

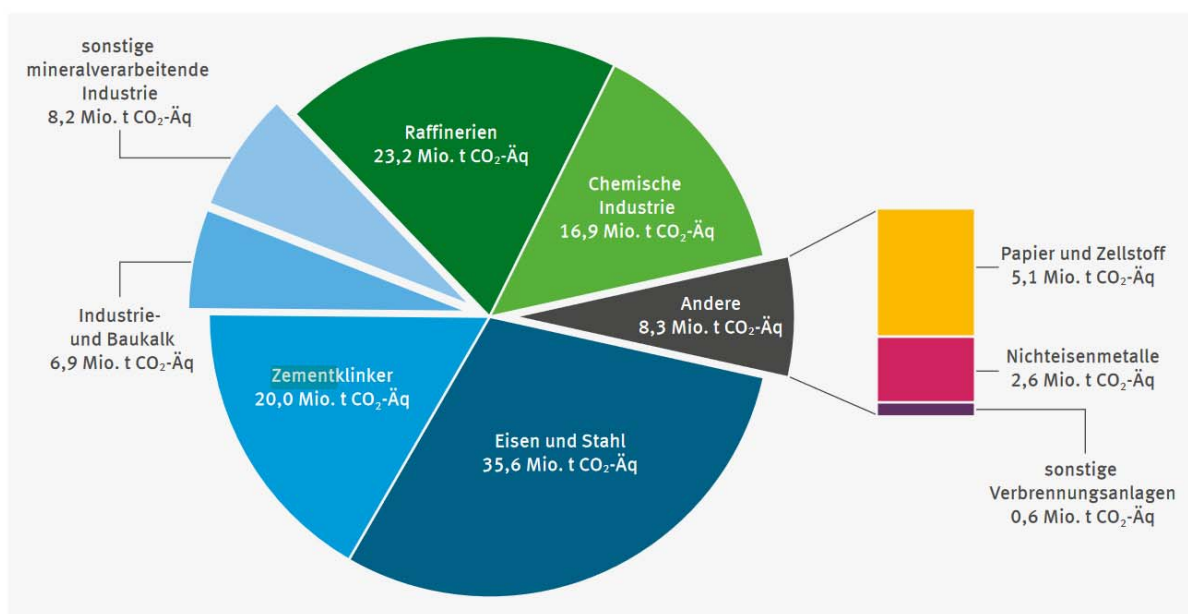


Calcinierte Tone als Zementersatzstoff (SCM)

