

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



Forschungsvereinigung:	VDZ Technology gGmbH (Zementwerke)
Forschungseinrichtung 1:	VDZ Technology gGmbH Forschungsinstitut der Zementindustrie
Forschungseinrichtung 2:	-
IGF-Vorhaben-Nr.:	21013 N
Bewilligungszeitraum	01.02.2020 – 31.07.2022
Veröffentlicht VDZ-Webseite	<a href="https://www.vdz-online.de/wissensportal/forschungsprojekte/leistungsfahigkeit-ternaerer-zemente-mit-portlandzementklinker-huettensand-und-calcinieretem-ton-als-hauptbestandteil">https://www.vdz-online.de/wissensportal/forschungsprojekte/leistungsfahigkeit-ternaerer-zemente-mit-portlandzementklinker-huettensand-und-calcinieretem-ton-als-hauptbestandteil</a>

Forschungsthema:

### **Leistungsfähigkeit ternärer Zemente mit Portlandzementklinker, Hüttensand und calciniertem Ton als Hauptbestandteil**

In dem Forschungsvorhaben wurden erstmalig umfängliche Untersuchungen an genormten und nicht genormten ternären Zementen mit Hüttensand und calciniertem Ton als Hauptbestandteile (KSQ-Zement) durchgeführt. Deren Herstellung wird in den nächsten Jahren für die deutsche Zementindustrie aus ökologischen und ökonomischen Gründen zunehmend wichtiger werden. So wurde in diesem Vorhaben sowohl Basiswissen zu den Zementeigenschaften von KSQ-Zementen geschaffen als auch die Dauerhaftigkeitseigenschaften von Betonen mit solchen Zement untersucht. Darüber hinaus wurden tiefere Untersuchungen zum Hydratationsverhalten von KSQ-Zementen durchgeführt und mögliche Synergien zwischen den drei verwendeten Hauptbestandteilen beschrieben. Es wurden erfolgreich Möglichkeiten und Grenzen für die Herstellung und Verwendung von KSQ-Zementen aufgezeigt und diskutiert. Untersuchungen dieser Art wurden in der hier vorliegenden Tiefe und über einen so großen Zusammensetzungsbereich bisher nicht durchgeführt.

Das Forschungsvorhaben gliederte sich inhaltlich in vier Bereiche. Diese waren

- Herstellung calcinierter Tone für die Verwendung in Zement und Beton
- Herstellung und Untersuchung von KSQ-Zementen
- Herstellung und Untersuchung von Betonen mit KSQ-Zementen
- Ökologisch-technische Betrachtung.

### Herstellung calcinierter Tone für die Verwendung in Zement und Beton

Der im Forschungsvorhaben genutzte Ton A war ein fetter kaolinitischer Ton, der als Nebenbestandteil eine ungewöhnlich große Menge an Magnetit enthielt. Ton B war hinsichtlich seiner Zusammensetzung ein typischer kaolinitisch-illitischer Ton mit ca. 40 M.-% quarzitischer Verunreinigungen.

Nach Auswertung der Röntgendiffraktogramme der Tone im Ausgangszustand wurden beide Tone bei verschiedenen Temperaturen in einem Muffelofen calciniert und anschließend ihr Phasenbestand und ihre puzzolanische Reaktivität nach verschiedenen Verfahren bestimmt. Die puzzolanische Reaktivität von Ton A war als sehr hoch einzustufen, Ton B lag hinsichtlich seiner Reaktivität im unteren Bereich calcinierter Tone. Damit bildeten die beiden ausgewählten Tone eine große Spannbreite verschiedener Reaktivitäten ab, was für den weiteren Verlauf des Projekts sehr positiv war.

Die BET-Oberfläche der calcinierten Proben nahm wie erwartet mit steigender Calciniertemperatur ab. Generell war festzustellen, dass nach der Calcination der kaolinitische Ton A eine deutlich höhere Oberfläche nach BET aufwies als Ton B.

