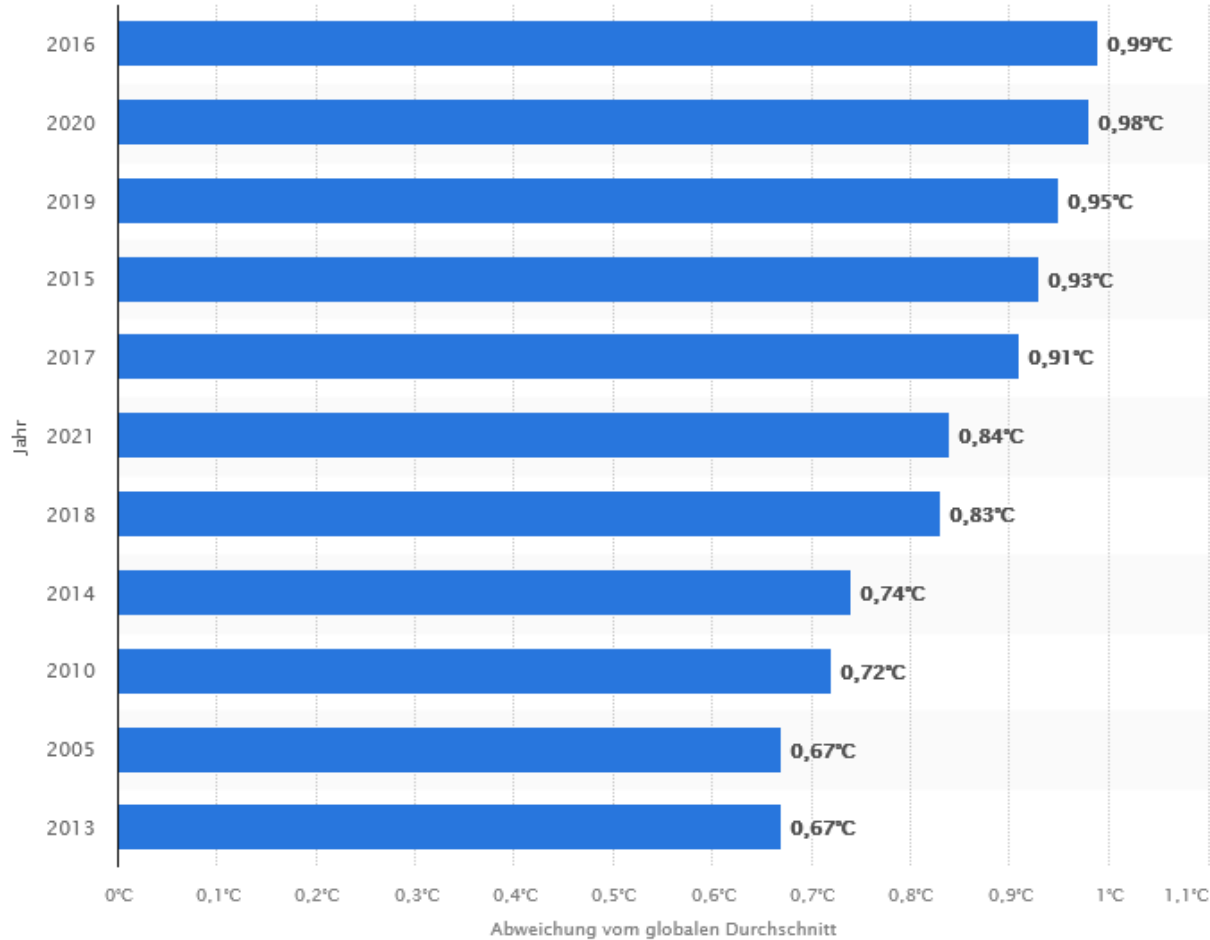
CCSU als zentrales Instrument der CO₂-Reduzierung

Klinkerreduzierte Zemente

Alternative Bindersysteme

Beton ohne Bindemittel?

Temperaturentwicklung



2023 +1,18 ° C

Quelle: statistica

Anteil verschiedener Baumaterialien an CO₂-Emission

Weltweite CO₂-Emissionen 2019: 33 Mrd. Tonnen

davon Bauwirtschaft: 7,7 Mrd. Tonnen:

Zement 36 % (ca. 8 % des anthropogenen CO₂)
2,8 Mrd. t (Vergleich Flugverkehr 0,9 Mrd. t)

Stahl	25 %
Plastik	8 %
Alu	4 %
Ziegel	< 1 %

Zement der Zukunft

Der Zement der Zukunft muss und wird klimafreundlich sein!