im Mastermodul
„Vertiefte Kapitel Anorganische
Bindemittel und Betontechnologie“

Matthias Maier, M.Sc.
Univ.-Prof. Dr.-Ing. K.-Ch. Thienel

Dekarbonisierung der Zementindustrie

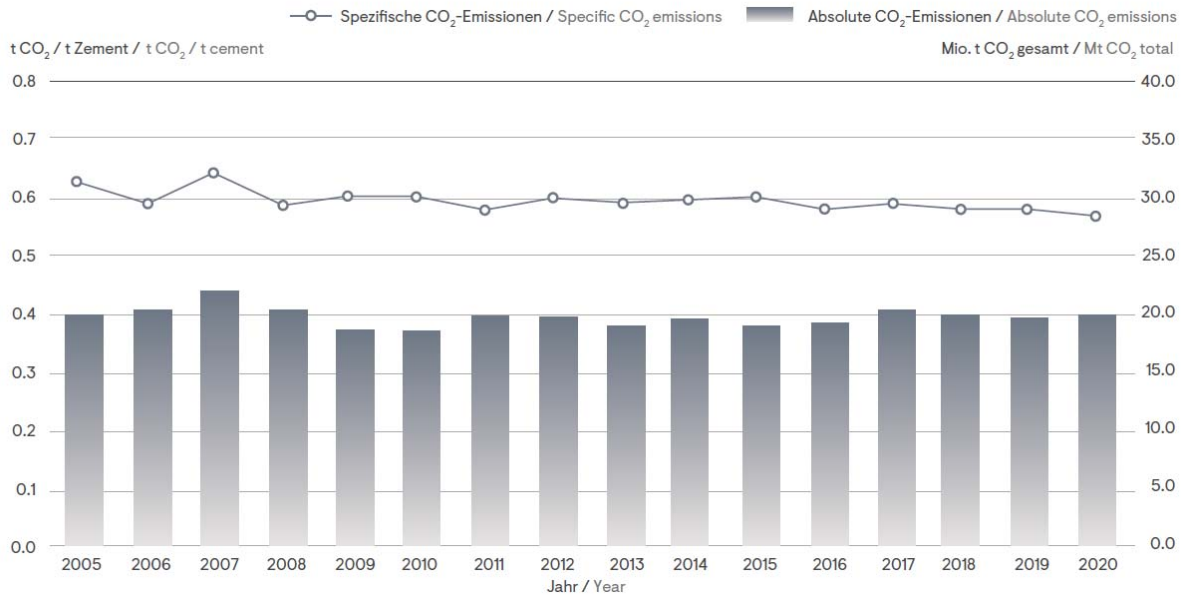


Quelle: DEHSt

Stand: 04.05.2020

Dekarbonisierung der Zementindustrie

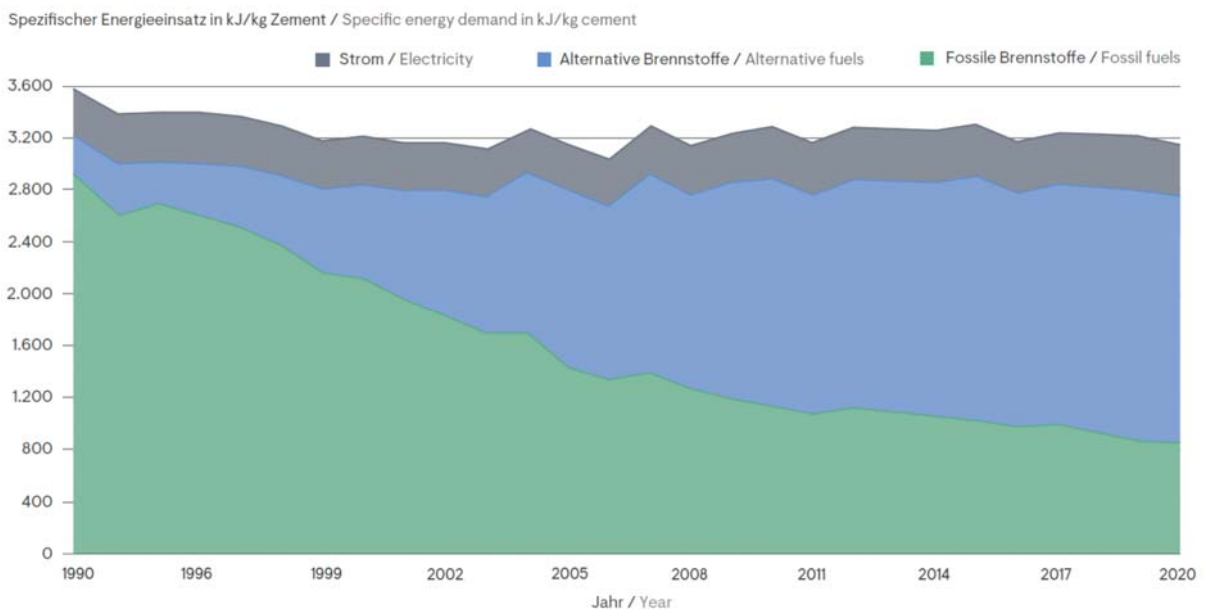
CO₂-Emissionen



Quelle: VDZ - Umweltdaten der deutschen Zementindustrie 2020; Stand Juli 2021, Düsseldorf, 2021

