

SUMMARY

Celitement is a family of new hydraulic binders that is comparable with standard cements containing Portland cement clinker. Celitement is based on previously unknown calcium hydrosilicates that harden after gauging with the formation of calcium silicate hydrates (C-S-H phases). The new binder is produced in a two-stage process in which maximum temperatures of around 200 °C are needed. In the simplest case quicklime and sand are used as raw materials. When compared with the production of Portland cement there is a sharp reduction in the consumption of lime and energy. If Portland cement clinker were replaced by Celitement it would be possible to save up to 50 % of the CO₂ emissions in production. Celitement has outstanding material properties that can also be varied over wide ranges. The simple composition allows for rapid and robust formulation. The basic physical principles and the production process were developed at the Karlsruhe Institute of Technology. At present Celitement can be produced on a kg scale. The commissioning of a test plant with a capacity of 100 kg per day is planned for 2011. ◀

ZUSAMMENFASSUNG

Celitement ist eine Familie neuer hydraulischer Bindemittel, die mit portlandzementklinkerhaltigen Normzementen vergleichbar ist. Celitement basiert auf bisher unbekanntem Calciumhydrosilikaten, die nach dem Anmachen unter Bildung von Calciumsilikathydraten (C-S-H-Phasen) erhärten. Die Herstellung erfolgt in einem zweistufigen Verfahren, wobei maximale Temperaturen um 200 °C erreicht werden. Als Rohstoffe werden im einfachsten Fall gebrannter Kalk und Sand eingesetzt. Kalk- und Energiebedarf sind, verglichen mit der Herstellung von Portlandzement, stark reduziert. Würde Portlandzementklinker durch Celitement ersetzt, könnten bei der Herstellung von Bindemitteln im Vergleich zu einem reinen Portlandzement bis zu 50 % CO₂-Emission eingespart werden. Celitemente besitzen hervorragende Materialeigenschaften, die zudem über weite Bereiche variiert werden können. Die einfache Zusammensetzung ermöglicht eine schnelle und stabile Formulierung. Die stofflichen Grundlagen und das Verfahren zur Herstellung sind eine Entwicklung des Karlsruher Instituts für Technologie. Zurzeit können Celitemente im kg-Maßstab hergestellt werden. Für 2011 ist die Inbetriebnahme einer Versuchsanlage mit einer Kapazität von 100 kg pro Tag geplant. ◀

(Translation by Robin B. C. Baker)

Celitement – a sustainable prospect for the cement industry

Celitement – eine nachhaltige Perspektive für die Zementindustrie

1 Introduction

Concrete – a mixture of aggregate, cement and water and possibly additions and admixtures – is second on the list of consumer goods immediately after drinking water [1]. Concrete obtains its outstanding properties through its cement content of up to about 15 mass %. A worldwide annual consumption of about 2.8 billion tonnes (2008 [2]) makes cement the industrial product that is produced in the largest quantity. A further increase in cement consumption is predicted for the future. However, climate protection in particular is posing new requirements on cement production and demands new solutions.

About 5% of the worldwide discharge of CO₂ of non natural origin comes from the production of Portland cement [1]; this is about 3- to 4-times the amount that is released by air traffic [3]. The cement industry is therefore making intensive efforts to reduce the emissions generated during the production of cement.

About 2% of the primary energy used worldwide is required for cement production [4]. More energy-efficient and at the same time cost-effective production methods are needed from an ecological point of view but also because of the continuously rising costs of energy.

The production of Portland cement is dependent on large, relatively pure, deposits of limestone or marly limestone (CaCO₃ content over 75 mass %). Limestone is calcined with the loss of CO₂ during the production of Portland cement so it is necessary to excavate by mass almost twice as much limestone as calcium oxide is present in the clinker. Furthermore, classical recycling of cement-based materials like concrete in the original cement production process is possible to only a limited extent.

Modern concretes and special building materials are complex systems and often require construction chemistry additives for them to function properly. During the formulation it is necessary to take account of the interaction between additives and the many different mineral phases in current standard cements. Even now, a great deal of expenditure on research and consultation is necessary to achieve stable systems that can be used reliably under the wide variety of conditions of use and to avoid structural damage. Simpler and robust binder concepts with only a few reaction partners could improve the reliability of application and hence the quality of building construction under widely varying conditions.

2 Production of Portland cement

Since its invention in 1824 Portland cement, which consists of more than 90 mass % Portland cement clinker, has become a universally usable building material. Virtually all

1 Einleitung

Beton – eine Mischung aus Gesteinskörnung, Zement, Wasser sowie ggf. Zusatzstoffen und Zusatzmitteln – steht auf der Liste der Verbrauchsgüter direkt nach Trinkwasser an zweiter Stelle [1]. Seine herausragenden Eigenschaften erhält Beton durch den zu etwa 15 M.-% enthaltenen Zement. Mit einem Jahresverbrauch von weltweit etwa 2,8 Mrd. Tonnen (2008 [2]) ist Zement das industriell in größter Menge hergestellte Produkt. Auch für die Zukunft wird ein weiter steigender Zementbedarf prognostiziert. Insbesondere der Klimaschutz stellt allerdings neue Anforderungen an die Zementherstellung und macht neue Lösungen notwendig.

Etwa 5% des weltweiten, nicht natürlichen CO₂-Ausstoßes stammt aus der Herstellung von Portlandzement [1]; dies ist etwa das 3- bis 4-fache der Menge, die durch den Flugverkehr freigesetzt wird [3]. Die Zementindustrie bemüht sich daher intensiv um die Verringerung der bei der Produktion von Zement entstehenden Emissionen.

Für die Zementherstellung werden ca. 2% des weltweiten Primärenergieeinsatzes benötigt [4]. Aus ökologischer Sicht und angesichts ständig steigender Energiekosten sind energieeffizientere und gleichzeitig wirtschaftliche Produktionsverfahren notwendig.

Die Herstellung von Portlandzement ist auf große, relativ reine Vorkommen von Kalkstein bzw. mergeligem Kalk (CaCO₃-Gehalt über 75 M.-%) angewiesen. Da Kalkstein bei der Herstellung von Portlandzementklinker unter Abgabe von CO₂ entsäuert wird, muss zudem fast zweimal mehr Kalkstein abgebaut werden als Calciumoxid im Klinker enthalten ist. Weiterhin ist ein klassisches Recycling von zementgebundenem Material wie Beton im ursprünglichen Zementherstellungsprozess nur sehr eingeschränkt möglich.

Moderne Betone und Sonderbaustoffe sind komplexe Systeme, für deren Funktion häufig bauchemische Zusätze erforderlich sind. Bei der Formulierung müssen die Wechselwirkungen zwischen Zusätzen und den vielen unterschiedlichen Mineralphasen heutiger Normzemente berücksichtigt werden. Um zu stabilen und unter den verschiedensten Einsatzbedingungen sicher verwendbaren Systemen zu gelangen und Bauschäden zu vermeiden, ist schon derzeit ein großer Forschungs- und Beratungsaufwand notwendig. Einfachere und robuste Bindemittelkonzepte mit nur wenigen Reaktionspartnern könnten die Anwendungssicherheit und damit die Qualität der Bauausführung unter den verschiedensten Randbedingungen verbessern.

2 Herstellung von Portlandzement

Seit seiner Erfindung im Jahr 1824 wird Portlandzement, der zu über 90 M.-% aus Portlandzementklinker besteht,

the standard cements used in construction contain Portland cement clinker as the hydraulic component. Its production from limestone and siliceous components like lime marls and clays is associated with considerable use of resources and energy. This is mainly due to the high calcium oxide content of the Portland cement clinker (up to about 70 mass %). The requisite calcium oxide is obtained mainly by calcining limestone (CaCO_3) at about 800 to 1000 °C with the release of CO_2 and is then incorporated in the familiar clinker phases. Due to the nature of the raw material about 520 kg CO_2 are released from the calcination of about 1.2 tons of limestone for every ton of clinker [5].

The process is highly endothermic and dominates the clinker production energy balance (► Fig. 1, left). The formation of the clinker phases then requires material temperatures of up to 1450 °C, but without procedural heat losses it would actually be slightly exothermic. In addition to the CO_2 released from the limestone raw material, CO_2 is also emitted from the fuels (about 330 kg/t clinker). This amount must predominantly be attributed to the endothermic sub-process too, i.e. the calcination of limestone. Another important factor for the cement production energy and CO_2 balances is the electrical current used in the process. The total consumption currently amounts to about 100 kW/t cement [6]. In a German electricity mix this corresponds to the release of about 64 kg CO_2 per t cement in the power station. This means that a total of about 910 kg CO_2 are released during the burning and fine grinding of one tonne of Portland cement clinker.

The cement industry pursues several strategies to increase the energy efficiency of cement production and at the same time to improve the CO_2 balance. The attempt is being made to increase the efficiency of the production process. However, there are only a few options left [7] as the energy consumption of the cement production process has already been continuously optimized over the last years. At the same time increasing use is being made of secondary fuels containing high proportions of climate-neutral biogenic matter. However, the two measures are not suitable for minimizing the emissions and energy expenditure associated with the dissociation of CaCO_3 . Carbonate-free natural or industrial raw materials that contain the high levels of calcium required and which could be used as alternatives to calcium carbonate are not available in sufficient quantity.