Ausgangssituation

Decarbonisierungsstrategie der Zementindustrie

CCSU als zentrales Instrument der CO₂-Reduzierung

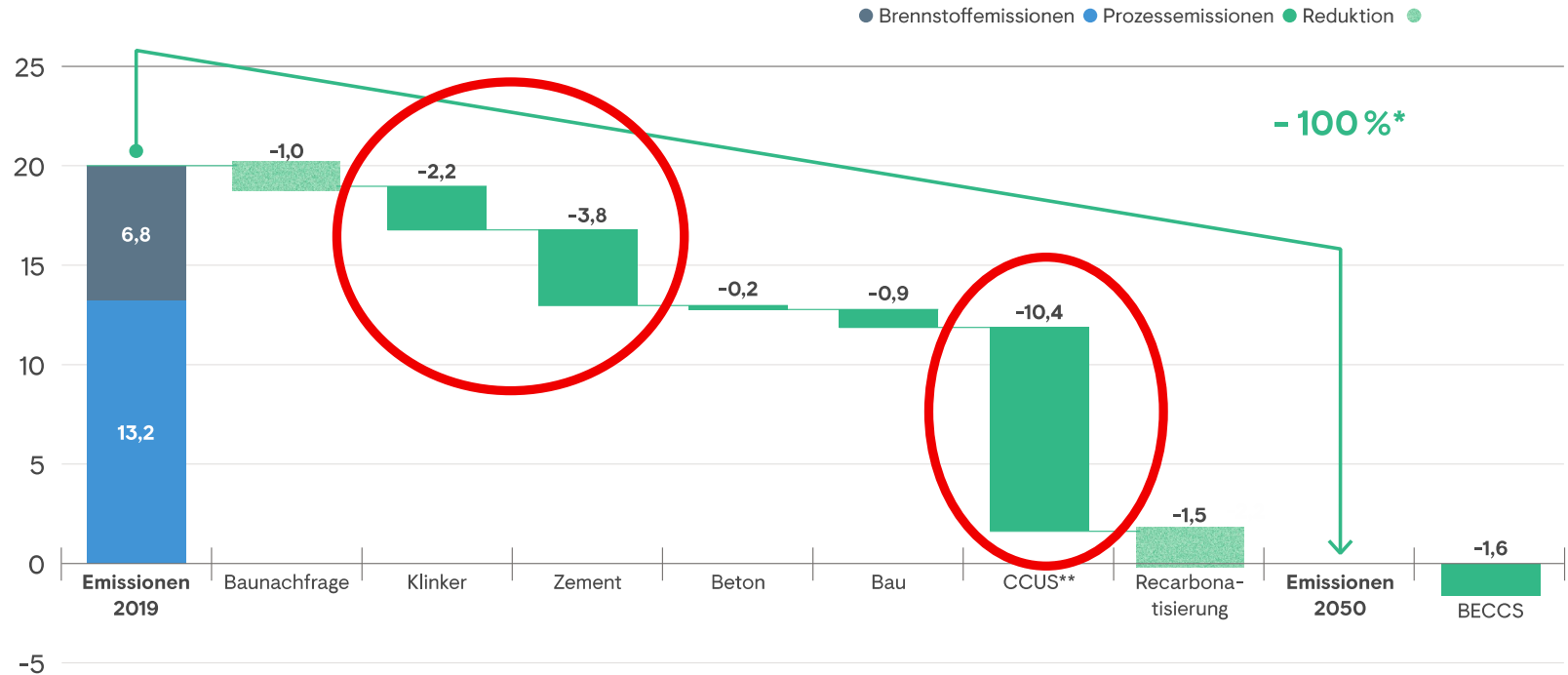
Klinkerreduzierte Zemente

Alternative Bindersysteme

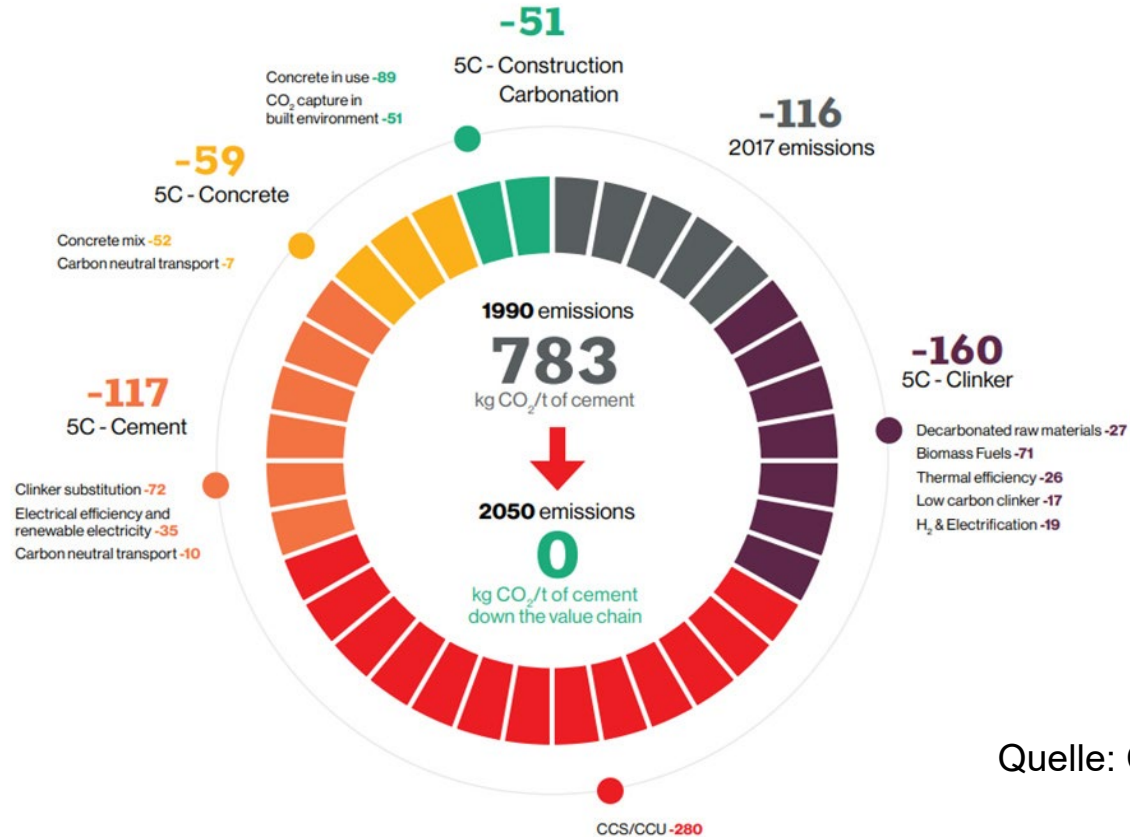
Beton ohne Bindemittel?

Decarbonisierung in der Zementindustrie (VDZ)

CO₂-Minderung im klimaneutralen Szenario bis 2050



Decarbonisierung in der Zementindustrie (cembureau)



Quelle: Cembureau

Ausgangssituation

Decarbonisierungsstrategie der Zementindustrie

CCSU als zentrales Instrument der CO₂-Reduzierung

Klinkerreduzierte Zemente

Alternative Bindersysteme

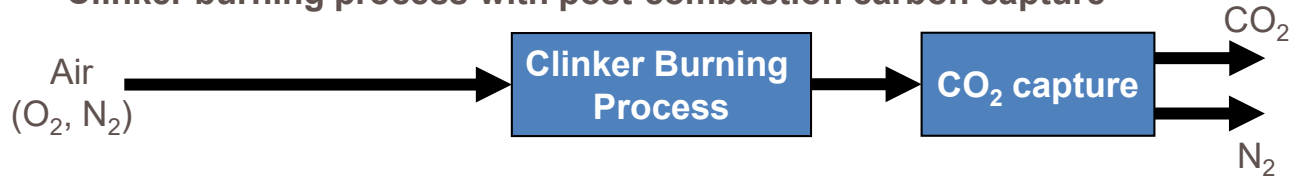
Beton ohne Bindemittel?

CCS technologies for the cement industry

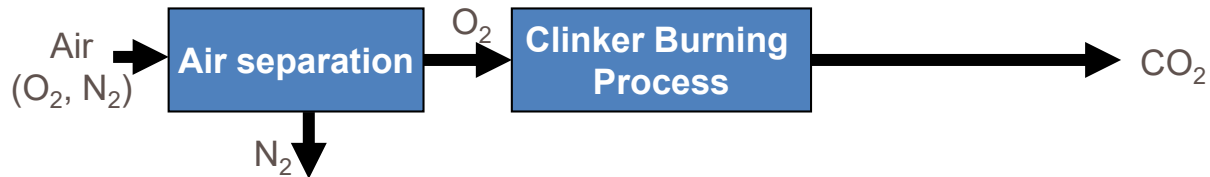
Conventional clinker burning process



Clinker burning process with post-combustion carbon capture



Oxy-fuel clinker burning process

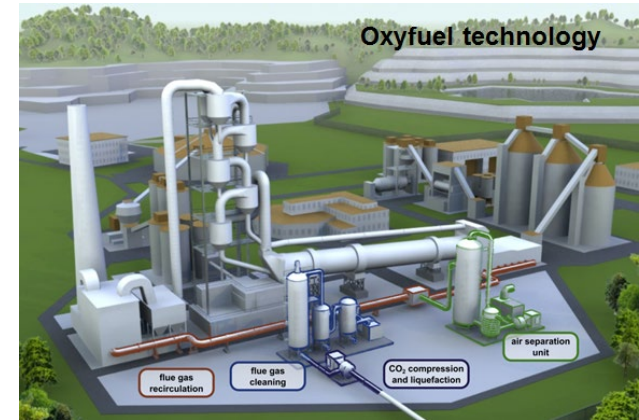


Forschungsgesellschaft „CI4C – Cement Innovation for Climate“

4 europäische Zementhersteller

- Dyckerhoff GmbH
- Heidelberg Materials AG,
- SCHWENK Zement GmbH & Co. KG
- Vicat S.A

thyssenkrupp BU Polysius - Bau pure oxyfuel
Ofenanlage im Zementwerk Mergelstetten

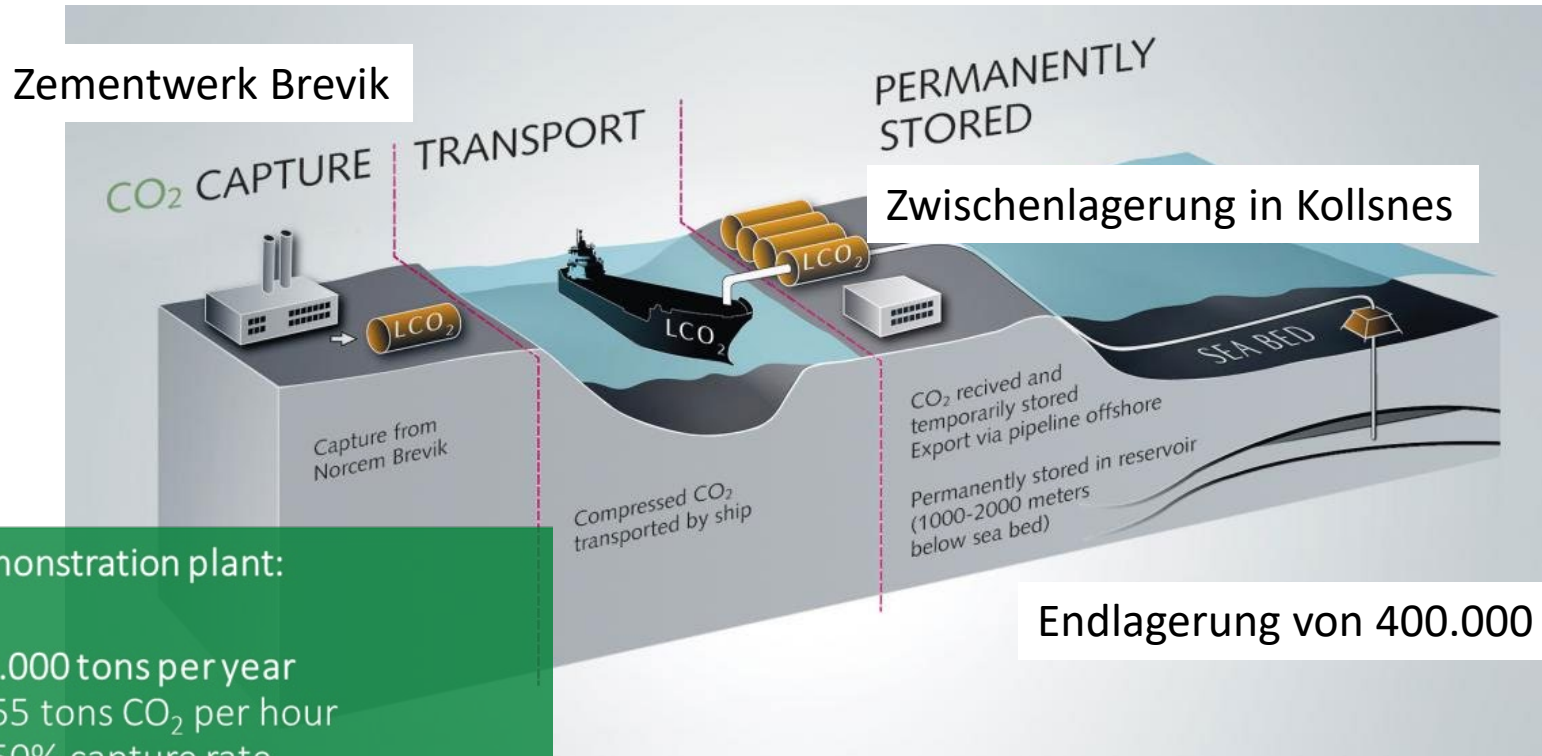


Quelle: ecra

Ziel:

CO₂ zu 100 % abscheiden - Basis für sogenannte „Refuels“, (klimaneutralen synthetischen Kraftstoffen wie Kerosin für die Luftfahrtindustrie).