Dekarbonisierung der Zementindustrie

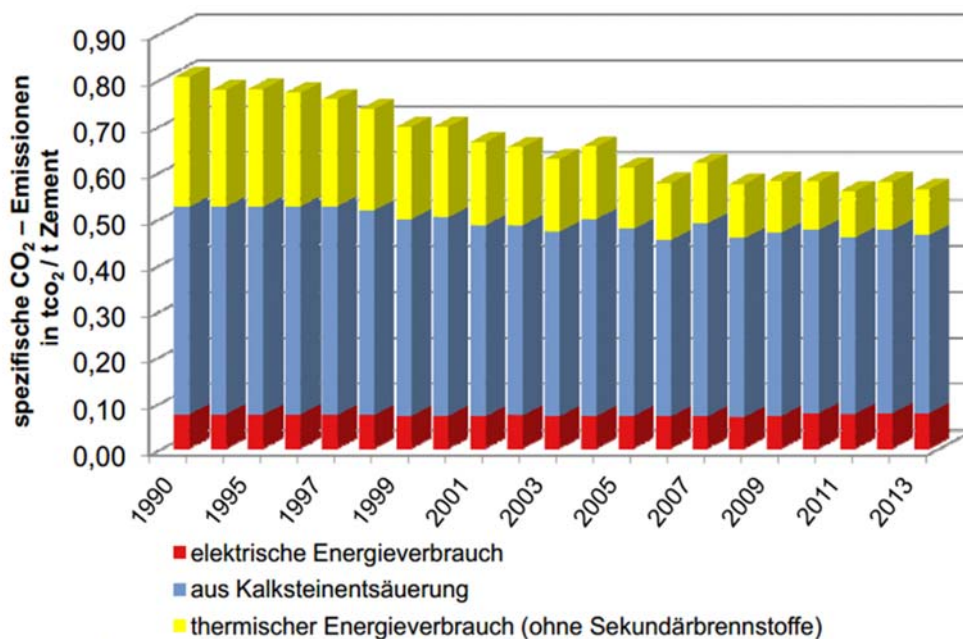
Energieeinsatz



VDZ - Umweltdaten der deutschen Zementindustrie 2020; Stand Juli 2021, Düsseldorf, 2021