Another way of improving the climatic balance is to produce cements containing several main constituents (DIN EN 197-1) and reduced levels of cement clinker. In these types of cement part of the Portland cement clinker is replaced by industrial by-products, such as granulated blast furnace slag and fly ash, or natural materials, such as trass or limestone meal. In 2008 the clinker/cement factor in Germany was 0.73 [6]. The use of thermally activated clays as a cement constituent is also being investigated. The widely differing regional and cyclical availability of all these materials has now led to 27 different types of standard cement as well as other types of cement with special properties that are included in the European rules and standards. Portland cement clinker is needed in all cements with several main constituents as the activating component that accounts for the early strength.

This means that the production of common cements always has to involve a certain discharge of carbon dioxide. The

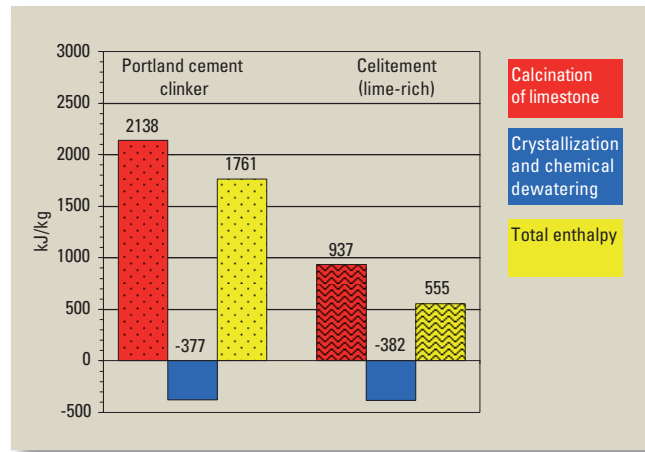


Figure 1: Comparison of the enthalpies of formation from the raw materials of Portland cement clinker (left) and lime-rich Celitement (right) per kilogram. The energy balances are dominated by calcination of the limestone (red). The raw materials for Portland cement clinker were assumed to be limestone and various aluminosilicates (simplified as described by Taylor (1990) [8]). Quartz and limestone were used as the raw materials for Celitement (values taken from in-house measurements and calculations)

Bild 1: Vergleich der Bildungsenthalpien von Portlandzementklinker (links) und kalkreichem Celitement (rechts) pro Kilogramm aus den Rohstoffen. Die Energiebilanzen werden von der Entsäuerung des Kalks (rot) dominiert. Als Rohstoffe wurden für Portlandzementklinker Kalkstein und verschiedene Aluminosilikate angenommen (vereinfacht nach Taylor (1990) [8]). Für Celitement wurden Quarz und Kalkstein als Rohstoffe verwendet (Werte nach eigenen Messungen und Berechnungen)

als universell einsetzbarer Baustoff verwendet. Nahezu alle heute im Baubereich eingesetzten Normzemente enthalten Portlandzementklinker als hydraulische Komponente. Seine Herstellung aus Kalkstein und silikatreicheren Komponenten wie Kalkmergeln und Tonen ist mit einem erheblichen Einsatz von Ressourcen und Energie verbunden. Dies ist im Wesentlichen auf den hohen Calciumoxidgehalt des Portlandzementklinkers (bis ca. 70 M.-%) zurückzuführen. Das benötigte Calciumoxid wird hauptsächlich durch die Entsäuerung von Kalkstein (CaCO_3) bei etwa 800 bis 1000 °C unter Freisetzung von CO_2 gewonnen und dann in die bekannten Klinkerphasen eingebaut. Je Tonne Klinker werden rohstoffbedingt ca. 520 kg CO_2 aus der Entsäuerung von ca. 1,2 Tonnen Kalkstein [5] freigesetzt.

Der Prozess ist stark endotherm und dominiert die Energiebilanz der Klinkerherstellung (► Bild 1, links). Die Bildung der Klinkerphasen erfordert anschließend Materialtemperaturen von bis zu 1450 °C, wäre aber ohne verfahrenstechnisch bedingte Wärmeverluste sogar leicht exotherm. Neben dem CO_2 , das direkt aus dem Rohstoff Kalkstein stammt, wird zusätzlich CO_2 aus den Brennstoffen emittiert (ca. 330 kg/t Klinker). Auch diese Menge muss im Wesentlichen dem endothermen Teilprozess, d.h. der Entsäuerung von Kalkstein, zugerechnet werden. Ein weiterer für die Energie- und CO_2 -Bilanz der Zementherstellung wichtiger Faktor ist der im Prozess verwendete elektrische Strom. Der Gesamtverbrauch beträgt derzeit rund 100 kWh/t Zement [6]. Bei einem deutschen Strom-Mix entspricht dies einer Freisetzung von etwa 63 kg CO_2 je t Zement im Kraftwerk. Insgesamt werden also beim Brennen und Feinmahlen von einer Tonne Portlandzementklinker etwa 910 kg CO_2 freigesetzt.

Um die Energieeffizienz bei der Zementherstellung zu erhöhen und gleichzeitig die CO_2 -Bilanz zu verbessern, ver-

quantities have now been well documented in the context of the trade in emission rights [6, 7, 9]. According to CEMBUREAU, the umbrella association of the European cement associations "... process emissions in the production of cement clinker are irreducible by their very nature, and there is no technological potential in cement clinker production for reduction, ..." [9].

For this reason there is an international search for alternative hydraulic binders, especially with lower levels of calcium oxide. Reference should be made here to the belite cements. However, the process technology and in particular the rate of hardening of belite cement, are not yet acceptable for the majority of construction applications [10]. The potential saving in limestone is also only about 8%, with a higher expenditure on grinding energy than for conventional cements. These systems have therefore not been able to prevail in the market. There are no other known calcium silicate cements. The production of cement clinker with even lower levels of calcium oxide in conventional kilns is not possible in principle because with a CaO/SiO_2 molar ratio of less than two the main phases produced are minerals like rankinite, pseudowollastonite or wollastonite, which have no significant hydraulic activity [8].

A wide variety of alternative binder systems, which range from geopolymers to sulfoaluminate cement and phosphate and magnesia binders, is also being discussed [11]. One disadvantage here can be a less favourable raw material basis compared with traditional cements and the fact that most of them cannot be handled with standard technology. In the production of hydraulic calcium aluminates and calcium sulfoaluminates, for example, the use of limestone is almost halved. However, bauxite (broadly Al(OH)_3), an expensive raw material that is only locally available, is also needed. The energy required for the production of aluminosilicate binders is even higher than for cements containing Portland cement clinker. The durability properties of reinforced and prestressed concretes can also be a problem. The use of aluminate cements therefore requires special building inspectorate approval in some countries.

3 Celitement

3.1 Basic principles

The starting point for the development of Celitement was an analysis of the functions of various hydrate phases of cement in concrete. Cement hydrates represent the "glue" in a wide variety of cement-based building materials. Ultimately, the calcium silicate hydrates are crucial for the strength as well as for the resistance of dense concretes and mortars to attacking media. Cements with a high yield of calcium silicate hydrates during hydration have a high achievement potential.

About 2 kg of ordinary Portland cement would be needed to obtain a kilogram of calcium silicate hydrates by hydration. This assumes that the calcium silicate hydrates formed have a molar CaO/SiO_2 ratio of 1.8. Recent in-house investigations [13] show, however, that calcium silicate hydrates can exhibit a maximum CaO/SiO_2 ratio of 1.25. According to these results the CaO/SiO_2 ratios actually measured in concrete can be attributed to the intercalation of Ca(OH)_2 in the calcium silicate hydrate. If the intercalated fraction of Ca(OH)_2 is taken into account then even 2.5 kg Portland cement has to be hydrated to obtain 1 kg calcium sili-

folgt die Zementindustrie mehrere Strategien. Zum einen wird versucht, den Wirkungsgrad des Produktionsprozesses zu steigern. Allerdings bestehen hier nur noch geringe Möglichkeiten [7], da der Zementherstellungsprozess bereits über die vergangenen Jahre energetisch immer weiter optimiert wurde. Gleichzeitig werden verstärkt Sekundärbrennstoffe mit hohen, klimaneutralen biogenen Anteilen eingesetzt. Beide Maßnahmen sind aber nicht geeignet, die mit der Dissoziation von CaCO_3 verknüpften Emissionen und Energieaufwendungen zu minimieren. Carbonatfreie natürliche oder industrielle Rohstoffe mit den hohen erforderlichen Calciumanteilen, die alternativ zu Calciumcarbonat eingesetzt werden könnten, sind nicht in ausreichenden Mengen verfügbar.

Ein weiterer Weg, um die Klimabilanz zu verbessern, ist die Produktion von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen (DIN EN 197-1) mit abgesenktem Gehalt an Zementklinker. In diesen Zementarten wird ein Teil des Portlandzementklinkers durch industrielle Nebenprodukte wie Hüttensand, Flugasche oder natürliche Stoffe wie Trass oder Kalksteinmehl ersetzt. Im Jahr 2008 betrug der Klinker/Zement-Faktor in Deutschland 0,73 [6]. Auch der Einsatz von thermisch aktivierten Tonen als Zementbestandteil wird derzeit untersucht. Die regional und konjunkturell stark unterschiedliche Verfügbarkeit all dieser Stoffe führte zu mittlerweile 27 verschiedenen Arten von Normalzement und weiteren Zementarten mit besonderen Eigenschaften im europäischen Regelwerk. Portlandzementklinker ist in allen Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen als aktivierende und Frühfestigkeit besteuernde Komponente notwendig.