Transport/ Zwischenlagerung und Endlagerung (Storage)



Demonstration plant:

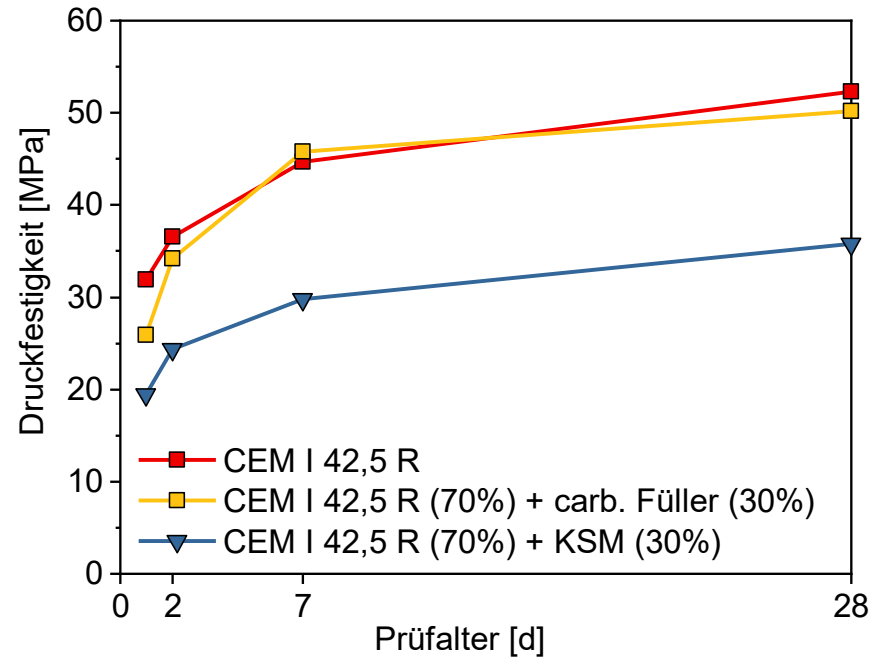
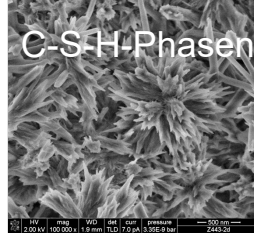
400.000 tons per year

- ✓ 55 tons CO₂ per hour
- ✓ 50% capture rate

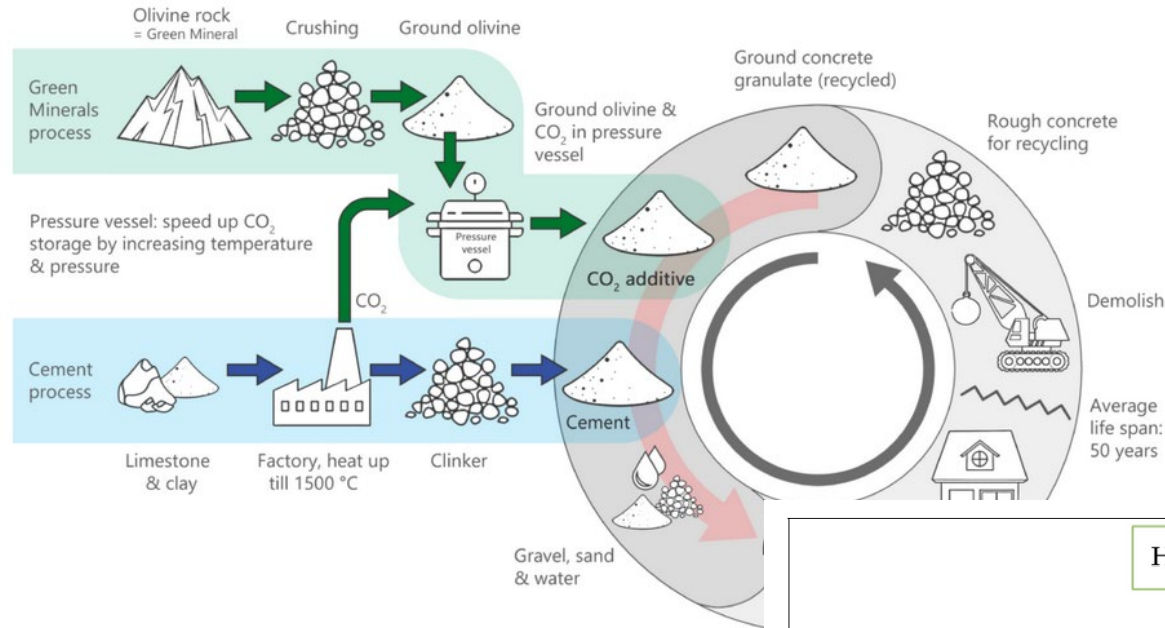
Endlagerung von 400.000 t CO₂/a

Quelle: Heidelberg Materials

Use – Carbonatisierung von RC-Material

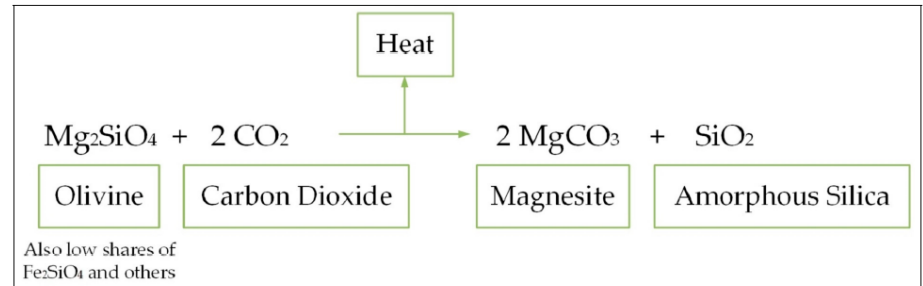


Use - Reaktion mit Magnesiumsilikaten



Quelle: Green Minerals

©2018 All rights reserved Green Minerals & Regeneration Design



Quelle: Wotruba, H. et. al.

Ausgangssituation

Decarbonisierungsstrategie der Zementindustrie

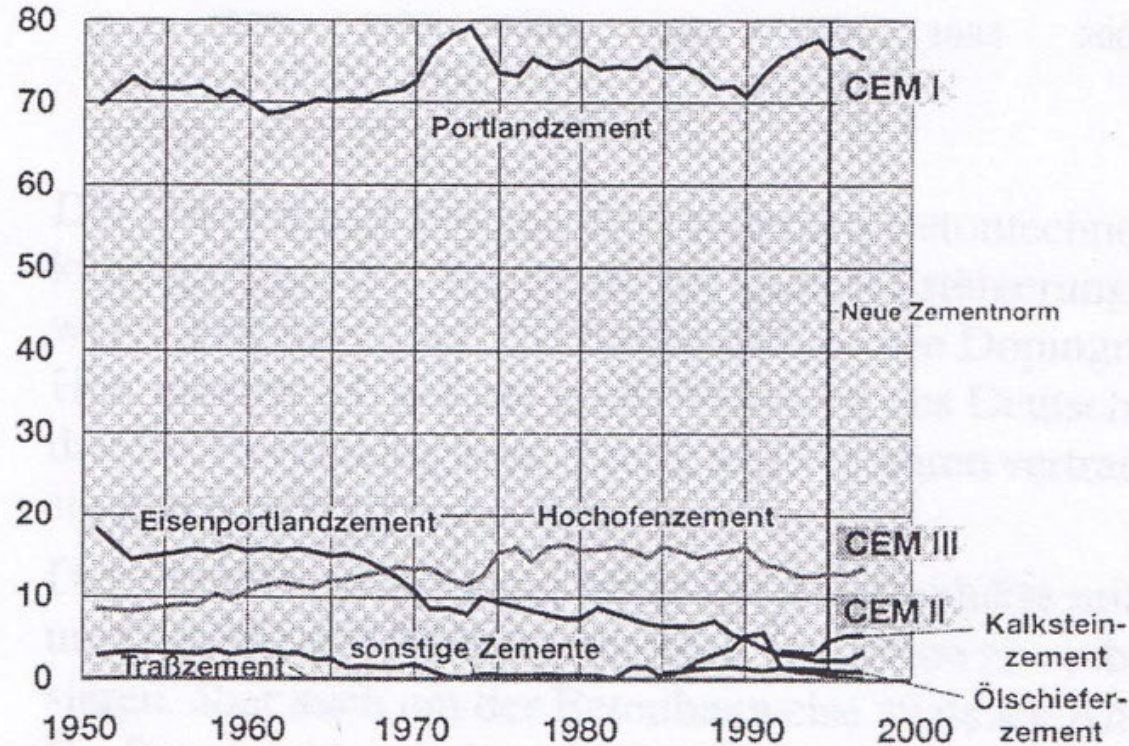
CCSU als zentrales Instrument der CO₂-Reduzierung