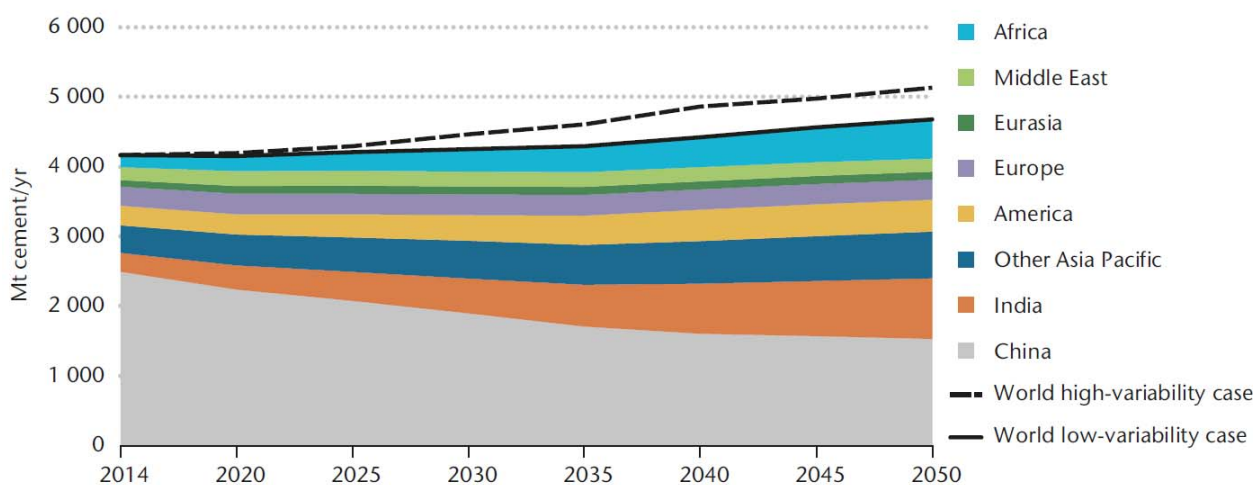
Dekarbonisierung der Zementindustrie

Spezifische CO₂-Emissionen



Dekarbonisierung der Zementindustrie

Prognose weltweiter Zementbedarf bis 2050



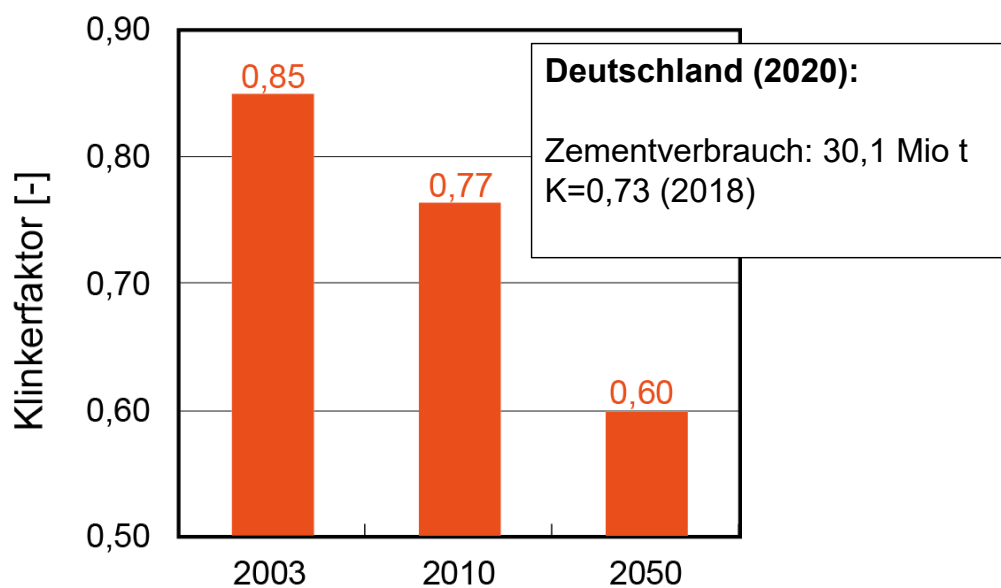


Verfahrenstechnische Optimierung
hinsichtlich Energieeffizienz

CO₂ Abscheidung, Nutzung
und Speicherung (CCUS)

Reduzierung des Klinkeranteils
durch Einsatz von SCM

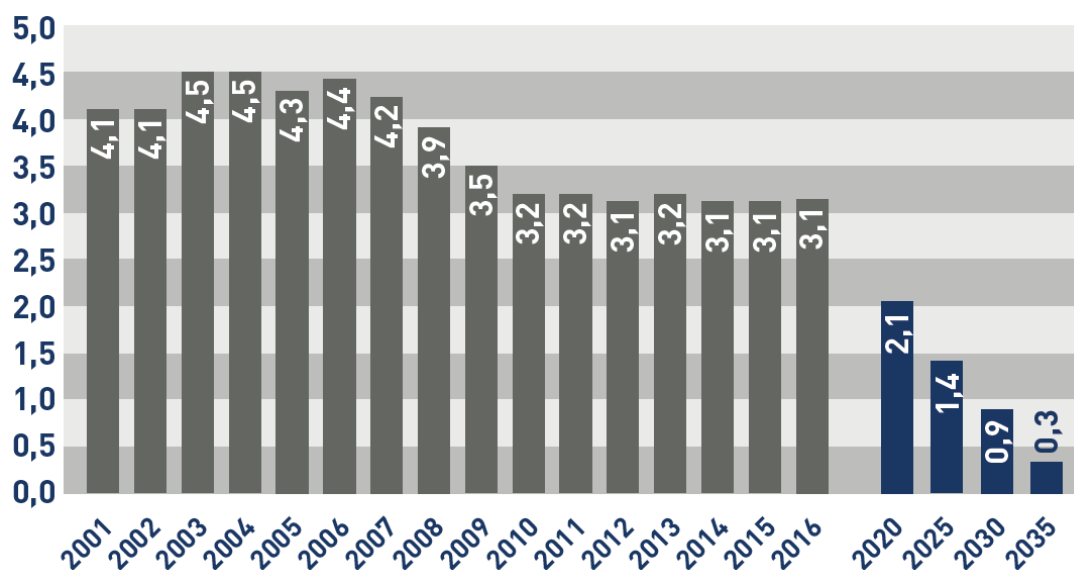
Entwicklung des Klinkerfaktors (weltweit)



Quelle: Schneider M, Romer M, Tschudin M, Bolio H.: Sustainable cement production—present and future. Cement Concrete Res. 2011;41:642-50.