Die Herstellung von bekannten Zementen bedingt also notwendigerweise immer einen gewissen Ausstoß von Kohlendioxid. Die Mengen sind im Rahmen des Handels mit Emissionsrechten mittlerweile gut dokumentiert [6, 7, 9]. Laut dem Dachverband der europäischen Zementverbände CEMBUREAU sind „diese Emissionen [sind] grundsätzlich nicht verringerbare – es gibt kein technisches Potenzial sie zu reduzieren“ [9].

Aus diesem Grund wird international nach alternativen hydraulischen Bindemitteln, insbesondere mit niedrigerem Calciumoxidgehalt, gesucht. Hier sei z. B. auf die so genannten Belitzemente verwiesen. Die Verfahrenstechnik, sowie insbesondere die Geschwindigkeit der Erhärtung von Belitzement sind aber für die meisten baupraktischen Anwendungen noch nicht akzeptabel [10]. Das Einsparpotenzial für Kalkstein beträgt zudem nur etwa 8%, bei höherem Aufwand an Mahlenergie als bei konventionellen Zementen. Daher haben sich solche Systeme am Markt nicht durchsetzen können. Weitere alternative Calciumsilikatzeemente sind nicht bekannt. Die Herstellung von noch kalkärmeren Zementklinkern in konventionellen Ofenanlagen ist prinzipiell nicht möglich, da bei einem molaren CaO/SiO_2 -Verhältnis unter 2 als Hauptphasen Minerale wie Rankinit, Pseudowollastonit oder Wollastonit entstehen, die keine signifikante hydraulische Aktivität besitzen [8].

Daneben werden die verschiedensten alternativen Bindemittelkonzepte diskutiert, die von so genannten Geopolymeren über Sulfoaluminatzement bis hin zu Phosphat- und Magnesiabindern reichen [11]. Nachteilig kann dabei die, im Vergleich zu traditionellen Zementen ungünstigere Rohstoffbasis und die in marktüblichen Anlagen meist nicht gegebene Verarbeitbarkeit sein. So ließe sich z. B. bei der Produktion

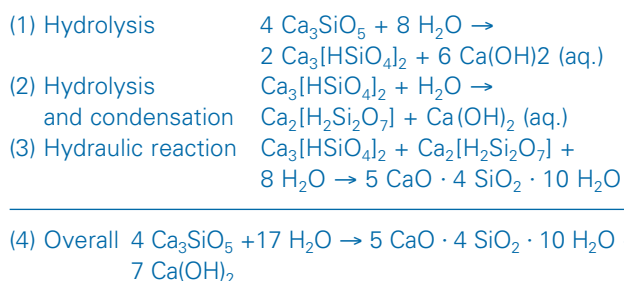
cate hydrate. During hydration the other half of the cement is converted predominantly into secondary products, such as calcium aluminate hydrates and calcium hydroxide, that have a slight, or even very significant, detrimental effect on the mechanical properties of the product. They also have an adverse effect on the chemical resistance of a mortar or concrete to various ambient influences.

This rather unfavourable yield of pure C-S-H phase is due to the clinker burning process in the rotary kiln at up to 1450 °C. A high calcium content is needed to produce hydraulic minerals under these conditions. A melt phase is also essential for the clinker formation. This is provided by the addition of aluminium and iron fractions.

The aim of the Celitement project was therefore to prepare a durable and effective hydraulic binder based on calcium silicates that during hydration reacts as fully as possible to calcium silicate hydrates. As a consequence the molar CaO/SiO₂ ratio in the binder should be less than 2 as otherwise calcium hydroxide is always formed as a secondary product.

The reaction of the main phases of Portland cement clinker, alite and belite (Ca₃SiO₅ and Ca₂SiO₄ respectively) with a small amount of water gives an indication of the possible composition of such an alternative hydraulic binder. The slow hydration of the two phases by ambient moisture was investigated using surface-sensitive methods [12]. It became apparent that the reaction with water begins initially with hydrolysis of the calcium silicate close to the surface at a depth of a few nanometres. Calcium is transported to the surface. At the same time silicate units become protonated to form unstable monohydrosilicates (Eq. 1) to balance the charge. Calcium will continue to be selectively dissolved for as long as the concentration of the dissolved calcium in the hydrolysis zone differs from that in the pore solution close to the surface.

Some monohydrosilicate units condense to dihydrosilicate units (Eq. 2) to balance the charge. Only when the calcium concentrations in the hydrolysis zone and in the pore solution close to the surface are equal free molecular water is available in the hydrolysis zone – the nucleation of the calcium silicate hydrates that are responsible for the strength can take place. The composition of the newly formed calcium silicate hydrates depends on the molar ratio CaO/SiO₂ in the pore solution. Water is now incorporated in the structure in molecular form as crystal water (Eq. 3). Altogether, this gives rise to Eq. 4 for the quantitative conversion of alite to a calcium silicate hydrate [13] of the empirical formula 5CaO·4SiO₂ · 10H₂O:



The hypothetical, protonated and partially condensed, unstable calcium hydrosilicates from the partial reactions (1) and (2), namely Ca₃[HSiO₄]₂ and Ca₂[H₂Si₂O₇], show a

von hydraulischen Calciumaluminaten bzw. Calciumsulfaluminaten der Kalkeinsatz nahezu halbieren. Allerdings ist zusätzlich Bauxit (Al(OH)₃ i.w.S.) nötig, ein teurer Rohstoff, der außerdem nur lokal zur Verfügung steht. Der Energieinsatz in der Produktion von alumosilikatischen Bindemitteln steigt zudem im Vergleich zu Portlandzementklinker enthaltenden Zementen sogar an. Problematisch können auch die Dauerhaftigkeitseigenschaften von bewehrten oder vorgespannten Betonen sein. Daher erfordert die Verwendung von Aluminatzementen in einigen Ländern eine besondere bauaufsichtliche Zulassung.

3 Celitement

3.1 Grundlagen

Startpunkt der Entwicklung von Celitement war eine Analyse der Funktion verschiedener Hydratphasen des Zements in Beton. Zementhydrate stellen den „Klebstoff“ in verschiedensten zementgebundenen Baustoffen dar. Für die Festigkeit sowie für die Widerstandsfähigkeit von gefüggedichten Betonen und Mörteln gegenüber angreifenden Medien sind letztlich die Calciumsilikathydrate entscheidend. Zemente mit einer hohen Ausbeute an Calciumsilikathydraten bei der Hydratation besitzen eine hohe Leistungsfähigkeit.

Um aus herkömmlichem Portlandzement ein Kilogramm Calciumsilikathydrate zu erhalten, wäre der Einsatz von ca. 2 kg Zement notwendig. Hierbei wird angenommen, dass die gebildeten Calciumsilikathydrate ein molares CaO/SiO₂-Verhältnis von 1,8 aufweisen. Neuere eigene Untersuchungen [13] zeigen jedoch, dass Calciumsilikathydrate maximal ein molares CaO/SiO₂-Verhältnis von 1,25 aufweisen können. Die in Betonen real gemessenen CaO/SiO₂-Verhältnisse sind nach diesen Ergebnissen auf die Interkalation von Ca(OH)₂ in Calciumsilikathydrat zurückzuführen. Wird der interkalierte Ca(OH)₂-Anteil berücksichtigt, müssen sogar 2,5 kg Portlandzement hydratisiert werden, um 1 kg Calciumsilikathydrat zu erhalten. Die andere Hälfte des Zementes wird bei der Hydratation überwiegend in Nebenprodukte wie Calciumaluminathydrate und Calciumhydroxid umgesetzt, die die mechanischen Eigenschaften des Produktes Beton in geringerem Maß oder auch sehr deutlich verschlechtern. Weiterhin beeinträchtigen sie die chemische Widerstandsfähigkeit eines Mörtels oder Betons gegen unterschiedliche Umwelteinflüsse.

Diese eher ungünstige Ausbeute an reiner C-S-H-Phase liegt im Klinkerbrennprozess im Drehrohrofen bei bis zu 1450 °C begründet. Um unter diesen Bedingungen hydraulische Minerale herzustellen, ist ein hoher Calciumgehalt nötig. Außerdem ist zur Klinkerbildung eine Schmelzphase unverzichtbar. Diese entsteht durch die Zugabe von Aluminium- und Eisenanteilen.

Ziel der Entwicklung von Celitement war daher, ein nachhaltiges und effektives hydraulisches Bindemittel auf Basis von Calciumsilikaten bereitzustellen, das bei der Verarbeitung möglichst vollständig zu Calciumsilikathydraten reagiert. Daraus ergibt sich, dass ein molares CaO/SiO₂-Verhältnis im Bindemittel von unter 2 angestrebt werden muss, da sonst immer Calciumhydroxid als Nebenprodukt gebildet wird.

Die Reaktion der Hauptphasen von Portlandzementklinker, Alit und Belit (Ca₃SiO₅ bzw. Ca₂SiO₄), mit wenig

way how the calcium content of hydraulic binders can be lowered. Firstly, calcium can formally be exchanged for protons. Calcium is then replaced and simultaneous condensation of monohydrosilicates to, for example, dihydrosilicates occurs.