Klinkerreduzierte Zemente

Alternative Bindersysteme

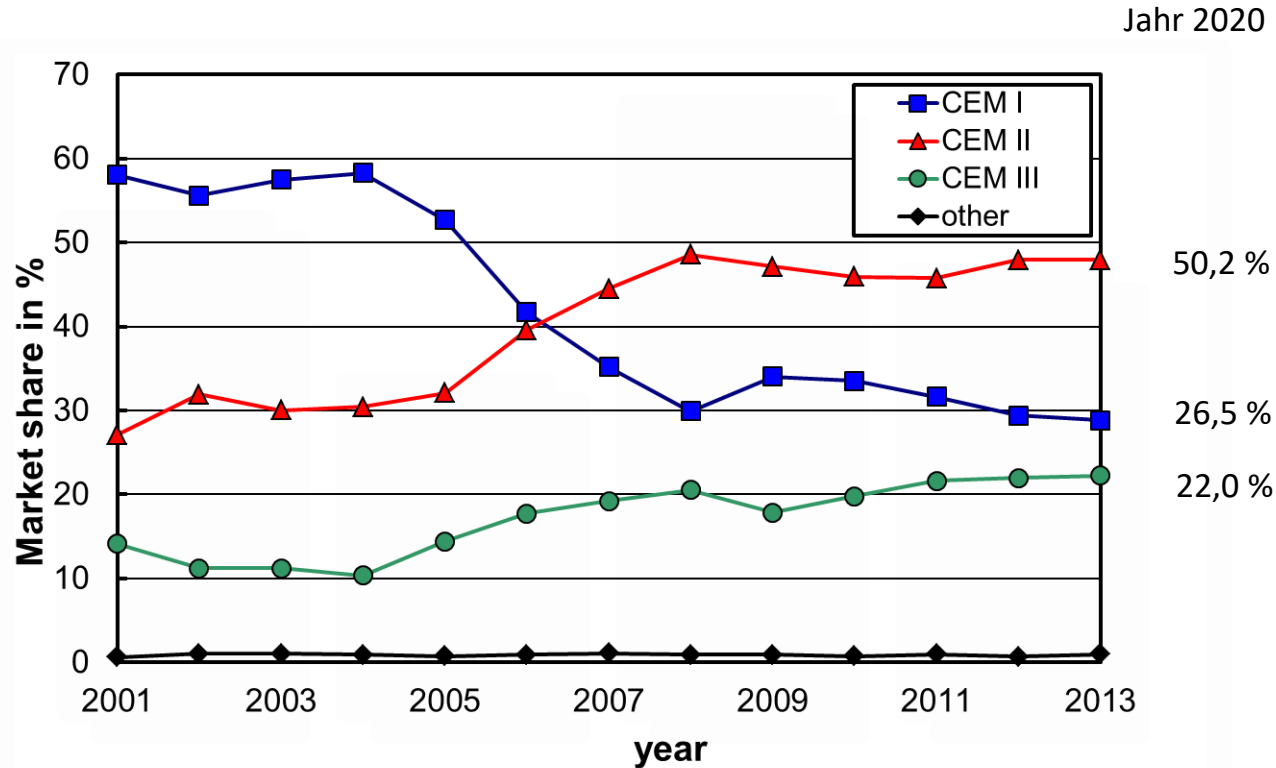
Beton ohne Bindemittel?

Zementabsatz in Deutschland vor 2000



Quelle: BDZ

Zementabsatz in Deutschland nach 2000



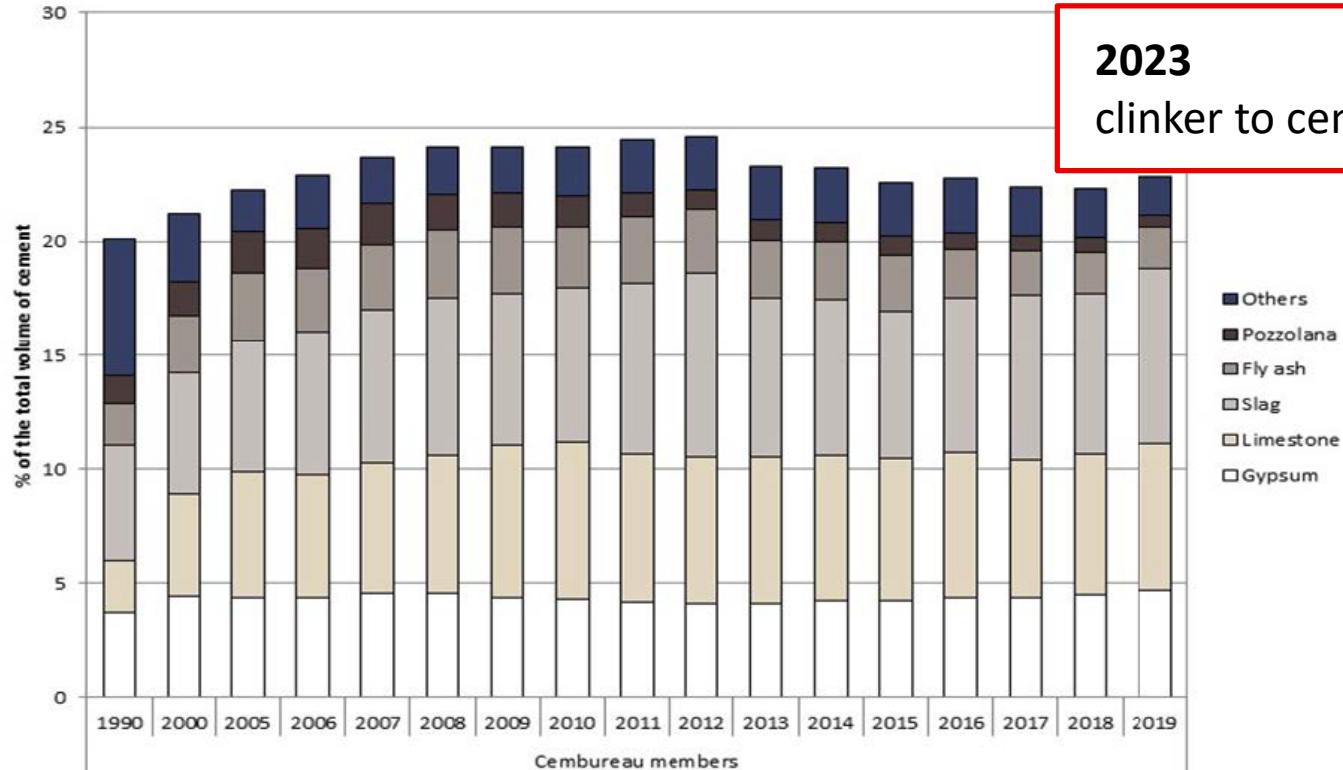
Quelle: BDZ

Zementabsatz in Europa ab 1990

Mineral components used to produce clinker-based Portland cement - Weighted average

Grey cement (12AG)

All GNR Participants - CEMBUREAU members (estimated coverage: 78% in 2010, 73% in 2018, 75% in 2019)



Quelle: Cembureau

Zementarten nach DIN EN 197-5

Nicht harmonisierte Produktnorm DIN EN 197-5

Tabelle 1 — Portlandkompositzement CEM II/C-M und Kompositzement CEM VI

Hauptarten	Bezeichnung der Produkte (Zementarten)		Zusammensetzung (Massenanteil in Prozent) ^a										
			Hauptbestandteile										Nebenbestandteile
			Klinker	Hütten-sand	Silica-staub	Puzzolan		Flugasche		Gebrannter Schiefer	Kalkstein		
	natürlich	natürlich getempert				kieselsäure-reich	kalk-reich	L ^c	LL ^c				
	Produkt-name	Produkt-bezeichnung	K	S	D ^b	P	Q	V	W	T	L ^c	LL ^c	
CEM II	Portland-komposit-zement ^d	CEM II/C-M	50 bis 64	←----- 36 bis 50 -----→									0 bis 5
CEM VI	Komposit-zement	CEM VI (S-P)	35 bis 49	31 bis 59	—	6 bis 20	—	—	—	—	—	—	0 bis 5
		CEM VI (S-V)	35 bis 49	31 bis 59	—	—	—	6 bis 20	—	—	—	—	0 bis 5
		CEM VI (S-L)	35 bis 49	31 bis 59	—	—	—	—	—	—	6 bis 20	—	0 bis 5
		CEM VI (S-LL)	35 bis 49	31 bis 59	—	—	—	—	—	—	—	6 bis 20	0 bis 5

^a Die Werte in der Tabelle beziehen sich auf die Summe der Haupt- und Nebenbestandteile.

^b Im Fall einer Verwendung von Silicastaub ist der Anteil an Silicastaub auf 6 % bis 10 % Massenanteil begrenzt.

^c Im Fall einer Verwendung von Kalkstein ist der Anteil an Kalkstein (Summe von L, LL) auf 6 % bis 20 % Massenanteil begrenzt.

^d Die Anzahl der Hauptbestandteile, außer Klinker, ist auf zwei begrenzt und diese Hauptbestandteile müssen durch die Bezeichnung des Zements angegeben werden (Beispiele: siehe Abschnitt 6).

Anwendung der Zemente im Rahmen der nationalen Betonnorm DIN 1045-2

CEM II/C-M (S-LL)

z.B. Portlandzementklinker 50 M.-%
 Hüttensand 30 M.-%
 Kalksteinmehl 20 M.-%

CEM VI (S-LL)

z.B. Portlandzementklinker 35 M.-%
 Hüttensand 45 M.-%
 Kalksteinmehl 20 M.-%

	CEM				
	I	II/A+B	III/C	III/A	VI
	In % des gesamten Produktmix				
2018	27,4	48,7	0,0	21,4	0,0
2030	21,1	22,1	46,5	9,3	0,0
2050	11,5	17,6	25,1	7,0	33,7

Quelle: VDZ.

