

## **Amorphe hydraulische Calciumhydrosilikate – Zement auf das Wesentliche reduziert**

Peter Stemmermann

Warum wird Zement nach dem Mischen mit Wasser fest – oder genauer: wie sieht der „Klebstoff“ aus, der bei der Reaktion mit Wasser entsteht? Diese Frage beschäftigt Wissenschaftler aus aller Welt seit über 100 Jahren, ohne dass - trotz einer Fülle von Antworten – eine abschließende Lösung gefunden werden konnte. Klar ist: Der entstehende „Klebstoff“ besteht aus  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  und Wasser, besitzt eine variable Zusammensetzung und eine wenig geordnete Struktur. Er tritt in Partikeln auf, die etwa 10 Nanometer dick sind – dies liegt im Bereich der Wellenlänge von Röntgenstrahlen. In der Zementchemie wird dieser Klebstoff als Calciumsilikathydrat oder C-S-H bezeichnet. Die Bindestriche deuten die variable Zusammensetzung und Struktur an. Obwohl die winzigen C-S-H Partikel Beton und den daraus erbauten Bauwerken eine beeindruckende Stabilität verleihen, ist ihre experimentelle Beobachtung sehr anspruchsvoll, da sie, wenn ihre Oberfläche frei liegt, sehr empfindlich z.B. gegen  $\text{CO}_2$ , Wärme, Druck, Strahlung etc. sind.

Bei der Hydratation von klassischem Zement entsteht allerdings nicht nur C-S-H. Etwa die Hälfte des Zements wird in andere Hydrate wie z.B.  $\text{Ca(OH)}_2$  und sogenannte Aft- bzw. Afm-Phasen (z.B. Ettringit, Kuzelit) umgewandelt, die die Eigenschaften von Mörteln und Betonen stark beeinflussen, ohne wesentlich zur Festigkeit beizutragen. Beeinflussen lassen sich die Anteile der gebildeten Hydrate kaum; sie sind durch die Zusammensetzung des Zementklinkers vorgegeben, der in einem durchschnittlichen deutschen Zement zu etwa 75 Prozent enthalten ist.

### **Herstellung von konventionellem Zementklinker**

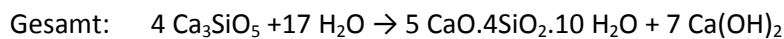
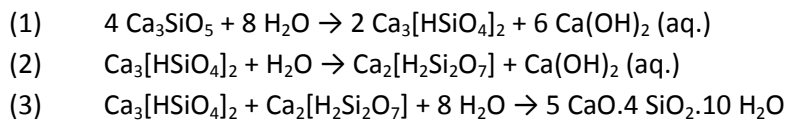
Zementklinker wird bei Temperaturen von bis zu  $1450^\circ\text{C}$  aus den Rohstoffen Kalk und Ton gebrannt. Dabei entsteht als Hauptbestandteil Alit ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ), der im Folgenden als vereinfachtes Modell für Zement dient (Abbildung 1). Die Rohstoffe, drei Teile Kalk und ein Teil Sand, werden gemischt und zusammen erhitzt. Bei etwa  $1000^\circ\text{C}$  wird das im Kalk gebundene  $\text{CO}_2$  vollständig in die Luft abgegeben. Diese so genannte Kalzinierung ist sehr energieaufwändig; aus den Brennstoffen entweicht weiteres  $\text{CO}_2$ . Anschließend reagiert das entstandene  $\text{CaO}$  mit  $\text{SiO}_2$  zu Alit. Wird Alit bzw. Zement mit Wasser vermischt, um ein Bauwerk zu errichten, so entstehen neben dem gewünschten Kleber C-S-H etwa 50% Nebenphasen, im Fall von Alit entsteht  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Im Ergebnis ist die Produktion von Zement weltweit für etwa 6,5% der anthropogenen  $\text{CO}_2$ -Emissionen und 3% des Primärenergieverbrauchs verantwortlich – ein nicht zukunftsfähiger Zustand, der zu unterschiedlichsten neuen Forschungsansätzen geführt hat. Allen Ansätzen gemein ist eine Reduktion der entsäuerten Kalkmenge. Dies kann mittelbar erfolgen, indem der Zementklinkeranteil in Zement reduziert und gegen z.B. Hüttensand, Flugasche oder Kalk ersetzt wird. Die auf diesem Weg verbleibenden Optimierungspotentiale sind allerdings beschränkt. Andere Ansätze, wie z.B. die Nutzung von Geopolymeren oder von magnesiumhaltigen Verbindungen setzen auf komplett andere chemische Systeme und verzichten vollständig auf den Klebstoff C-S-H. Falls diese Ansätze zu technisch, ökonomisch und ökologisch vergleichbaren Produkten führen sollten, müsste allerdings eine angepasste Baustoffchemie und Bautechnologie neu entwickelt werden – ein sehr langfristiges Vorhaben.