Steinkohlenflugasche

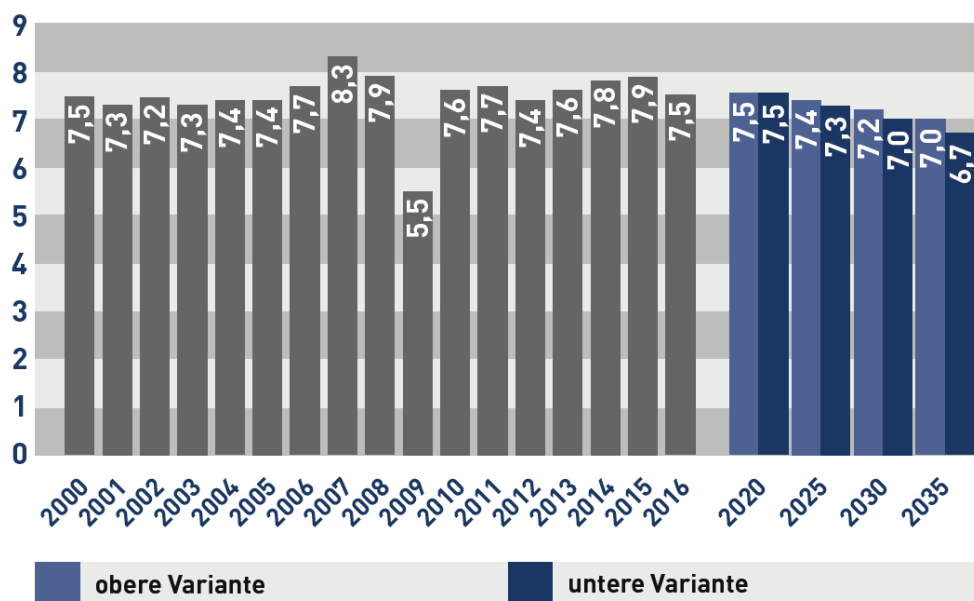
Prognostizierte Verfügbarkeit in Deutschland



Quelle: Schwarzkopp, F., et al. (2019). The Demand for Primary and Secondary Raw Materials in the Mineral and Building Materials Industry in Germany up to 2035. Berlin, Bundesverband Baustoffe - Steine und Erden e. V. (German Building Materials Association): 6.

Hüttensand

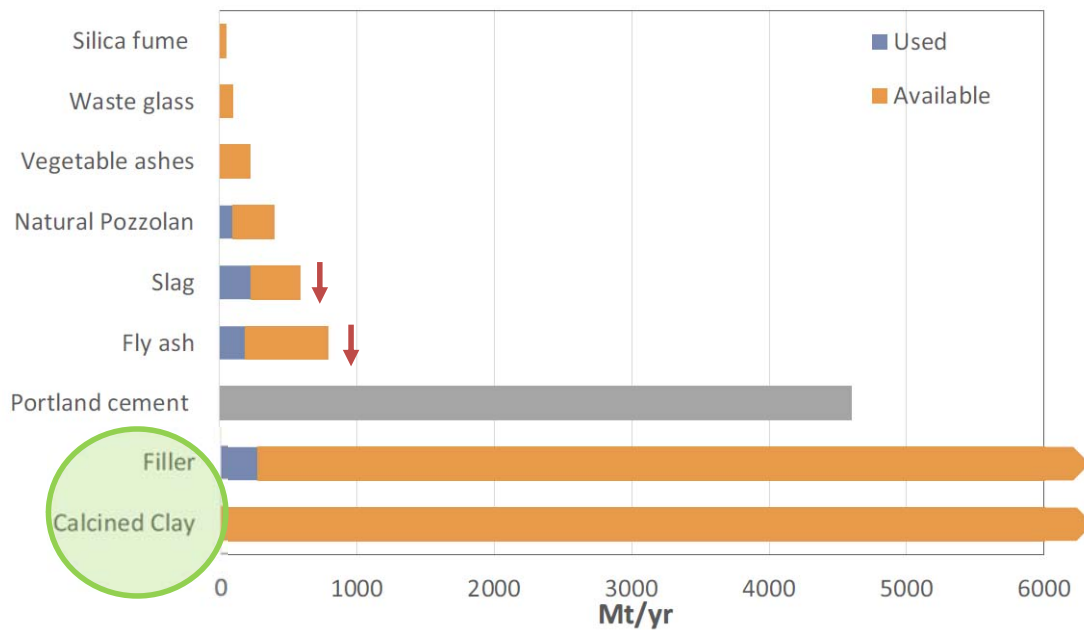
Prognostizierte Verfügbarkeit in Deutschland