3.2 Preparation of hydraulic calcium hydrosilicates

Binders based on calcium hydrosilicates contain chemically bonded water so water is necessary for their preparation. Technically, such a system is easiest to achieve in hydrothermally operating autoclaves, such as those used to produce autoclaved aerated concrete. However, the products made in this way do not react hydraulically. They must be transformed into a hydraulically reactive binder in a second step.

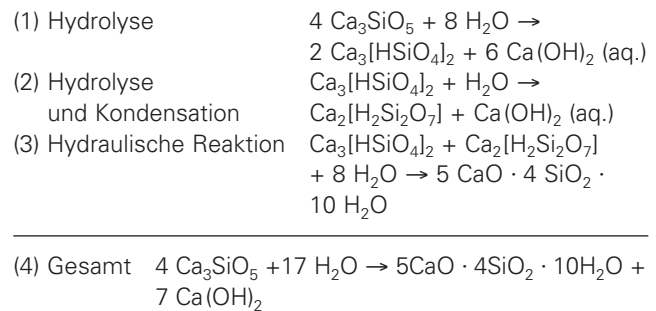
The raw materials for the process taking place in the autoclave must contain CaO and SiO₂. Higher condensed silicates, such as feldspars and clays or glasses, can be used instead of quartz. If necessary they can be finely ground. In the simplest case quicklime (CaO), which comes from limestone that has been calcined at about 1000 °C, is used as the source of calcium. The calcination that precedes the process is the only high temperature process to which some of the natural raw materials are exposed. However, the use of raw materials that already exist, e.g. hot meal from the classical clinker production, is also an option.

Quartz, or suitable silicates, are first homogenized with quicklime and water, and allowed to react in the autoclave. This takes place at temperatures between 150 °C and 210 °C under a saturated water vapour partial pressure. The aqueous phase ensures that there is an adequately rapid hydrolysis of the raw materials that contain SiO₂. It fulfils a similar function as the melt phase in the production of Portland cement clinker. Suitable choice of composition, pressure and temperature ensures that the hydrothermal synthesis produces calcium hydrosilicates that contain silanol groups. In particular, the calcium oxide content is variable. In a typical formulation it amounts to half the CaO content of a traditional Portland cement clinker. A suitable calcium hydrosilicate is, for example, α-Ca₂[HSiO₄]OH. The proportion of calcium is even substantially lower in other suitable calcium hydrosilicates [14]. The hydrothermally produced intermediate products are not hydraulically reactive as they are stabilized by hydrogen bonds in which silanol groups are involved.

In order to transform the intermediate product into a hydraulically active binder it is dried and interground with another, unreactive, raw material that contains SiO₂, such as quartz sand, glass, feldspar, etc. Hydrogen bonds in the intermediate product are destroyed; reactive fragments are deposited in a heavily disordered state on the silicate surfaces of the interground raw material with partial condensation. Structures are completely changed. The actual "glue", i.e. new hydraulic calcium hydrosilicates, form on the surface of the interground silicate. The technical properties of the binder produced during the reactive grinding can be varied over a wide range by suitable choice of the hydrothermal intermediate product and the interground quartz or silicate. The newly formed calcium hydrosilicates are amorphous. This makes their structural and chemical characterization very difficult. On the basis of extensive in-house analytical work [15–19] a complex measuring technique was developed that is a prerequisite for optimizing the product properties.

Wasser gibt einen Hinweis, wie ein solches alternatives hydraulisches Bindemittel zusammengesetzt sein könnte. Die langsame Hydratation beider Phasen durch Luftfeuchtigkeit wurde mit oberflächensensitiven Methoden untersucht [12]. Dabei zeigte sich, dass die Reaktion mit Wasser zunächst mit einer oberflächennahen, auf wenige Nanometer Tiefe begrenzten Hydrolyse des Calciumsilikats beginnt. Calcium wird an die Oberfläche transportiert. Gleichzeitig werden Silikatbaueinheiten zum Ladungsausgleich zu instabilen Monohydrosilikaten protoniert (Gl. 1). Solange die Konzentration des gelösten Calciums in Hydrolysezone und oberflächennaher Porenlösung unterschiedlich ist, wird Calcium weiter selektiv gelöst.

Zum Ladungsausgleich kondensieren in der Hydrolysezone Monohydrosilikateinheiten teilweise zu Dihydrosilikateinheiten (Gl. 2). Erst wenn die verfügbare Calciumkonzentration in Hydrolysezone und oberflächennaher Porenlösung ausgeglichen ist, steht in der Hydrolysezone freies molekulares Wasser zur Verfügung: Die Keimbildung der für die Festigkeit verantwortlichen Calciumsilikathydrate kann erfolgen. Die Zusammensetzung der neu gebildeten Calciumsilikathydrate hängt vom molaren CaO/SiO₂-Verhältnis in der Porenlösung ab. Wasser wird nun in molekularer Form als Kristallwasser in die Struktur eingebaut (Gl. 3). Insgesamt ergibt sich Gl. 4 für die quantitative Umsetzung von Alit zu einem Calciumsilikathydrat [13] der Summenformel 5 CaO · 4 SiO₂ · 10 H₂O:



Die hypothetischen, protonierten und zum Teil kondensierten, instabilen Calciumhydrosilikate der Teilreaktionen (1) und (2), Ca₃[HSiO₄]₂ und Ca₂[H₂Si₂O₇], zeigen einen Weg auf, wie der Calciumgehalt hydraulischer Bindemittel gesenkt werden kann. Zunächst kann Calcium formal gegen Protonen ausgetauscht werden. Anschließend wird Calcium unter gleichzeitiger Kondensation von Monohydrosilikaten zu z. B. Dihydrosilikaten ersetzt.

3.2 Herstellung von hydraulischen Calciumhydrosilikaten

Da Bindemittel auf Basis von Calciumhydrosilikaten chemisch gebundenes Wasser enthalten, ist für ihre Herstellung Wasser notwendig. Technisch ist eine solche Synthese am einfachsten in hydrothermal arbeitenden Autoklaven zu realisieren, wie sie z. B. zur Herstellung von Porenbeton üblich sind. Allerdings reagieren auf diesem Weg hergestellte Produkte nicht hydraulisch. Sie müssen vielmehr erst in einem zweiten Schritt in ein hydraulisch reaktives Bindemittel überführt werden.

Die Rohstoffe für den im Autoklaven ablaufenden Prozess müssen CaO und SiO₂ enthalten. Außer Quarz können auch höher kondensierte Silikate wie Feldspäte und Tone oder Gläser etc. verwendet werden. Falls nötig, werden sie fein gemahlen. Als Calciumträger wird im einfachsten Fall

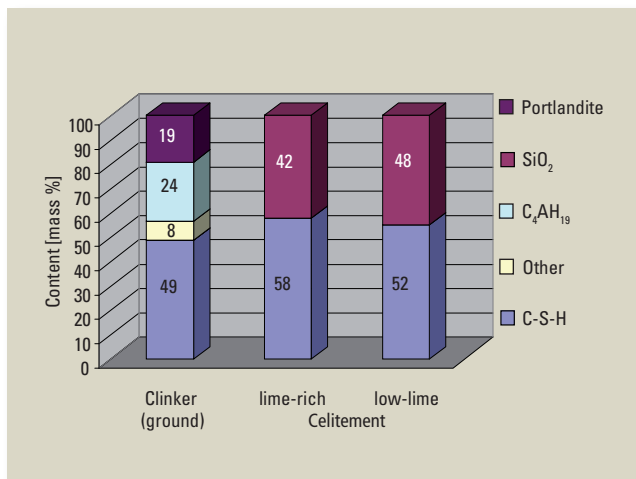


Figure 2: Calculated phase compositions of fully hydrated clinker (calculated from Taylor [8], p. 219, Aft and Afm as C₄AH₁₃) and of low-lime and lime-rich Celitement in mass %

Bild 2: Berechnete Phasenzusammensetzung von vollständig hydratisiertem Klinker (berechnet aus Taylor [8], S. 219, Aft und Afm als C₄AH₁₃) sowie kalkarmem bzw. kalkreichem Celitement in M.-%

3.3 Raw material, energy and CO₂ balance – a comparative estimate

For a comparative assessment of Celitement with hydraulic binders available on the market it is first necessary to define the basis of the comparison. Celitement is, like ground Portland cement clinker, a main constituent of a binder system that can be blended with various secondary constituents, like granulated blast furnace slag, fly ash, lime, gypsum, etc. It is the quantity of newly formed calcium silicate hydrate that is ultimately responsible for the performance of the binder, so this quantity is compared in Fig. 2. It is almost the same for all three systems. The raw material, energy and CO₂ balances of Celitement and Portland cement clinker are therefore directly compared below.

Only the physically released CO₂ is considered when determining the CO₂ balances. The differentiation into CO₂ from renewable or non-renewable energy sources that is appropriate in the context of emission trading is case sensitive and thus unrewarding for a comparative balance. The use of secondary fuels with, for example, high proportion of biogenic substances, to cover the thermal energy requirement appears also possible in the Celitement process.