Nach Auswertung dieser Ergebnisse wurde für die folgenden Calcinierungen für die Herstellung größerer Probenmengen im Kammerofen für Ton A eine Temperatur von 600 °C festgelegt und für Ton B 800 °C. Die so calcinierten Proben wurden anschließend in einer Laborkugelmühle auf gleichmäßige Feinheit aufgemahlen. So konnte im weiteren Verlauf des Projekts der Einfluss der Korngrößenverteilung auf die Reaktivität im Zement vernachlässigt werden. Zudem waren die Calciniierungsbedingungen für beide Tone gut vom Muffelofen auf den Kammerofen übertragbar.

### Herstellung und Untersuchung von KSQ-Zementen

Für die Herstellung der KSQ-Zemente wurden neben den beiden Tönen zwei verschiedene Portlandzemente CEM\_A und CEM\_B eingesetzt. Dabei war CEM\_B aufgrund seiner mineralogischen Zusammensetzung und seiner höheren Feinheit der leistungsstärkere Zement. Der als dritte Komponente eingesetzte Hüttensand hatte im Vergleich zu anderen Hüttensanden eine eher niedrige Reaktivität. Um sicherzustellen, dass bei der Reaktion im Zement dem Hüttensand ausreichend Sulfat für die latent-hydraulische Reaktion zur Verfügung stand, wurde der Hüttensand vor der Herstellung der KSQ-Zemente mit Anhydrit auf einen Sulfatgehalt von 3,5 M.-% aufsulfatisiert.

Um einen großen Bereich verschiedener Zementzusammensetzung untersuchen zu können, wurden in diesem Forschungsvorhaben die Methoden der statistischen Versuchsplanung angewendet, hierfür wurde die Software Minitab genutzt. Der zu untersuchende Zusammensetzungsbereich wurde so gewählt, dass alle Zemente drei Hauptbestandteile enthielten. Als Begrenzung des minimalen Klinkergehalts wurde der in einem CEM V noch zulässige Gehalt von 20 M.-% gewählt. Weitere Begrenzungen waren der im CEM VI maximal zulässige Hüttensandgehalt von 59 M.-% und der im CEM V maximal zulässige Gehalt an calciniertem Ton von 49 M.-%. Die Ausgangsstoffe für die Herstellung der KSQ-Zemente wurden jeweils nach den Vorgaben des Versuchsplans eingewogen und die Zemente durch intensives Mischen homogen hergestellt. Die Entwicklung der Zementdruckfestigkeit der hergestellten Zemente wurde im Alter von 2, 28 und 91 Tagen untersucht. Die so ermittelten Ergebnisse

wurden dazu genutzt, die jeweiligen Festigkeiten über den gesamten Untersuchungsbereich zu modellieren.

Die Frühfestigkeit im Alter von zwei Tagen war durch die Menge und Qualität des Klinkers im Zement geprägt. Die Qualität des Tones hatte hingegen kaum einen Einfluss auf die Frühfestigkeit der Zemente im untersuchten Bereich, da die puzzolanische Reaktion zu diesem Zeitpunkt noch nicht eingesetzt hatte und die beiden eingesetzten Tone zudem eine sehr gleichmäßige Feinheit aufwiesen.

Nach einer Hydratationszeit von 28 Tagen war der Einfluss der Klinkerqualität auf die Festigkeit der KSQ-Zemente weiter dominierend. Dennoch war, da zu diesem Zeitpunkt die puzzolanische Reaktion bereits eingesetzt hatte, auch der Einfluss der Tonqualität sichtbar. Dieser zeigte sich besonders im Zusammenspiel mit dem weniger reaktiven Klinker. Zusammenfassend ließ sich feststellen, dass bei Einsatz eines Klinkers hoher Reaktivität und/oder eines hochwertigen calcinierten Tons die Herstellung von KSQ-Zementen der Festigkeitsklassen 42,5 und höher über einen großen Zusammensetzungsbereich, auch außerhalb der derzeitigen genormten Zusammensetzungen, möglich ist. Eine Grenze stellt hierbei etwa ein unterer Klinkergehalt von 40 M.-% dar. Insofern ist die Herstellung leistungsfähiger CEM VI-Zemente mit Hüttensand und calcinierten Tonen (CEM VI (S-Q)) möglich. Da die Frühfestigkeit der KSQ-Zemente vor allem durch den Klinker geprägt war, ließen sich Zemente der Festigkeitsklasse 42,5 R nur mit dem eingesetzten Klinker höherer Reaktivität realisieren. Es ist davon auszugehen, dass bei der Zementherstellung in der Praxis durch Abstimmung der Hauptbestandteile und ihrer Korngrößenverteilungen aufeinander in noch weiteren Zusammensetzungsbereichen, als hier gezeigt, entsprechende Zemente hergestellt werden können.