Verwendung von RC-Feinst im Zement

Einsatz von Feinstoff aus recycelten Beton nach DIN EN 197-6:
Zement mit recycelten Baustoffen

Main types	Notation of the products (types of cement)		Composition (percentage by mass) ^a											Minor additional constituents
			Main constituents											
			Clinker	Recycled concrete fines	Blast-furnace slag	Silica fume	Pozzolana		Fly ash		Burnt shale	Limestone		
	natural	natural calcined					siliceous	calcareous						
Type name	Type notation	K	F	S	D ^b	P	Q	V	W	T	L ^c	LL ^c		
CEM II	Portland-recycled-fines cement	CEM II/A-F	80-94	6-20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Portland-composite cement ^d	CEM II/A-M	80-88	6-14	◁----- 6-14 -----▷								0-5	
		CEM II/B-M	65-79	6-20	◁----- 6-29 -----▷								0-5	
		CEM II/C-M	50-64	6-20	◁----- 16-44 -----▷								0-5	

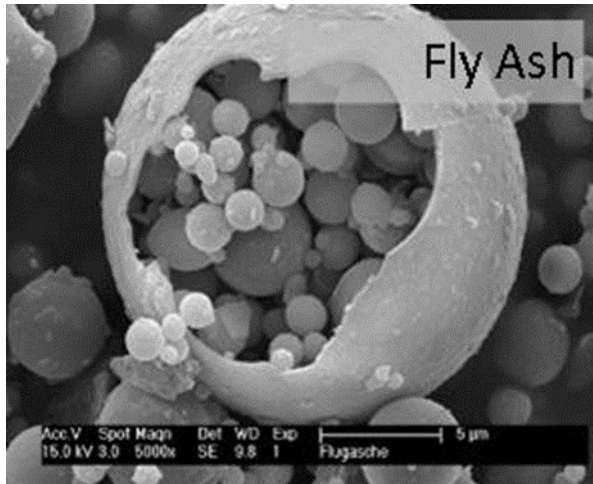
^a The values in the table refer to the sum of the main and minor additional constituents.

^b In case of the use of silica fume, the proportion of silica fume is limited to 6-10 % by mass.

^c In case of the use of limestone, the proportion of the sum of limestone and recycled concrete fines (sum of L, LL and F) is limited to 6-20 % by mass.

^d The number of main constituents other than clinker is limited to two and these main constituents shall be declared by designation of the cement (for examples, see Clause 6).

Herausforderung - Verfügbarkeit SCM - Flugasche



2022

15 Gigawatt Steinkohle
15 Gigawatt Braunkohle

2030

8 Gigawatt Steinkohle
9 Gigawatt Braunkohle

2038*

0 Gigawatt Steinkohle
0 Gigawatt Braunkohle

Aufarbeitung alte SFA-Halden

sehr große Mengen verfügbar,
allein in Großbritannien Gesamttonnage von
ca. 150 Mio. t



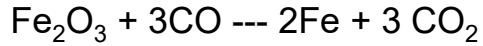
Quelle: EP Power Minerals

Rücktrocknung notwendig, teilweise auch Separierung und Senkung
des sehr hohen Restkohlenstoffgehalt (Glühverlust) mit verschiedenen
Verfahren

trotz Nachbehandlung höherer Glühverlust als genormte Qualität, bauaufsichtlich
relevanten Bereich nur mit Zulassung
(erste Zulassung März 2023, zunächst unter Ausschluss der Expositionsklasse
XF 4 und abgesenkter Einsatzmenge)

Traditionelle Stahlproduktion mit Roheisen aus Hochofenprozess:

- Koks zur Wärmeerzeugung und zur Reduktion der Eisenerze



Im traditionellen Hochofenprozess ist die Herstellung **1 t Roheisen** mit einer **CO₂-Emission von 1,7 t** verbunden.

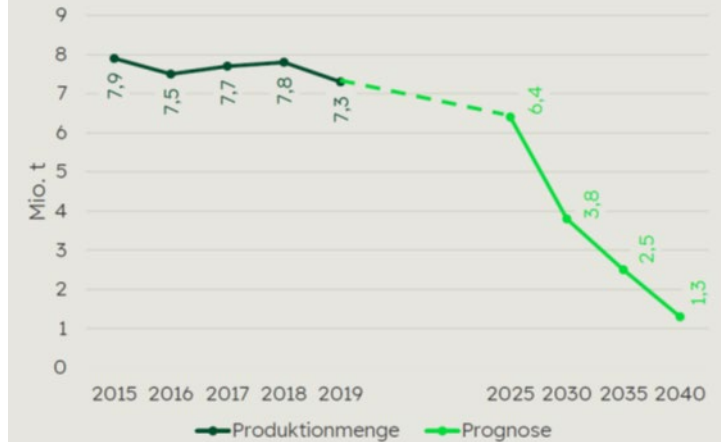
Direktreduktion:

Reduktion der Eisenerze direkt durch Einblasen von Prozessgasen

Reduktion mit Wasserstoff statt Koks:



Produktionsmenge von Hochofenschlacken bis 2040



Quelle: BBS Rohstoffstudie 2022

		2018	2030	2050
Klinker		24,2	21,0	15,2
Hüttensand		5,2	4,1	2,0
Flugasche	t	0,3	0,0	0,0
Sulfatträger		1,7	1,7	1,4
Sonstiges		1,5	0,2	0,2
Zement		34,4	33,4	28,8
Klinkerfaktor		0,71	0,63	0,53

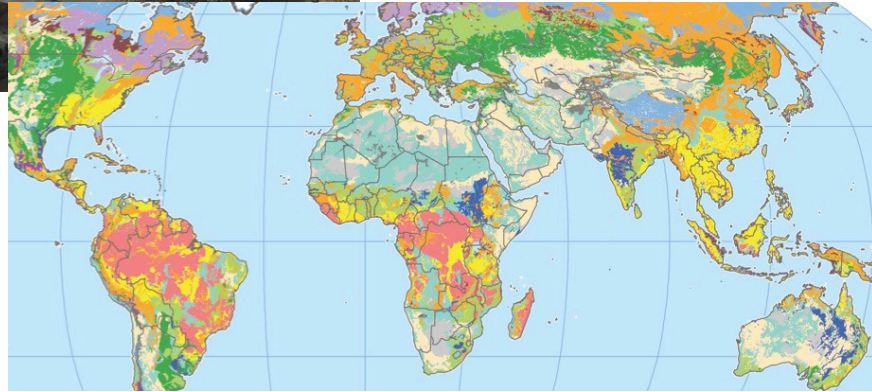
Quelle: VDZ

	2018	2030	2050
Klinker	24,2	21,0	15,2
Hüttensand	5,2	4,1	2,0
Kalkstein	1,5	3,9	5,3
Calc. Tone	0,0	2,6	4,6
Flugasche	0,3	0,0	0,0
Sulfatträger	1,7	1,7	1,4
Sonstiges	1,5	0,2	0,2
Zement	34,4	33,4	28,8
Klinkerfaktor	0,71	0,63	0,53