The input of thermal and electrical energy required to produce Celitement and the associated CO₂ emissions can be roughly estimated on the basis of compositions, enthalpies of formation and actual energy consumption of industrial plant components that are used in related industries. The theoretical energy requirement calculated as enthalpy of formation is the final limit for all technical optimization – thus to a limited extent this variable is suitable to compare systems with different levels of technological maturity. However, the efficiency of the entire plant is also needed for estimating real consumptions. This factor was estimated from the efficiencies of plant components from comparable processes. However, reliable values can only be obtained by measurements on actual plants.

The production of a kilogram of lime-rich Celitement, which is produced by intergrinding – α-Ca₂[HSiO₄]OH and quartz sand

Brantkalk (CaO) eingesetzt, der aus bei etwa 1000 °C entsäuertem Kalkstein stammt. Die dem Verfahren vorgelagerte Entsäuerung ist der einzige Hochtemperaturprozess, dem ein Teilstrom der natürlichen Rohstoffe ausgesetzt ist. Der Einsatz von bereits vorbehandelten Rohstoffen, z. B. Heißmehlen aus der klassischen Klinkerproduktion ist aber ebenfalls denkbar.

Zunächst werden Quarz oder geeignete Silikate mit Brantkalk und Wasser homogenisiert und im Autoklaven zur Reaktion gebracht. Dies erfolgt bei Temperaturen zwischen 150 °C und 210 °C unter gesättigtem Wasserdampfdruck. Die wässrige Phase sorgt dabei für eine ausreichend schnelle Hydrolyse der SiO₂-haltigen Rohstoffe. Sie erfüllt damit eine ähnliche Funktion wie die Schmelzphase bei der Herstellung von Portlandzementklinker. Durch geeignete Wahl von Zusammensetzung, Druck und Temperatur wird dafür gesorgt, dass in der Hydrothermalsynthese Calciumhydrosilikate entstehen, die Silanolgruppen enthalten. Insbesondere der Calciumoxidgehalt ist dabei variabel. In einer typischen Formulierung beträgt er die Hälfte des CaO-Gehalts eines herkömmlichen Portlandzementklinkers. Ein geeignetes Calciumhydrosilikat ist z. B. α-Ca₂[HSiO₄]OH. In anderen geeigneten Calciumhydrosilikaten ist der Calciumanteil noch wesentlich geringer [14]. Die hydrothermal hergestellten Vorprodukte sind nicht hydraulisch aktiv, da sie durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden, an denen Silanolgruppen beteiligt sind.

Um das Vorprodukt in ein hydraulisch aktives Bindemittel zu überführen, wird es getrocknet und gemeinsam mit einem weiteren, nicht reaktiven SiO₂-haltigen Rohstoff wie z. B. Quarzsand, Glas, Feldspat etc. gemahlen. Dadurch werden die Wasserstoffbrückenbindungen im Vorprodukt zerstört und die reaktiven Bruchstücke lagern sich stark ungeordnet unter Teilkondensation an die silikatischen Oberflächen des zugemahlten Rohstoffs an. Ihre Struktur wird komplett verändert. Der eigentliche „Klebstoff“, nämlich neues, hydraulisches Calciumhydrosilikat, bildet sich also auf der Oberfläche des zugemahlten Silikats. Durch eine geeignete Auswahl von hydrothermale Vorprodukt und zugemahltem Quarz oder Silikat können die technischen Eigenschaften des bei der Reaktionsmahlung entstehenden Bindemittels in weiten Bereichen variiert werden. Die neu gebildeten Calciumhydrosilikate sind amorph. Dies macht ihre strukturelle und chemische Charakterisierung sehr schwierig. Auf Basis eigener, umfangreicher analytischer Arbeiten [15–19] wurde eine komplexe Messtechnik entwickelt, die eine Voraussetzung für die Optimierung der Produkteigenschaften ist.

3.3 Rohstoff-, Energie- und CO₂-Bilanz – eine vergleichende Abschätzung

Für eine vergleichende Betrachtung von Celitement mit am Markt eingeführten hydraulischen Bindemitteln muss zunächst die Basis des Vergleichs definiert werden. Celitement ist, wie gemahlener Portlandzementklinker, ein Hauptbestandteil eines Bindemittels, das mit verschiedenen Nebenbestandteilen vermischt werden kann. Beide sind mit Hüttensand aber auch mit Flugasche, Kalk, Gips etc. mischbar. Da für die Funktion des hydraulischen Bindemittels letztlich die gebildete Menge Calciumsilikathydrat entscheidend ist, wird diese in Bild 2 gegenüber gestellt. Sie ist für alle drei Systeme nahezu gleich. Daher werden im Folgenden Rohstoff-Energie- und CO₂-Bilanz von Celitement und Portlandzementklinker verglichen.

(50 mass % each), is considered as an example. The enthalpy of formation of hillebrandite is used [20] instead of the enthalpy of formation of $\alpha\text{-Ca}_2[\text{HSiO}_4]\text{OH}$, which is not known exactly. (Hillebrandite and $\alpha\text{-Ca}_2[\text{HSiO}_4]\text{OH}$ have the same composition, but hillebrandite is stable at higher temperatures so the enthalpy of formation is marginally overestimated.) The enthalpies of formation of Celitement calculated for this composition from the raw materials limestone and quartz sand amounts to about 555 kJ/kg or about one third of the enthalpy of formation of Portland cement clinker (see Fig. 1).

Today Portland cement clinker is produced in plants with outputs up to over 10000 t/d. 70 % thermal efficiency of such plants is evidence of a high technological level. In the production of lime-rich Celitement thermal energy is used to dry raw materials, to dry the $\alpha\text{-Ca}_2[\text{HSiO}_4]\text{OH}$, to calcine the limestone and for heating the autoclave. Typical energy consumptions for all these process steps are known either from cement production or from the production of autoclaved aerated concrete [21, 22]. An estimated thermal efficiency of 50 % is obtained for the overall process. Electrical energy for grinding the raw materials, for controlling the plants and for grinding the product is also needed for producing lime-rich Celitement. The expenditure for grinding the product is higher than for grinding Portland cement clinker. This was taken into account in the estimate by using a factor of three. The other entries for the electrical energy consumption were taken from the data for Portland cement clinker production. Nowadays, the total efficiency of the production of ground Portland cement clinker from the raw materials is about 55 % with respect to primary energy. About 4360 kJ/kg clinker are required. An overall efficiency of about 28 % was estimated for Celitement, resulting in an industrial energy consumption of about 3150 kJ/kg primary energy for the entire process.

The quantity of CO_2 emitted during the production of lime-rich Celitement is made up of the CO_2 released during the calcination of the limestone raw material (231 kg/t) and the CO_2 resulting from the use of energy (252 kg/t from fuels and electricity). In total this gives an emission of 483 kg/t, which corresponds to about half (53 %) of the emissions from clinker production.

The CO_2 balance and the energy balance are both improved if a calcium hydrosilicate with a lower calcium content is used for the reaction grinding instead of $\alpha\text{-Ca}_2[\text{HSiO}_4]\text{OH}$, or if the proportion of calcium hydrosilicate in the mix formulation is reduced. The energy requirement for producing this low-calcium variant of Celitement (20 M.-% CaO , 70 M.-% SiO_2 , 10 M.-% H_2O) was estimated using known data for the production of autoclaved aerated concrete [22] as about 2170 kJ/kg of primary energy. Autoclaved aerated concrete and sand-lime blocks are materials that are produced from comparable raw materials under similar conditions.) The expenditure for grinding the product corresponds in this case roughly to the expenditure for grinding Portland cement clinker. This means that in the previously optimized systems the production of Celitement saves between a third and a half of the energy.

The more favourable values for the consumption of thermal energy can essentially be attributed to three reasons. The temperatures to process the starting materials (CaO) and intermediate products (calcium hydrosilicates) are signifi-

Bei der Ermittlung der CO_2 -Bilanzen wird nur physikalisch freigesetztes CO_2 betrachtet. Die im Rahmen des Emissionshandels sinnvolle Unterscheidung in CO_2 aus erneuerbaren oder nicht erneuerbaren Energieträgern hängt zu stark vom Einzelfall ab und ist für eine vergleichende Bilanzierung nicht zielführend. Auch bei der Herstellung von Celitement ist der Einsatz von Sekundärbrennstoffen mit z. B. hohen biogenen Anteilen zur Deckung des thermischen Energieaufwands prinzipiell denkbar.

Der zur Herstellung von Celitement nötige thermische und elektrische Energieeinsatz und die damit verbundene CO_2 -Emission lassen sich auf Basis von Zusammensetzungen, von Bildungsenthalpien und von realen Energieverbräuchen großtechnischer Anlagenkomponenten, die in verwandten Industrien eingesetzt werden, grob abschätzen. Der als Bildungsenthalpie berechnete theoretische Energiebedarf ist die Größe, gegen die alle technischen Optimierungen streben – insofern lassen sich mit dieser Größe Systeme mit unterschiedlichem technologischen Reifegrad vergleichen. Um reale Verbräuche abzuschätzen, wird aber zusätzlich der technische Wirkungsgrad der Gesamtanlage benötigt. Dieser wurde rechnerisch aus den Wirkungsgraden von Anlagenkomponenten aus vergleichbaren Prozessen abgeschätzt. Zuverlässige Werte lassen sich allerdings nur durch Messungen an realen Anlagen erhalten.