Nach einer Hydratationszeit von drei Monaten war das Nacherhärtungspotential des Tones deutlich erkennbar. Die Einflüsse der Klinker- und Tonqualitäten auf die Druckfestigkeit in diesem Alter waren nahezu gleich groß.

Der Wasseranspruch der KSQ-Zemente stieg mit steigendem Gehalt an calciniertem Ton. Zwischen den beiden eingesetzten Tonen war kein Unterschied hinsichtlich des Wasseranspruchs erkennbar, da beide calcinierte Tone eine nahezu identische Korngrößenverteilung aufwiesen. Einen deutlich stärkeren Einfluss auf den Wasseranspruch der KSQ-Zemente hatte die Klinkerfeinheit bzw. -reaktivität.

Die nach einer Hydratationszeit von 72 Stunden freigesetzte Hydratationswärme war nicht ausschließlich vom Klinkergehalt und der Reaktivität des Klinkers abhängig, sondern auch von der Menge des calcinierten Tons. Die Qualität des eingesetzten calcinierten Tons hatte jedoch keinen Einfluss auf die freigesetzte Wärmemenge, da die puzzolanische Reaktion nach 3 Tagen Hydratation noch nicht eingesetzt hatte. Die Verläufe der Wärmefreisetzungen zeigten einen deutlichen Einfluss der eingesetzten calcinierten Tone auf den frühen Hydratationsverlauf. Dieser war zum einen den Reaktionskeimwirkungen der calcinierten Tone geschuldet. Zum anderen führte die Anwesenheit von zusätzlichem Aluminium aus den Tonen, das Sulfat einband, zu einer verstärkten Sekundärreaktion des Aluminats des Klinkers. Eine Beeinflussung der frühen Hydratation des Klinkers bzw. der Monophasenbildung durch das zusätzlich durch den calcinierten Ton im Zement befindliche Aluminium war in allen Zementen ab einem Tongehalt > 15 M.-% erkennbar. Die Auswertung der Verläufe der

Hydratationswärmefreisetzen unterstreichen, dass für eine ausgewogene Anfangsreaktion tonhaltiger Zemente deren Sulfatabstimmung in der Praxis unerlässlich ist.

Die Auswertung der Farbmessungen an den KSQ-Zementen zeigte, dass der Farbverlauf von rot nach grün (a-Wert) stark von der Menge des calcinierten Tons im Zement geprägt war, aber auch die Eigenfärbung des Tons spielte dabei eine große Rolle. Die Graustufe bzw. Helligkeit (L-Wert) der Zemente war hingegen stark vom eingesetzten Klinker geprägt und stieg zudem mit steigendem Hüttensandgehalt. Durch die Untersuchungen des Farbeinflusses von calcinierten Tonen im Zement konnte gezeigt werden, dass bis zu einem Tongehalt von ca. 25 M.-% im Zement die Eigenfarbe des calcinierten Tons hinsichtlich der Zementfarbe kaum eine Rolle spielt. Bei Gehalten ab dieser Größenordnung wurde die Farbe des Zements jedoch stärker von der Eigenfarbe des calcinierten Tons abhängig.