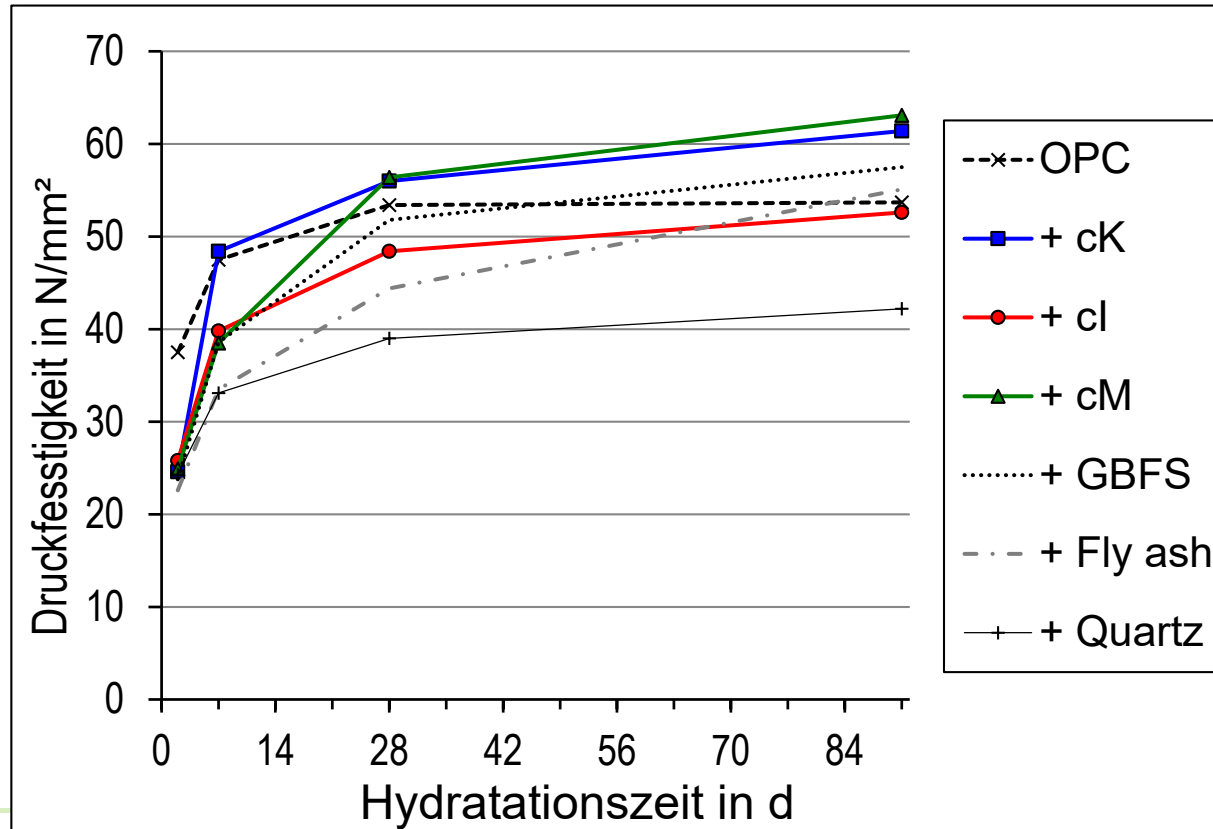
in Mio.
t

Quelle: VDZ

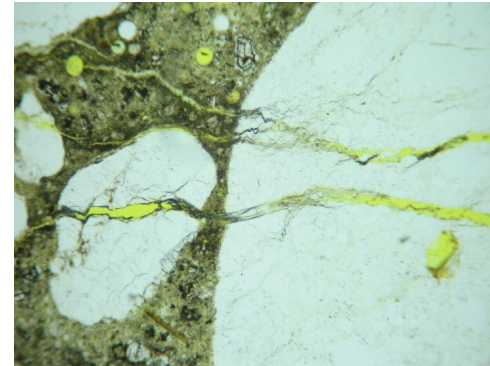
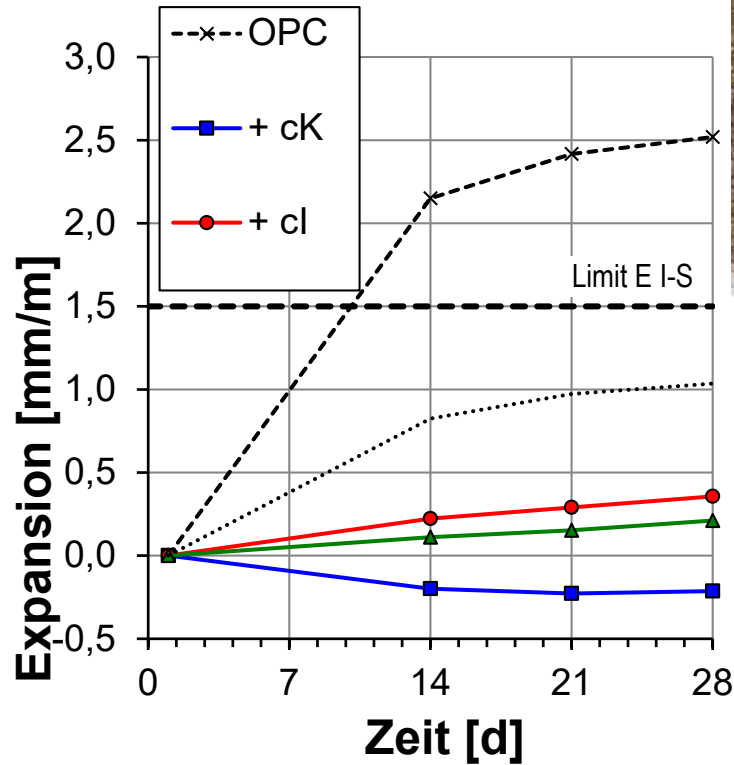
Calcinierte Tone als Kompositmaterial der Zukunft

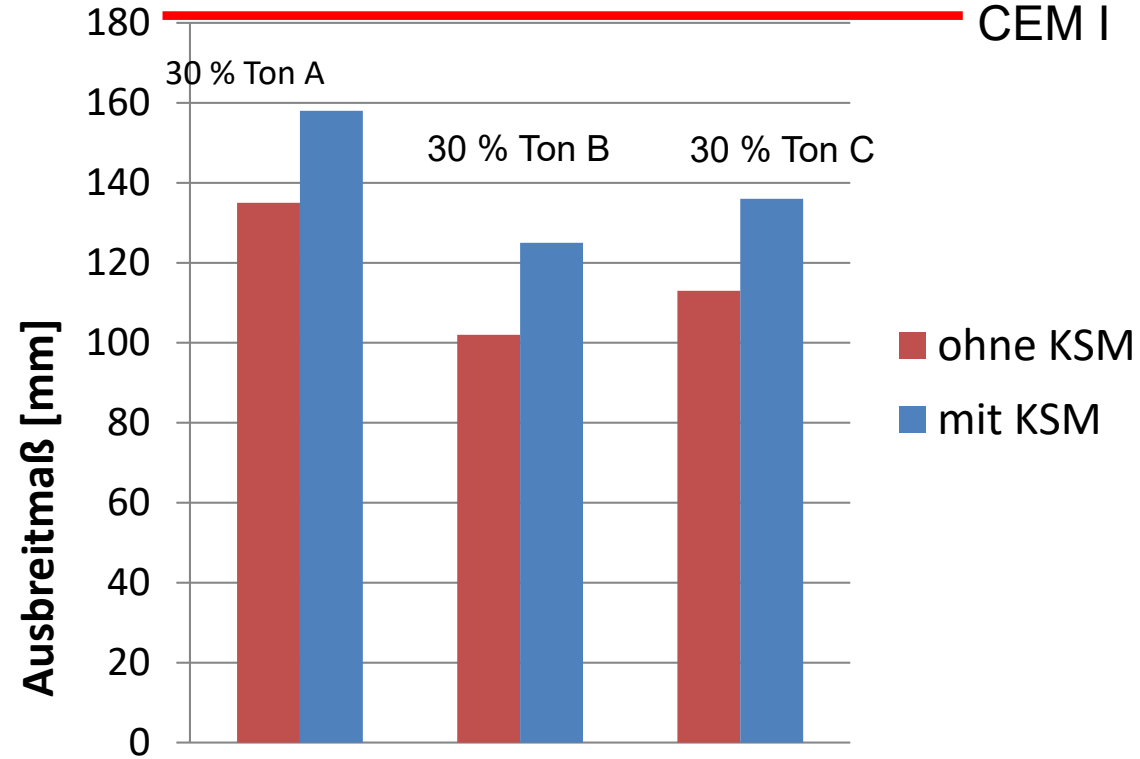


Druckfestigkeit von Mischungen Zement/ Komposit (70 : 30) im Vergleich mit CEM I



Mörtelschnelltest

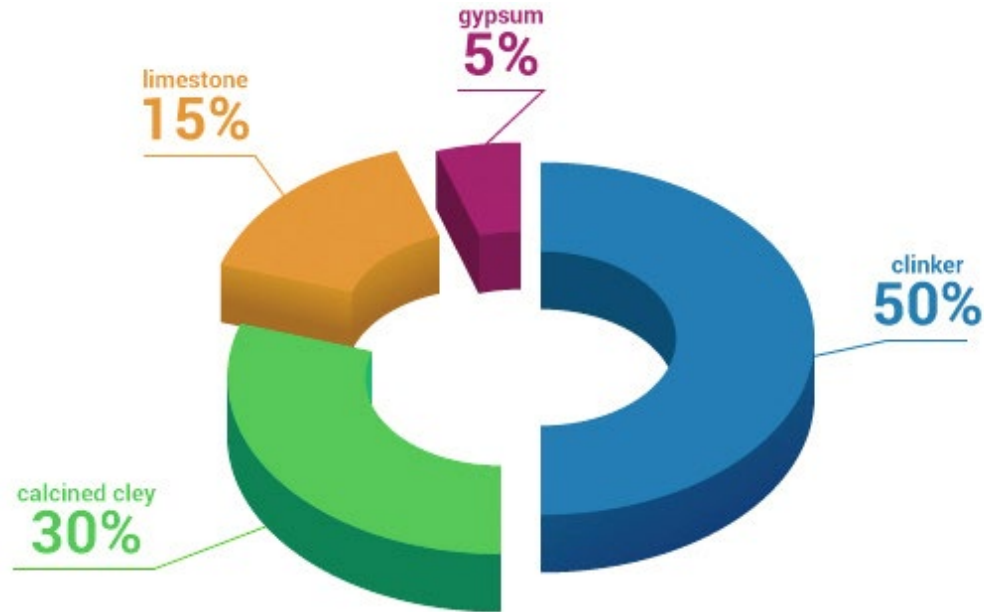




Farbe



LC3-Konzept (Name gemäß EN 197-5 CEM II/C-M (Q-LL), Kombination limestone-calcined clay)



Herausforderung Dauerhaftigkeitspotential klinkerreduzierter Zemente

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

Nichtgenormte Expositionen: Widerstand AKR oder Sulfatwiderstand –
deutliche Verbesserung durch Flugasche und Hüttensand

Neue DIBT-Zulassungsregeln mit flexibilisierten w/z-Wert

Frostwiderstand (bis XF3) -
Würfelverfahren/ CIF-Verfahren

Normalverfahren w/z = 0,60/ w/z = 0,50
leicht abgesenkter w/z = 0,45
stark abgesenkter w/z = 0,35

Frost-Tausalzwiderstand (XF4) -
CDF Verfahren an LP-Beton

Normalverfahren w/z = 0,50
leicht abgesenkter w/z = 0,45
stark abgesenkter w/z = 0,35