Als Beispiel wird die Herstellung eines Kilogramms kalkreichen Celitements betrachtet, das durch gemeinsames Mahlen von jeweils 50 M.-% $\alpha\text{-Ca}_2[\text{HSiO}_4]\text{OH}$ und Quarzsand hergestellt wird. Anstelle der nicht exakt bekannten Bildungsenthalpie von $\alpha\text{-Ca}_2[\text{HSiO}_4]\text{OH}$ wird die Bildungsenthalpie von Hillebrandit verwendet [20]. (Hillebrandit und $\alpha\text{-Ca}_2[\text{HSiO}_4]\text{OH}$ besitzen die gleiche Zusammensetzung. Hillebrandit ist aber bei höherer Temperatur stabil. Die Bildungsenthalpie ist daher marginal überschätzt.) Die für diese Zusammensetzung berechnete Bildungsenthalpie von Celitement aus den Rohstoffen Kalkstein und Quarzsand beträgt etwa 555 kJ/kg oder rund ein Drittel der Bildungsenthalpie von Portlandzementklinker (s. Bild 1).

Portlandzementklinker wird heute in Anlagen mit Durchsätzen bis über 10000 t/d hergestellt. Der thermische Wirkungsgrad solcher Anlagen von ca. 70 % zeugt von einem hohen technischen Entwicklungsstand. Zur Herstellung von kalkreichem Celitement wird thermische Energie zur Trocknung der Rohstoffe, zur Trocknung des $\alpha\text{-Ca}_2[\text{HSiO}_4]\text{OH}$, zur Entsäuerung des eingesetzten Kalksteins und zum Heizen des Autoklaven eingesetzt. Für alle Teilschritte sind typische Energieverbräuche entweder aus der Zementherstellung oder aus der Herstellung von Porenbeton bekannt [21, 22]. Für den Gesamtprozess ergibt sich ein geschätzter thermischer Wirkungsgrad von 50 %. Außerdem ist zur Herstellung von kalkreichem Celitement elektrische Energie zum Mahlen der Rohstoffe, zur Anlagensteuerung und zur Produktmahlung nötig. Der Mahlaufwand zur Produktmahlung ist im Vergleich zur Mahlung von Portlandzementklinker erhöht. Dies wurde in der Abschätzung mit einem Faktor 3 berücksichtigt. Der übrige elektrische Energiebedarf wurde analog aus Daten zur Portlandzementklinkerherstellung übernommen. Der auf Primärenergie bezogene Gesamtwirkungsgrad der Herstellung von gemahlenem Portlandzementklinker aus den Rohstoffen liegt heute bei ca. 55 %. Es werden ca. 4360 kJ/kg Klinker benötigt. Für Celitement wird ein Gesamtwirkungsgrad von ca. 28 % abgeschätzt, sodass sich für den Gesamtprozess ein technischer Ener-

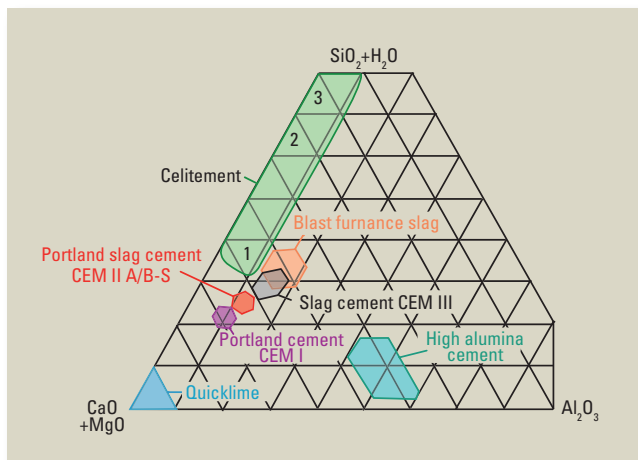


Figure 3: Composition of various hydraulic binders in a projection on the $(\text{CaO} + \text{MgO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ system. The green area represents the composition of the Celitement binders that have been produced so far. The water contained in the Celitement binders is bonded to silicate anions and is therefore shown together with the SiO_2 . In all cases the distance between the subsidiary lines represents 10 mass %. It is also possible to incorporate other components to influence and control the properties. The arabic numbers correspond to the compositions of the Celitement mentioned in the text. (1) lime-rich Celitement ground with granulated blastfurnace slag; (2) lime-rich Celitement ground with quartz; (3) low-lime Celitement ground with quartz.

Bild 3: Zusammensetzung verschiedener hydraulischer Bindemittel in einer Projektion auf das System $(\text{CaO} + \text{MgO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O})$. Der grün gekennzeichnete Bereich stellt die Zusammensetzung bisher realisierter Celitement-Binder dar. Die in Celitement-Bindemitteln enthaltenen Wasseranteile sind an Silikatanionen gebunden und sind daher gemeinsam mit dem SiO_2 -Anteil dargestellt. Der Abstand zwischen den Hilfslinien beträgt jeweils 10 M.-%. Zur Beeinflussung und Steuerung der Eigenschaften ist es darüber hinaus möglich, weitere Komponenten einzubauen. Die arabischen Zahlen entsprechen der Zusammensetzung von im Text erwähnten Celitementen. (1) kalkreiches Celitement gemahlen mit Hüttensand; (2) kalkreiches Celitement gemahlen mit Quarz; (3) kalkarmes Celitement gemahlen mit Quarz

cantly lower than for the clinker burning process. This also lowers other process-related emissions such as thermal NO_x and SO_2 . Furthermore, only some of the raw materials used are heated and, because of the substantially reduced lime content, the energy for calcining the CaCO_3 raw material component is minimized.

Suitable raw materials for producing Celitement are available worldwide. A lower consumption of limestone as raw material and its replacement by siliceous raw materials that are more abundantly available could allow for a advantageous raw material management possible at all locations that so far have produced cement clinker in the long term. The use of a wide range of secondary raw materials and recycled building materials, such as granulated blastfurnace slag, fly ash and even old concrete, as raw material components has been tested successfully on a laboratory scale. Old concrete in particular was used as a raw material for synthesizing calcium hydrosilicates [23].

Plants that are suitable for producing Celitement do not have to be redeveloped completely. Discontinuously operating hydrothermal plants are used on an industrial scale and in a slightly different design, e.g. for the production of autoclaved aerated concrete or sand-lime blocks. Using figures from these industries the production costs for Celitement can only be estimated roughly. Compared to the production

giebedarf von etwa 3150 kJ/kg in Form von Primärenergie ergibt.

Die bei der Herstellung von kalkreichem Celitement emittierte CO_2 -Menge setzt sich aus dem beim Entsäuern des Rohstoffs Kalk freigesetzten CO_2 (231 kg/t) und dem aus dem Energieeinsatz resultieren CO_2 (252 kg/t aus Brennstoffen und Strom) zusammen. Insgesamt ergibt sich eine Emission von 483 kg/t, was etwa der Hälfte (53 %) der Emissionen aus der Klinkerherstellung entspricht.

Sowohl die CO_2 - als auch die Energiebilanz verbessern sich weiter, wenn anstelle von $\alpha\text{-Ca}_2[\text{HSiO}_4]\text{OH}$ ein calciumärmeres Calciumhydrosilikat zur Reaktionsmahlung eingesetzt wird, oder wenn der Anteil an Calciumhydrosilikat in der Rezeptur reduziert wird. Der Energiebedarf zur Herstellung einer solchen kalkarmen Variante von Celitement (20 M.-% CaO , 70 M.-% SiO_2 , 10 M.-% H_2O) wurde auf Basis bekannter Daten zur Herstellung von Porenbeton [22] auf etwa 2170 kJ/kg Primärenergie abgeschätzt. (Der Energiebedarf zur Herstellung einer kalkarmen C-S-H Phase basiert in diesem Fall auf Zahlen zur Herstellung von Porenbeton bzw. Kalksandstein, also Werksteinen, die aus vergleichbaren Rohstoffen unter ähnlichen Bedingungen hergestellt werden.) Der Mahlaufwand zur Produktmahlung entspricht in diesem Fall etwa dem Mahlaufwand für Portlandzementklinker. Die Herstellung von Celitement spart in den bisher optimierten Systemen also zwischen einem Drittel und der Hälfte Energie ein.

Die günstigeren Werte für den Verbrauch von thermischer Energie können im Wesentlichen auf drei Gründe zurückgeführt werden: Verglichen mit dem Klinkerbrennprozess sind die Herstellungstemperaturen von Ausgangsstoffen (CaO) und Zwischenprodukten (Calciumhydrosilikaten) deutlich niedriger. Hierdurch sinken auch andere prozessbedingte Emissionen des klassischen Klinkerbrennprozesses wie thermisches NO_x und SO_2 . Weiterhin wird nur ein Teilstrom der eingesetzten Rohstoffe aufgeheizt und, aufgrund des wesentlich abgesenkten Kalkgehalts, die Energie zur Entsäuerung der Rohstoffkomponente CaCO_3 minimiert.