Über einen Zeitraum von bis zu 91 Tagen wurden an ausgewählten Zementen Hydratationsversuche durchgeführt und die Hydratationsprodukte der KSQ-Zemente mittels RBA, DSC und REM untersucht. Die beobachteten Hydratationsverläufe mit der Stabilisierung der Carboaluminate auf Kosten von Monosulfat sind als typisch für Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen anzusehen, die geringe Mengen carbonatische Phasen (durch Carbonatisierung oder aus den Ausgangstoffen) enthalten. Bei Zementen, die mindestens ca. 30 M.-% des reaktiveren calcinierten Tons enthielten, konnte die Bildung von Strätlingit beobachtet werden. Daher kann der Strätlingit als typisches Hydratationsprodukt der calcinierten Tone in den KSQ-Zementen angesehen werden.

#### Herstellung und Untersuchung von Betonen mit KSQ-Zementen

Mit dem bei 700 °C calcinierten Ton A und CEM\_B als Klinkerkomponente wurden größere Mengen ausgewählter KSQ-Zemente für Betonuntersuchungen hergestellt. Erwartungsgemäß ließen sich die Betone hinsichtlich ihres Carbonatisierungswiderstands in zwei Gruppen teilen. Die Betone mit CEM II-Zementen zeigten auch nach 180 Tagen nur geringe Carbonatisierungstiefen im Bereich bis 3 mm. Deutlich stärker carbonatisierten die Betone mit den Zementen mit Klinkergehalten unter 50 M.-%. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass in diesen Betonen nur wenig Portlandit als Puffer gegen die Carbonatisierung zur Verfügung steht. Zudem verringern die calciumärmeren Reaktionsprodukte des Hüttensands und des calcinierten Tons im Vergleich zu klassischen CSH-Phasen den Carbonatisierungswiderstand.

Alle untersuchten Betone wiesen einen guten bis sehr guten Chlorideindringwiderstand auf, der mittels Chloridmigrations- und -diffusionsmessungen bestimmt wurde.

Der Frostwiderstand wurde über die Abwitterungsmenge im Würfelprüfverfahren nach CEN/TS 12390-9 bestimmt. Die geprüften Betone zeigten dabei gute bis sehr gute Frostbeständigkeiten, die auch bei Klinkergehalten unter 50 % deutlich unter dem Grenzwert des BAW-Kriteriums lagen. Eine Ausnahme machte der geprüfte CEM IV/B-Beton, der bei einem Klinkergehalt von 45 M.-% einen Tongehalt von 50 M.-% hatte und ein deutlich schlechteres Abwitterungsverhalten zeigte. Der teils niedrigere Klinkergehalt der KSQ-Zemente stellte demnach alleine noch kein Problem für die Frostbeständigkeit dar, was das gute Abschneiden der Betone mit dem CEM VI- und dem CEM X-Zement zeigte.

Der Frost-Tausalz-Widerstand wurde über das CDF-Prüfverfahren (Capillary suction and Deicing salt Frost resistance) nach CEN/TS 12390-9 ermittelt. Zwei der drei untersuchten Betone hielten das Abnahmekriterium nach 28 Frost-Tau-Wechseln auch bei niedrigen Klinkergehalten im Zement ein. Bei hohem Hüttensandgehalt im Zement (CEM VI) verschlechterte sich der Frost-Tausalz-Widerstand. Insgesamt ist festzuhalten, dass die Verlängerung der Vorlagerungszeiten Betonen mit hohen Anteilen puzzolanischer Hauptbestandteile deutlich entgegenkommen würde. Dennoch bestanden alle geprüften Betone mit Zementen mit Klinkergehalten über 60 M.-% beide Frostprüfungen.

### Ökologisch-technische Betrachtung

Unter Einbeziehung der Daten aus dem abgeschlossenen AiF-Forschungsvorhaben „Tone III“ wurden der CO<sub>2</sub>-Footprint von KSQ-Zementen sowie der für ihre Herstellung nötige Energieverbrauch modelliert. Da Ton A deutlich mehr Tonminerale enthielt als Ton B führte die Calciniierung von Ton A, obwohl er bei einer niedrigeren Temperatur calciniert wurde als Ton B, zu höheren CO<sub>2</sub>-Emissionen und höheren spezifischen Energieverbräuchen.