Chlorideindringen (bis XD3 bzw. XS3) -
Migrationstest

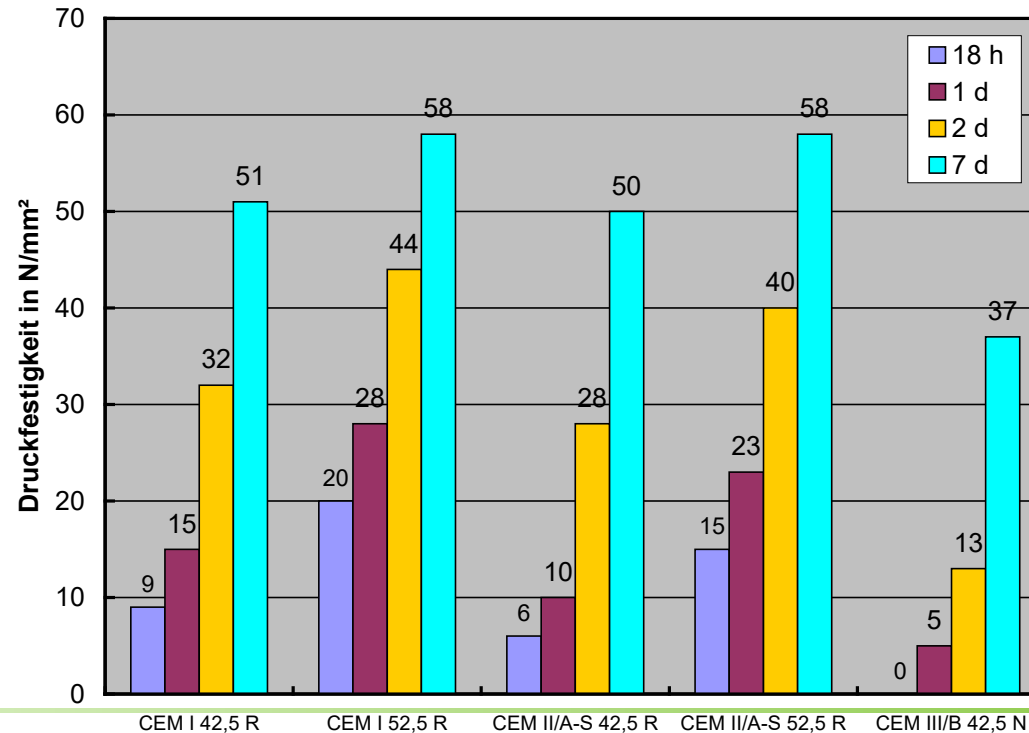
Normalverfahren w/z = 0,50
leicht abgesenkter w/z = 0,45
stark abgesenkter w/z = 0,35

Carbonatisierung (XC2 bzw. XC4) -
natürliche Carbonatisierung

Normalverfahren w/z = 0,50
leicht abgesenkter w/z = 0,45
stark abgesenkter w/z = 0,35

Herausforderung Frühfestigkeit klinkerreduzierter Zemente

Frühfestigkeit bei allen klinkerreduzierten Zementen ein offener Punkt, muss verbessert werden, um Zemente als Massenzemente auch im Fertigteilbereich zu etablieren

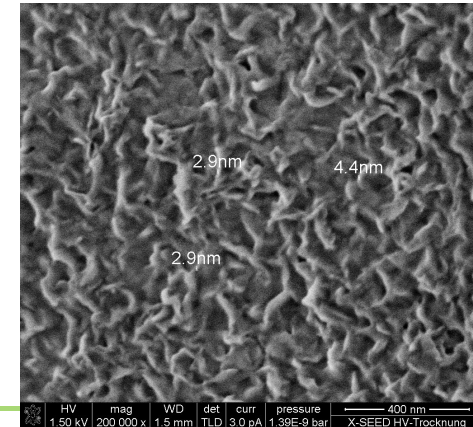
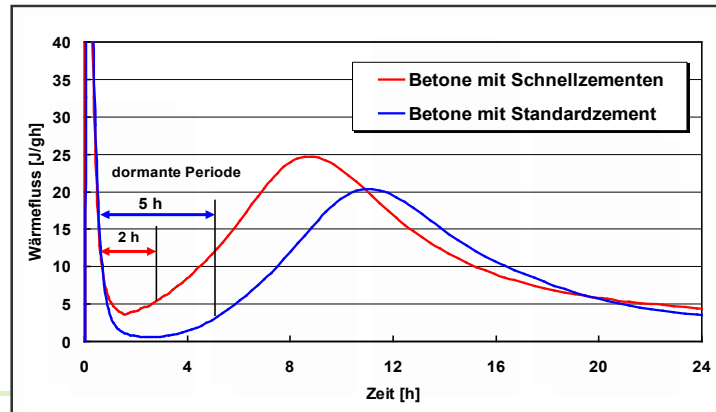


Frühfestigkeit klinkerreduzierter Zemente

- a) Erhöhung Reaktivität des verbliebenen Klinkeranteils, insbesondere des C_3S
- b) direkte Beeinflussung der frühen Reaktivität der reaktiven SCM

heterogene Keimbildung durch direktes seeding:

bereits Stand der Technik - Schnellzemente mit ultrafeinen $Ca(OH)_2$
synthetische C-S-H-Keime als Zusatzmittel

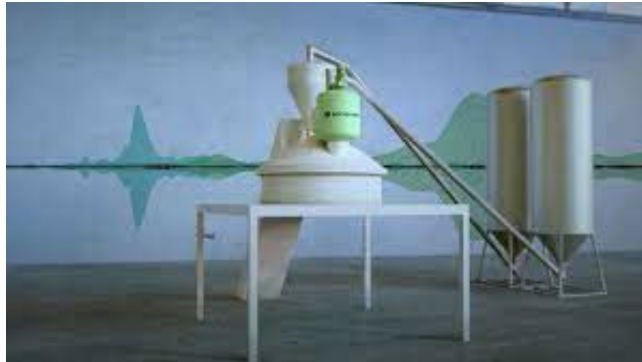


Energieeffiziente Erzeugung von Feinstmaterialien (Loesche):

- Kalksteinmehl als heterogener Keimbildner
- Feinsthüttensand als Reaktionspartner für die frühe Hydratation

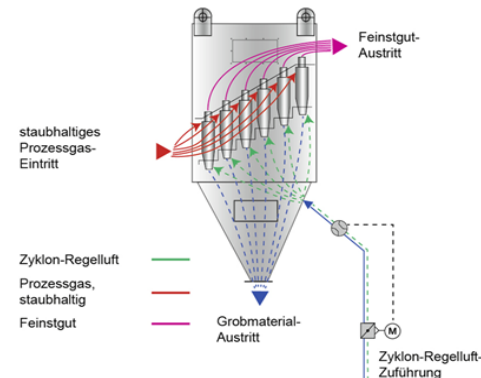
Beschleunigungsvarianten aus dem Bereich der Betontechnologie:

- Beschleunigung durch Powerultraschall (Sonocrete)
- Erzeugung von CaCO_3 -Keimen im Beton durch CO_2 -Beaufschlagung (carboncure)



Quelle: Sonocrete

Multi-Zyklon-Anlage



Quelle: Loesche

Ausgangssituation

Decarbonisierungsstrategie der Zementindustrie

CCSU als zentrales Instrument der CO₂-Reduzierung

Klinkerreduzierte Zemente

Alternative Bindersysteme

Beton ohne Bindemittel?

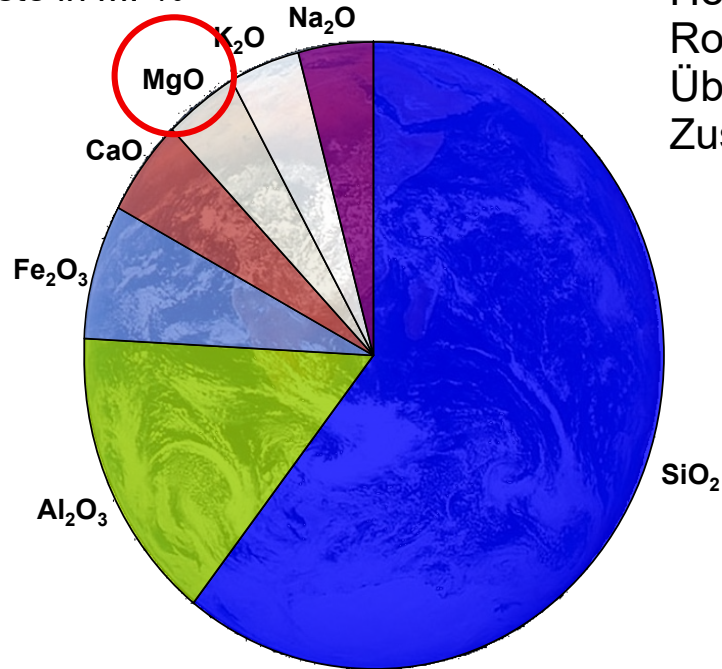
Prognose neue Bindemittel

	CEM					Neue Binde- mittel
	I	II/A+B	II/C	III/A	VI	
	In % des gesamten Produktmix					
2018	27,4	48,7	0,0	21,4	0,0	0,0
2030	21,1	22,1	46,5	9,3	0,0	1,0
2050	11,5	17,6	25,1	7,0	33,7	5,0

Momentan 99,8 % des weltweit produzierten Zements basiert auf Portlandzementklinker

Zusammensetzung der Zemente – Heute und in der Zukunft

Oxidzusammensetzung der Erdkruste in M.-%



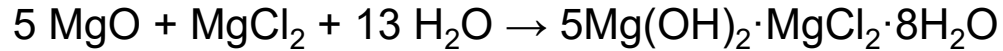
Menge anderer Oxide in der Erdkruste ca. 1 M.-%

Heutige Zemente sind als aus natürlichen Rohstoffen gewonnenes Massenprodukt in Übereinstimmung mit dieser Zusammensetzung.

Dies muss bei den zu erwartenden Mengen auch in Zukunft so sein (d.h. zum Beispiel auch – kein Volumenbaustoff auf CaSO_4 -Basis).