Quelle: Schwarzkopp, F., et al. (2019). The Demand for Primary and Secondary Raw Materials in the Mineral and Building Materials Industry in Germany up to 2035. Berlin, Bundesverband Baustoffe - Steine und Erden e. V. (German Building Materials Association): 6.

Zementersatzstoffe (SCM)

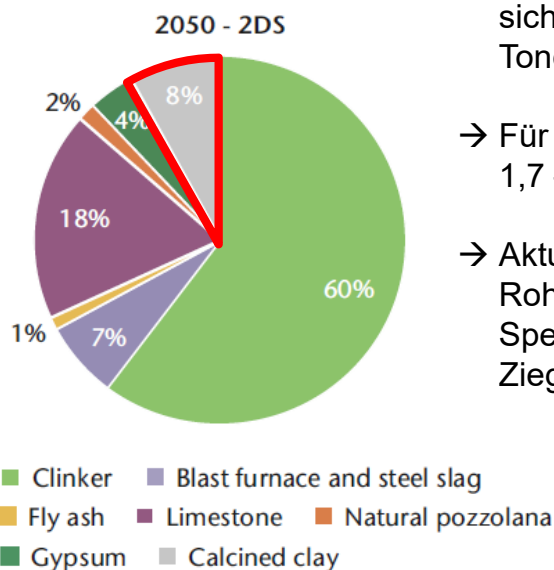
Weltweite Verfügbarkeit (geschätzt)



Quelle: Scrivener, K. L., et al. (2018). "Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO2 cement-based materials industry." *Cement and Concrete Research* 114: 2-26.

Calcinierte Tone

Prognostizierter Bedarf



→ Bei einem Zementbedarf von 5.000 Mt/Jahr ergibt sich für 2050 ein weltweiter Bedarf an calcinierten Tonen von 400 Mio. Tonnen pro Jahr!

→ Für Deutschland prognostiziert der VDZ 1,7 – 4,5 Mio. Tonnen pro Jahr.

→ Aktueller Tonabbau in Deutschland:
Rohkaolin: 5,3 Mio. Tonnen
Spezialton: 6,4 Mio. Tonnen
Ziegelton: 12 Mio. Tonnen

Quelle: IEA (2018). *Technology Roadmap - Low-Carbon Transition in the Cement Industry*.



Was ist Ton?

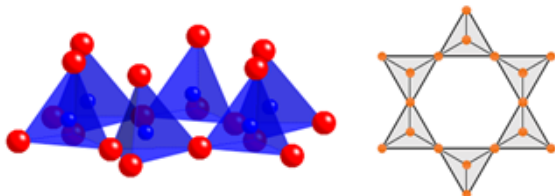
- Bodenkunde: Ton repräsentiert die Korngrößenfraktion $< 2 \mu\text{m}$.
- Mineralogie: Tonminerale sind **Schichtsilikate**, die überwiegend in einer Größe $< 2 \mu\text{m}$ vorkommen.
- Eigenschaftsbezogen: Natürlich vorkommendes, überwiegend aus feinkörnigen Mineralen aufgebautes Material, **plastisch** im feuchten und hart im getrockneten oder gebrannten Zustand.
- Genese: Tonminerale sind die **Verwitterungsprodukte** der meisten gesteinsbildenden Silikate.