Geeignete Rohstoffe zur Herstellung von Celitement sind weltweit verfügbar. Ein geringerer Verbrauch des Rohstoffs Kalkstein und dessen Ersatz durch in größerem Umfang verfügbare silikatreiche Rohstoffe könnten eine langfristig vorteilhafte Rohstoffbewirtschaftung an allen Standorten, die schon bislang Zementklinker produzieren, ermöglichen. Im Labormaßstab wurde der Einsatz einer weiten Palette von Sekundärrohstoffen und Recyclingbaustoffen wie z. B. Hüttensanden, Flugaschen oder sogar Altbeton als Rohstoffkomponente erfolgreich getestet. Altbeton wurde dabei insbesondere als Rohstoff zur Synthese von Calciumhydrosilikaten eingesetzt [23].

Zur Herstellung von Celitement geeignete Anlagen müssen nicht komplett neu entwickelt werden. Diskontinuierlich arbeitende Hydrothermalanlagen werden im industriellen Maßstab und in leicht abgewandelter Form z.B. zur Herstellung von Porenbeton oder Kalksandstein verwendet. Mit Vergleichszahlen aus diesen Branchen lassen sich die Produktionskosten für Celitement im Vergleich zur Herstellung von Portlandzement nur grob abschätzen. Bei gleicher Anlagengröße ergab sich eine ähnliche Kostenstruktur. Genauere Zahlen werden vom Betrieb der Pilotanlage erwartet. Als Benchmark werden hier die variablen Herstell-

of Portland cement a similar cost structure was obtained for the same plant sizes. The variable production costs of Portland cement were regarded here as benchmarks that should not be exceeded.

3.4 Celitement – properties

Based on the investigations carried out so far it can be expected that the properties of different Celitement binders can be controlled over wide ranges. This is possible in particular by varying the composition. So far various calcium hydrosilicates have been ground with a wide spectrum of different silicates or, alternatively, with quartz sand [14, 24, 25]. Thus, Celitement does not represent a single binder but rather an entire family of mineral binders based on calcium hydrosilicates. The range of compositions achieved so far is shown schematically in » Fig. 3 for the main oxides. The properties can also be influenced by the grinding conditions, the particle size distribution and the fineness.

For the test batches that have been investigated so far the hydration characteristics, the strength development and the final strength that can be achieved varied in the same range as conventional cements (compressive strengths of test mortars after 28 days' hardening of up to 80 N/mm²). Nor were any differences from standard cements found in the shrinkage or in initial tests of the resistance to freeze-thaw cycles. The same applied to creep and shrinkage properties. In some properties mortars made with Celitement exhibited a significantly higher potential. This was shown by initial tests, e.g. of chemical resistance. It is significantly improved for hardened cement paste with a low capillary pore content [26].

The distribution of the diameters of the pore necks in hydrated Celitement mortar determined by mercury porosimetry exhibited a maximum of less than 10 nm after only two days. On the other hand, a CEM I 52,5 R cement measured for comparison mainly exhibited pore necks with diameters of over 10 nm after 28 days of standard storage. These results were confirmed by SEM photomicrographs. In principle, the low capillary pore content also makes carbonation more difficult although the pore solution in Celitement mortar has a lower buffer capacity because of the low calcium content. A similar behaviour shows, for example, ultra high strength cement where the lime content has been reduced by the addition of silica fume. Because of its low porosity it has a high resistance to carbonation in spite of the small lime saturation factor [27]. In addition to these properties Celitement also generates a low heat of hydration.

Investigations have shown that Celitement is compatible with conventional cements, pozzolans and granulated blastfurnace cements. This means that combinations with known binders are possible. Celitement contains only one hydraulically active phase and should therefore be easy to control with additives to establish good workability. This is confirmed by initial tests. A variation in colour extending to white products is possible, depending on the choice of starting materials.

The developments outlined are protected by three basic patents [14, 24, 25]. Another patent has been awarded in the related field of binders that contain belite [23]. The "Celitement" trademark is also protected.

kosten von Portlandzementen gesehen, die nicht überschritten werden sollen.

3.4 Celitement: Eigenschaften

Bisherige Untersuchungen lassen erwarten, dass die Eigenschaften unterschiedlicher Celitement-Bindemittel über weite Bereiche einstellbar sind. Dies wird zum einen durch die Variation der Zusammensetzung möglich. Dazu wurden bisher verschiedene Calciumhydrosilikate mit einem breiten Spektrum unterschiedlicher Silikate oder alternativ mit Quarzsand gemahlen [14, 24, 25]. Celitement stellt damit kein einzelnes Bindemittel, sondern eine ganze Familie von mineralischen Bindemitteln auf Basis von Calciumhydrosilikaten dar. Der bisher realisierte Zusammensetzungsbereich ist in » Bild 3 für die Hauptoxide schematisch dargestellt. Zum anderen können die Eigenschaften durch die Mahlbedingungen, die Kornverteilung und die Mahlfeinheit beeinflusst werden.

Das Hydratationsverhalten, der Verlauf der Festigkeitsentwicklung und die erzielbaren Endfestigkeiten bewegen sich für die bisher untersuchten Testchargen im Bereich herkömmlicher Zemente (Druckfestigkeiten von Prüfmörteln nach 28 Tagen Erhärtung bis 80 N/mm²). Auch im Schwindverhalten und bei ersten Prüfungen der Widerstandsfähigkeit gegen Frost/Tau-Wechselbeanspruchung zeigen sich keine Unterschiede zu genormten Zementen. Ähnliches gilt für Kriech- und Schwindeigenschaften. In einigen Eigenschaften zeigen Mörtel aus Celimenten ein deutlich höheres Potenzial. Dies zeigen erste Tests z. B. zur chemischen Beständigkeit. Diese wird durch einen kapillarporenen Zementstein deutlich verbessert [26].

Die durch Quecksilberporosimetrie bestimmte Verteilung der Durchmesser der Porenhäule in hydratisierten Celitement-Mörteln weist bereits nach 2 Tagen ein Maximum bei unter 10 nm auf. Ein zum Vergleich gemessener CEM I 52,5 R zeigte nach 28 Tagen bei normgerechter Lagerung dagegen noch überwiegend Porenhäule mit Durchmessern von über 10 nm. Diese Ergebnisse wurden auch durch REM-Aufnahmen bestätigt. Ein niedriger Kapillarporengehalt erschwert prinzipiell auch die Carbonatisierung, obwohl Celitement-Mörtel wegen des niedrigen Calciumgehalts eine geringe Pufferkapazität der Porenlösung besitzt. Ein solches Verhalten wird z. B. für ultrahochfeste Zemente beschrieben, die durch Zugabe von Silikatstaub kalkarm gemacht werden. Wegen ihrer geringen Porosität besitzen sie trotz des kleinen Kalkmoduls einen hohen Carbonatisierungswiderstand [27]. Außer den genannten Eigenschaften entwickelt Celitement eine niedrige Hydratationswärme.

Celitement ist zu herkömmlichen Zementen, Puzzolanen und Hüttensanden kompatibel, wie Untersuchungen gezeigt haben. Damit sind Kombinationen mit bekannten Bindemitteln möglich. Celitement enthält nur eine hydraulisch aktive Phase und dürfte sich daher einfach mit Zusätzen aussteuern und in seinen Verarbeitungseigenschaften lenken lassen. Erste Versuche bestätigen dies. Je nach Wahl der Ausgangsmaterialien ist eine farbliche Variation bis hin zu weißen Produkten möglich.

Die dargestellten Entwicklungen sind in drei Basispatenten gesichert [14, 24, 25]. In dem verwandten Feld der Belit-haltigen Bindemittel wurde ein weiteres Patent erteilt [23]. Zusätzlich wurde die Marke „Celitement“ geschützt.

4 Outlook

Celitement GmbH was founded at the beginning of 2009. The partners are the KIT, four inventors and the Schwenk Group. The basic aim of the company is, alongside the development of the process and the product until it is ready for the market, to promote the marketing of protective rights to "Celitement". The binder should be available to the widest possible circle of users. Initial trial product samples will only be available after completion of a pilot plant.

At present different types of Celitement can be produced on a kg scale in the existing laboratory plant at the Karlsruhe Institute for Technology. This is in fact sufficient for an initial evaluation relative to known binder systems but not for intensive optimization of the binder product. Celitement GmbH is currently building a pilot plant on the grounds of the Karlsruhe Institute of Technology (KIT) to enable practical testing of the production process and of the application of the new building material. This plant will be able to provide up to 100 kg/d of the new binder. It will also help to develop and test all the key technology, including the energy requirement and its environmental relevance, up to the stage where it is ready for practical applications. This includes the optimization and further development of the reactive grinding and the underlying tribochemical process stages.

The special potential of Celitement as a material and a technical product initially directs to demanding fields of application that at present are still dominated by high grade Portland cements. This includes special building materials, plaster, mortar and adhesive applications and other building products, such as for interior finishing and renovation work. The next step will be to investigate the market opportunities for application as a homogeneous mass material.

The industrial partner Schwenk is planning to build a first reference plant at one of its production sites in 2014 when the basic material and technical principles for industrial production have been confirmed.