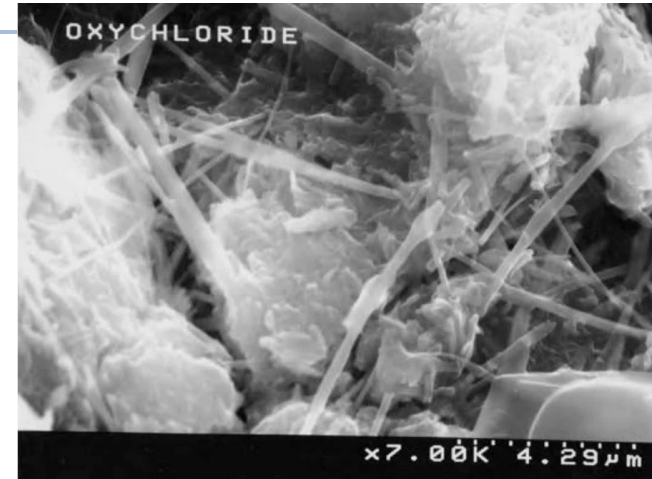
Klassischer Magnesiabinder

Sorelbinder als Säure-Base-Zement



Anwendung in Industriefußböden und Estriche
fugenlos, sehr hohe Früh- und Endfestigkeit

nicht wasserfest, Auswaschen der Chloride
Angriff auf Stahlbewehrung



Quelle: Sorre et. al. 1976

Neue Mg-basierte Bindemittel

Ausgangspunkt Magnesit MgCO_3 nicht ideal für MgO basierende Zemente, 1,1 kg CO_2 wird bei Gewinnung von 1,0 kg MgO frei, relativ geringe Menge vorhanden

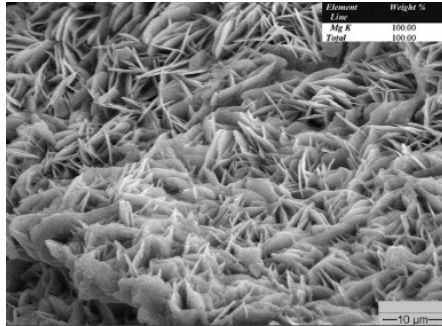
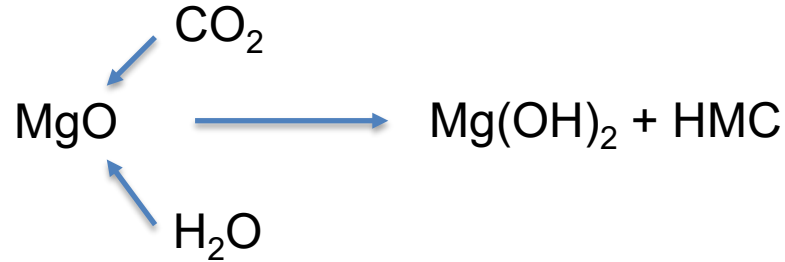
Magnesiumsilikate sind besser geeignet, die häufigsten:

Serpentin	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Olivin	$(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$



Quelle: greenSand

HMC cement (hydrated magnesium cement)



Typische HMC Phasen

Artinit $\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

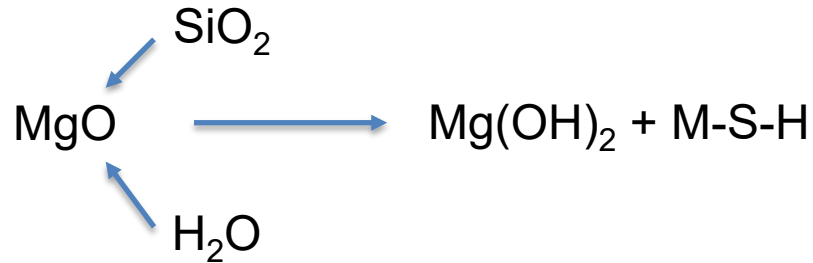
Hydromagnetit $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4 \cdot (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Nesquehonit $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Tulliani, J.-M. et. al. 2014

MSH Cement

MSH cement (magnesium silicate hydrate)



langsame Reaktion,
Beschleunigung möglich z.B. durch:

Natriumhexametaphosphat (auch
bessere Verarbeitbarkeit)

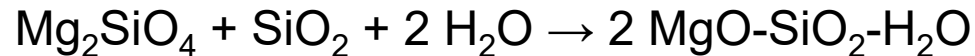
Serie	w/z	FM	Natriumhexa- metaphosphat	Ausbreitmaß [mm]	Druckfestigkeit [N/mm ²]		
					2d	7d	28d
1	0,80	nein	nein	106	7,2	8,1	8,5
2	0,80	ja	nein	233	5,8	7,5	9,4
3	0,70	ja	nein	130	8,7	10,5	13,2
4	0,80	nein	ja	271	27,8	34	41,2
5	0,70	nein	ja	170	44,8	49,6	56,1

Mg/Si = 1,40

WO 2022/012795 A1 – Bauhaus-Universität, OCS GmbH

Mischung von Olivin und Siliciumquelle wird gemeinsam vermahlen und mit Wasser versetzt

danach Behandlung in Wärme-Feucht Kammer (80 – 90 °C und hohe Feuchte) oder im Autoklav (> 150 °C, > 5 bar)



Aktivator + niedrige w/z-Werte – gute Betoneigenschaften

Betonversuche

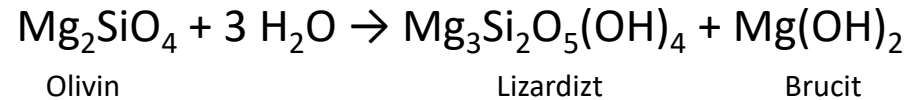
w/z = 0,25

Festigkeit 35 – 40 N/mm², gute Dauerhaftigkeit



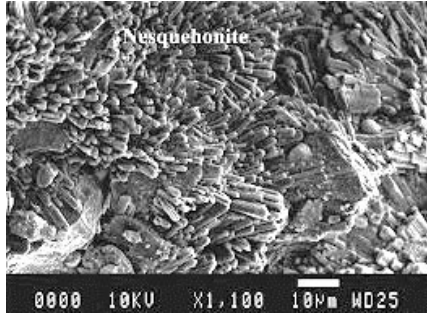


Schritt 1: Autoklavierung von Olivin mit Wasser (250 °C, 5 bar)



Schritt 2: Temperung der Autoklavprodukte (500 – 700 °C)





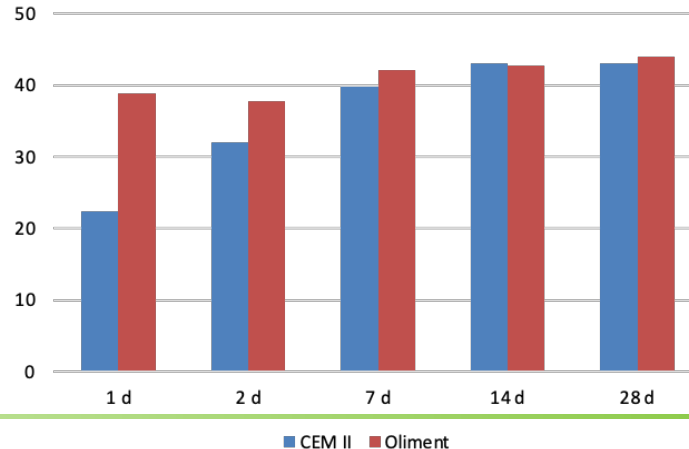
Schritt 3: Carbonatisierung der Entwässerungsprodukte



Liska, M. et. al.

mögliche CO_2 -Bindung
0,6 t CO_2 / 1 t Olivin

Druckfestigkeit CEM II vs. Oliment



Ausgangssituation

Decarbonisierungsstrategie der Zementindustrie

CCSU als zentrales Instrument der CO₂-Reduzierung

Klinkerreduzierte Zemente

Alternative Bindersysteme

Beton ohne Bindemittel?

Beton ohne Bindemittel



Römisches Aquädukt, Segovia,

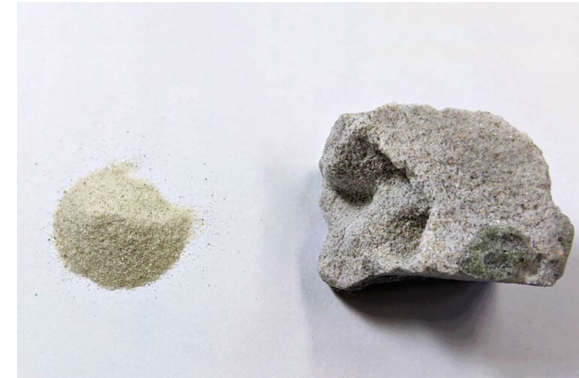


Römischer Beton vor
ca. 2000 Jahren



Beton der Gegenwart

Researchers at the Institute of Industrial Science, a part of The University of Tokyo, have developed a new method of producing concrete without cement. They have directly bonded sand particles via a simple reaction....



Quelle: University of Tokyo/ Sakai J. et.al. 2021

Zusammenfassung

- CCSU Technologie wird zukünftig eine zentrale Rolle für die Klinkererzeugung spielen
- Materialeitig wird mittelfristig die weitere Senkung des PZ-Klinkeranteils im Zement durch passende Kompositmaterialien den Königsweg zur Senkung der CO₂-Emissionen darstellen
- eine weitere qualitätsneutrale Anhebung des Kompositanteils im Zement wird nur möglich sein, wenn durch Bauchemie und Rezepturanpassung Herausforderungen bei Frühfestigkeit und Dauerhaftigkeit gelöst werden
- besonders wichtig ist, dass neue Kompositmaterialien genutzt werden, hier sind insbesondere die calcinierten Tone ein wichtiger Stoffstrom
- alternative Binder werden auf absehbare Zeit lediglich für spezielle Applikationen eine Rolle spielen
- eine Ausnahme könnten die MgO-basierten Binder bilden, insbesondere da hier eine ähnliche große Rohstoffbasis vorliegt, wie bei den Ca-basierten Systemen

**Vielen Dank für Ihre
Aufmerksamkeit!**