Die CO<sub>2</sub>-Emissionen für die Herstellung der Mehrzahl der KSQ-Zemente im Untersuchungsbereich lag zwischen 0,3 und 0,6 kg CO<sub>2</sub>/kg Zement und waren damit denen von KSV-Zementen entsprechender Zusammensetzung vergleichbar. Durch seinen hohen hohen CO<sub>2</sub>-Footprint bestimmte im Wesentlichen der Klinkergehalt im Zement die CO<sub>2</sub>-Emissionen der KSQ-Zemente. Durch die vergleichbaren CO<sub>2</sub>-Belastungen von Hüttensand und calciniertem Ton machte es hinsichtlich der CO<sub>2</sub>-Emissionen der KSQ-Zemente kaum einen Unterschied, ob Hüttensand oder calcinierter Ton substituiert wird. Der Einfluss der Feuchte des eingesetzten Tons war ebenfalls von untergeordneter Bedeutung. Durch die Überlagerung der modellierten 28 Tage-Festigkeitsklassen mit den spezifischen CO<sub>2</sub>-Emissionen konnten diese in Beziehung zu den entsprechenden Festigkeitsklassen gesetzt werden. Die Herstellung eines KSQ-Zements der Festigkeitsklasse 42,5 würde demnach mit einem CO<sub>2</sub>-Ausstoß zwischen ca. 0,35 und 0,6 kg/kg Zement einhergehen. Im Vergleich zu einem CEM I 42,5, betrüge das Einsparpotential bei der Herstellung entsprechender KSQ-Zemente in Abhängigkeit von der Zementzusammensetzung somit zwischen ca. 25 und 55 %. Bei der Herstellung von Zementen der Festigkeitsklasse 52,5 verringert sich das CO<sub>2</sub>-Einsparpotential mit steigender Klinkermenge entsprechend.

Hinsichtlich des Energieverbrauchs für die Herstellung von KSQ-Zementen war ein deutlicher Effekt erkennbar, der auf die mineralogische Zusammensetzung (s.o.) und Feuchte des Rohtons zurückzuführen war. Dieser tritt jedoch bei Berücksichtigung der Mahlenergie für die Herstellung der KSQ-Zemente in den Hintergrund, da sowohl Klinker als auch Hüttensand deutlich schwerer mahlbar sind als die calcinierten Tone. Die in Summe nötige Energie für die Herstellung der KSQ-Zemente liegt demnach auch bei Einbeziehung der Mahlenergie für die meisten der untersuchten Zementzusammensetzungen unter 2500 kJ/kg Zement. Liegt die Substitutionsrate des Klinkers unter 30 %, benötigt die Zementherstellung bei steigendem Tongehalt meist mehr als 2500 kJ/kg Energie. Daher wirkt sich besonders eine hohe Substitutionsrate an Hüttensand positiv auf den spezifischen Energiebedarf von KSQ-Zementen aus. Die Überlagerung von 28-Tage-Festigkeitsklassen und spezifischem Energiebedarf zeigt, dass die Herstellung eines KSQ-Zements der Festigkeitsklasse 42,5 mit dem calcinierten Ton A mit einem spezifischen Energiebedarf zwischen 1500 bis 2500 kJ/kg Zement einhergehen würde. Dies entspricht im Vergleich zu einem CEM I 42,5 einer Einsparung von etwa 25 bis 55 %. Dabei wirkte sich die höhere Qualität des calcinierten

Tons A, obwohl die Calcinierung mehr Energie benötigte, positiv auf den Energiebedarf damit hergestellter Zemente aus. Grund dafür ist der deutlich höhere Energiebedarf der Klinkerherstellung im Vergleich zur Toncalcinierung.

### **Förderhinweis**

Das IGF-Vorhaben Nr. **21013 N** der VDZ Technology gGmbH, Toulouser Allee 71, 40476 Düsseldorf wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.