The route to implementation in the mass market will still take some years of intensive development work and numerous practical trials with the new building material. However, this already applies to the introduction of variants of classical cements to the market. It is well known that practical introduction of a new binder, regardless of its economic or technical potential, takes some years as a very close network of laws, byelaws and regulations have to be taken into account within the framework of building inspectorate approval. However, the market introduction of a new and innovative binder system could be accelerated if its sustainability and cost-effectiveness prove to be advantageous. ◀

4 Ausblick

Anfang des Jahres 2009 wurde die Celitement GmbH gegründet. Gesellschafter sind das KIT, vier Erfinder und die Schwenk-Gruppe. Ziel der Gesellschaft ist, neben der Entwicklung des Verfahrens und des Produkts bis zur Marktreife, besonders die Vermarktung von Schutzrechten zu „Celitement“ zu fördern. Das Bindemittel soll einem möglichst breiten Anwenderkreis zur Verfügung stehen, wobei über erste Produktmuster erst nach Fertigstellung einer Pilotanlage verfügt werden kann.

In der existierenden Laboranlage des Karlsruher Instituts für Technologie können derzeit unterschiedliche Typen Celitement im kg-Maßstab hergestellt werden. Dies ist für eine erste Bewertung relativ zu bekannten Bindemittelsystemen zwar ausreichend, nicht jedoch für bindemittelintensive Produktoptimierungen. Um die großtechnische Umsetzbarkeit des Herstellungsverfahrens und die Anwendung des neuen Baustoffs praktisch zu erproben, errichtet die Celitement GmbH auf dem Gelände des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) zurzeit eine Pilotanlage. Diese Anlage wird bis zu 100 Kilogramm des neuen Bindemittels pro Tag liefern können. Sie dient weiterhin dazu, alle Schlüsseltechnologien einschließlich des erforderlichen Energieaufwands und ihrer Umweltrelevanz bis zur Praxisreife zu entwickeln und zu erproben. Hierzu zählt auch die Optimierung und Weiterentwicklung der Reaktionsmahlung und der zugrunde liegenden tribochemischen Verfahrensschritte.

Das besondere stoffliche und produkttechnische Potenzial von Celitement zielt zunächst auf einen Einsatz in anspruchsvollen, heute noch von hochwertigen Portlandzementen dominierten Einsatzfeldern. Dazu gehören Spezialbaustoffe, Putz-, Mörtel- und Kleberanwendungen und andere Bauprodukte z. B. für den Innenausbau und Renovierungsaufgaben. In weiteren Schritten sollen dann auch die Marktchancen für eine Anwendung als homogenes Massengut gesucht werden.

Der Industriepartner Schwenk plant im Jahr 2014 eine erste industrielle Referenzanlage an einem seiner Produktionsstandorte zu errichten, wenn die stofflichen und technischen Grundlagen für eine großtechnische Herstellung sichergestellt sind.

Der Weg bis zur Umsetzung im Massenmarkt wird noch einige Jahre intensiver Entwicklungsarbeit und zahlreiche Praxisversuche mit dem neuen Baustoff erfordern. Dies galt aber auch schon für die Markteinführung von Varianten klassischer Zemente. Die praktische Einführung eines neuen Bindemittels dauert, unabhängig von seinem wirtschaftlichen oder technischen Potenzial, erfahrungsgemäß einige Jahre, da ein sehr enges Netz von Gesetzen, Ausführungsbestimmungen und Regelwerken im Rahmen einer bauaufsichtlichen Zulassung beachtet werden muss. Allerdings könnte die Markteinführung neuer und innovativer Bindemittelkonzepte beschleunigt werden, wenn deren Nachhaltigkeit und Wirtschaftlichkeit sich als vorteilhaft erweist. ◀

- [1] The Cement Sustainability Initiative. World Business Council for Sustainable Development (2007). Online verfügbar unter <http://www.wbcscement.org/pdf/csi.pdf>.
- [2] Mineral commodity summaries 2010. U.S. Geological Survey (2010).
- [3] Aviation and the Global Atmosphere. Special report, IPCC (2001).
- [4] Price, L.; Worrell, E. (2006): Global Energy Use, CO₂ Emissions and the Potential for Reduction in the Cement Industry. Proceedings of the Cement Energy Efficiency Workshop, Paris, 4–5 September 2006.
- [5] Lechtenböhrer, S.; Nanning, S.; Buttermann, H. G.; Hillebrand, B.: Bilanzierung der Gewinnung und Verwendung von Kalkstein und Ausweisung der CO₂-Emissionen. Forschungsbericht 205 41 217/02 UBA-FB 000949. Dessau 2006.
- [6] VDZ Tätigkeitsbericht 2007–2009. Verein deutscher Zementwerke e.V., Düsseldorf 2009.
- [7] VDZ Tätigkeitsbericht 2003–2005. Verein deutscher Zementwerke e.V., Düsseldorf 2005.
- [8] Taylor, H.F.W.: Cement Chemistry. Academic Press, London 1990.
- [9] CEMBUREAU (2005): CEMBUREAU's Comments to the European Commission's Communication "Further guidance on allocation plans for the 2008 to 2012 trading period of the EU Emissions Trading Scheme".
- [10] Chatterjee, A. K.: High belite cements Present status and future technological options: Part I. Cement and Concrete Research 26 (1996) No. 8, pp. 1213–1225.
- [11] Gartner, E.: Industrially interesting approaches to "low-CO₂" cements. Cement and Concrete Research 34 (2004), pp. 1489–1498.
- [12] Black, L.; Stumm, A.; Garbev, K.; Stemmermann, P.; Hallam, K. R.; Allen, G. C.: X-ray photoelectron spectroscopy of the cement clinker phases tricalcium silicate and [beta]-dicalcium silicate. Cement and Concrete Research 33 (2003) No. 10, pp. 1561–1565.
- [13] Garbev, K.; Beuchle, G.; Bornefeld, M.; Black, L.; Stemmermann, P.: Cell Dimensions and Composition of Nanocrystalline Calcium Silicate Hydrate Solid Solutions. Part 1: Synchrotron-Based X-Ray Diffraction. Journal of the American Ceramic Society 91 (2008) No. 9, pp. 3005–3014.
- [14] Beuchle, G.; Garbev, K.; Schweike, U.; Stemmermann, P.: Einphasiges hydraulisches Bindemittel, Verfahren zu seiner Herstellung und mit diesem Bindemittel hergestellter Baustoff. DE 10 2007 035 258 B3.
- [15] Garbev, K.; Bornefeld, M.; Beuchle, G.; Stemmermann, P.: Cell Dimensions and Composition of Nanocrystalline Calcium Silicate Hydrate Solid Solutions. Part 2: X-Ray and Thermogravimetry Study. Journal of the American Ceramic Society 91 (2008) No. 9, pp. 3015–3023.
- [16] Garbev, K.; Stemmermann, P.; Black, L.; Breen, C.; Yarwood, J.; Gasharova, B.: Structural Features of C-S-H(I) and its Carbonation in Air. A Raman Spectroscopic Study. Part I: Fresh Phases. J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) No. 3, S. 900–907.
- [17] Black, L.; Breen, C.; Yarwood, J.; Garbev, K.; Stemmermann, P.; Gasharova, B.: Structural Features of C-S-H(I) and Its Carbonation in Air A Raman Spectroscopic Study. Part II: Carbonated Phases. J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) No. 3, pp. 908–917.
- [18] Black, L.; Garbev, K.; Beuchle, G.; Stemmermann, P.; Schild, D.: X-ray photoelectron spectroscopic investigation of nanocrystalline calcium silicate hydrates synthesised by reactive milling. Cement and Concrete Research 36 (2006), pp. 1023–1031.
- [19] Black, L.; Garbev, K.; Stemmermann, P.; Hallam, K. R.; Allen, G.C.: X-ray Photoelectron Study of Oxygen Bonding in Crystalline C-S-H Phases. Physics and Chemistry of Minerals 31 (2004), pp. 337–346.
- [20] Newman, E. S.: Heats of formation of Xonotlite, Hillebrandite and Foshagite. Journal of Research of the National Bureau of Standards 57 (1956) No. 1, pp. 27–30.
- [21] Klein, H.; Hoenig, V.: Model calculations of the fuel energy requirement for the clinker burning process. CEMENT INTERNATIONAL 4 (2006) No. 3, pp. 44–63.
- [22] Daten basierend auf: Ankele, K.; Steinfeldt, M. (1996): Ökobilanz für typische YTONG-Produktanwendungen. Institut für ökologische Wirtschaftsforschung, IÖW, im Auftrag der YTONG AG, Schrobenuhausen, verfügbar unter <http://www.probas.umweltbundesamt.de>.
- [23] Stemmermann, P.; Garbev, K.; Schweike, U.; Beuchle, G. (2005): Verfahren zur Herstellung von Belit-Bindemittel. DE 10 2005 037 771 B4.
- [24] Beuchle, G.; Garbev, K.; Schweike, U.; Stemmermann, P. (2007): Einphasiges hydraulisches Bindemittel, Verfahren zu seiner Herstellung und mit diesem Bindemittel hergestellter Baustoff. DE 10 2007 035 257 B3.
- [25] Beuchle, G.; Garbev, K.; Schweike, U.; Stemmermann, P. (2007): Einphasiges hydraulisches Bindemittel, Verfahren zu seiner Herstellung und mit diesem Bindemittel hergestellter Baustoff. DE 10 2007 035 259 B3.
- [26] Locher, F. W.: Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung. Verlag Bau+Technik, Düsseldorf (2000).
- [27] Ludwig, H.-M.: Bewertung ultrahochfester Betone unter dem Aspekt der Dauerhaftigkeit. Beton- und Stahlbetonbau 100 (2005) No. 2, pp. 116–123.