### **Amorphe Calciumhydrosilikate – was ist das**

Amorphe Calciumhydrosilikate sind Verbindungen, die Calcium als Kation neben Silikatanionen enthalten, deren anionische Sauerstoffe zum Teil in Form von Silanolgruppen ( $\text{Si-OH}$ ) vorliegen. Sie

entstehen zwingend zumindest als Übergangszustand bei der Reaktion von Alit mit Wasser, da sich Alit inkongruent löst. Wird die Alitoberfläche benetzt, wird zunächst Calcium selektiv hydrolysiert (Gleichung 1). Zum Ladungsausgleich werden Protonen eingebaut; es entstehen Silanolgruppen. Unter weiterer Hydrolyse des Calciums kann bereits eine Kondensation von Silikatgruppen stattfinden (Gleichung 2). Nach erfolgter Keimbildung wird der Klebstoff C-S-H, im Beispiel mit einem CaO/SiO<sub>2</sub> Verhältnis von 1.25, in der eigentlichen hydraulischen Reaktion gebildet (Gleichung 3):



Gleichung (3) beschreibt die Reaktion von hydraulischen Calciumhydrosilikaten mit Wasser. Calciumhydrosilikate reagieren vollständig zum gewünschten Klebstoff C-S-H reagiert. Im Vergleich zu Alit enthalten diese Bindemittel nur ca. 40% CaO. Falls eine direkte, von Alit unabhängige Herstellung gelingt, bedeutet dies einen deutlich reduzierten Kalkverbrauch, damit eine stark verbesserte CO<sub>2</sub>-Bilanz und auch einen stark reduzierten Energieeinsatz.

### Herstellung von amorphen Calciumhydrosilikaten

Da Calciumhydrosilikate chemisch gebundenes Wasser enthalten, ist eine Herstellung im Hochtemperaturofen nicht möglich. Stattdessen erfolgt die Synthese in Anwesenheit einer wässrigen Phase bei Temperaturen um 200°C. Um bei diesen Temperaturen in Lösungen arbeiten zu können, sind Wasserdampfdrücke von ca. 11 bar nötig (sogenannte **hydrothermale Bedingungen**). Dazu wird ein Autoklav eingesetzt, wie er z. B. zur Herstellung von Porenbeton bzw. Kalksandstein üblich ist. Die Rohstoffe, gelöschter Kalk, Ca(OH)<sub>2</sub>, und gemahlener Sand, SiO<sub>2</sub>, werden in unterschiedlichen Verhältnissen einige Stunden behandelt, bis verschiedene Calciumhydrosilikate entstehen. Ein Beispiel ist α-Ca<sub>2</sub>(HSiO<sub>4</sub>)(OH). Diese hydrothermalen Produkte sind allerdings noch nicht hydraulisch und damit nicht als Bindemittel einsetzbar. Die Strukturen sind unter Normalbedingungen durch starke Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Um α-Ca<sub>2</sub>(HSiO<sub>4</sub>)(OH) zu aktivieren, wird es gemeinsam mit silikatischen Rohstoffen wie Sand, Hüttensand, Glas etc. (dem so genannten Silikatträger) vermahlen. Dabei werden die Wasserstoffbrückenbindungen zerstört und es bildet sich amorphes, hydraulisch aktives Calciumhydrosilikat, das unter dem Markennamen Celitement patentiert wurde. Bei Zugabe von Wasser entsteht ausschließlich C-S-H. In Abbildung 2 ist die Stoffbilanz dargestellt. Im Vergleich zum konventionellen Verfahren werden über den gesamten Herstellungsprozess vom Steinbruch bis zu dem Zeitpunkt, wenn das Produkt das Zementwerk verlässt, etwa 50% CO<sub>2</sub> und 50% Energie eingespart – allerdings nur, wenn es gelingt das Verfahren auf Großanlagen zu übertragen.

### Anwendung, Eigenschaften

In der Anwendung verhält sich Celitement ähnlich wie konventioneller Zement. Insbesondere werden gleiche Festigkeiten erreicht. Die bisher zur Steuerung konventioneller Zemente eingesetzten Bauchemikalien sind einsetzbar, wenn sie auch noch nicht auf das neue Bindemittel hin optimiert sind. Da nur eine hydraulisch aktive Phase vorliegt, ist die Anpassung aber wesentlich einfacher als dies für konventionelle Zemente der Fall ist. Da Calciumhydrosilikate z.B. bereits chemisch

gebundenes Wasser enthalten, ist für die hydraulische Reaktion weniger Wasser nötig. Um dennoch eine ausreichende Verarbeitbarkeit zu gewährleisten, werden Liquifier eingesetzt.

Essentiell für die Dauerhaftigkeit eines zementgebundenen Baustoffs ist die Dichtigkeit des neu gebildeten Gefüges. Diese bestimmt die Transportgeschwindigkeit, mit der Fremdstoffe von außen in den Baustoff eindringen und Schädigungen verursachen können. Da in dem Calciumhydroxidsilikat-basierten Bindemittel Celitement nach dem Erhärten lediglich C-S-H vorliegt, entsteht ein sehr dichtes Gefüge, das potentiell eine sehr hohe Lebensdauer garantiert (Abbildung 3). Allerdings liegen noch nicht genügend Messergebnisse vor. Da das neue Bindemittel einen stark reduzierten Calciumgehalt besitzt, ist es möglich, beispielsweise gebrochenen Altbeton als Rohstoff im Autoklavenprozess einzusetzen. Werden helle Rohstoffe eingesetzt, entstehen auch rein weiße Zemente.

### **Ausblick**

Gegenwärtig nimmt die Celitement GmbH eine Pilotanlage mit einer Tagesproduktion von etwa 100 kg in Betrieb. Die erste industrielle Großanlage ist für 2014/2015 mit einer Jahresproduktion von ca. 30.000 t geplant. Die Möglichkeit, auf sehr einfache Art Materialien aus reinem C-S-H herzustellen, eröffnet perspektivisch weitere Anwendungen z.B. als Dämmstoff. Solche neuen Materialien, aber auch Grundlagenforschung zu Struktur und Reaktionen der beteiligten Phasen sind Schwerpunkte der Forschung der Arbeitsgruppe Mineralogie und Analytik des Instituts für Technische Chemie am Karlsruher Institut für Technologie.