Tonmineralogie

Struktureller Aufbau der Schichtsilikate

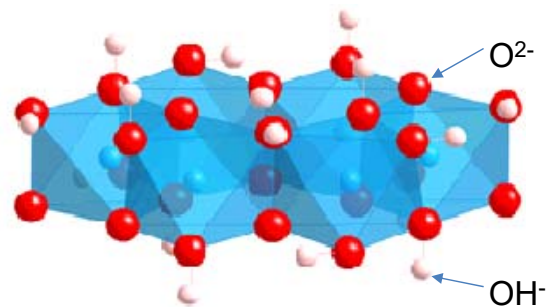


Tetraederschicht:
Über drei Sauerstoffatome
verknüpfte SiO_4 -Tetraeder



Si^{4+} kann durch Al^{3+} oder Fe^{3+}
substituiert sein

Oktaederschicht:
Kantenverknüpfte Oktaeder
über gemeinsame Sauerstoff-
atome mit Tetraederschicht verknüpft

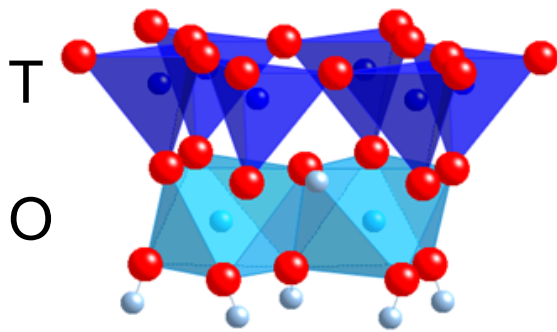


Kationen der Oktaeder:
 Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , and Fe^{2+}

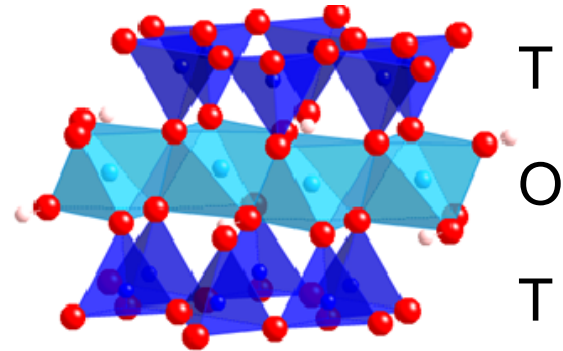
Quelle: Alujas et al., Properties and occurrence of clay resources for use as supplementary cementitious materials (RILEM TC 282), submitted to Materials & Structures



Zweischichtsilikat



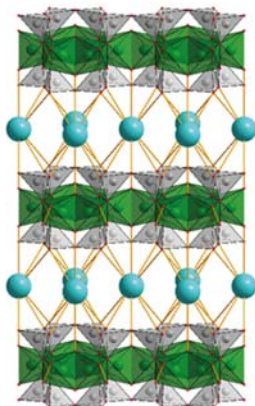
Dreischichtsilikat



Quelle: Alujas et al., Properties and occurrence of clay resources for use as supplementary cementitious materials (RILEM TC 282), submitted to Materials & Structures

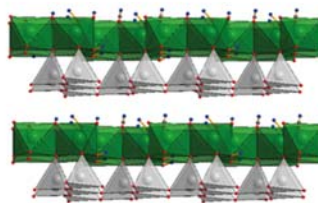


Smektitgruppe
(Montmorillonit)

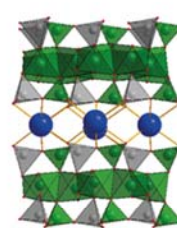


● austauschbare Kationen
und Wassermoleküle

Kaolinit

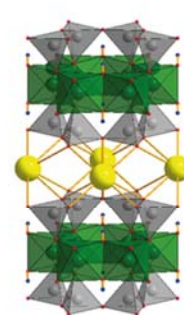


Illit



● H₃O⁺-Ionen

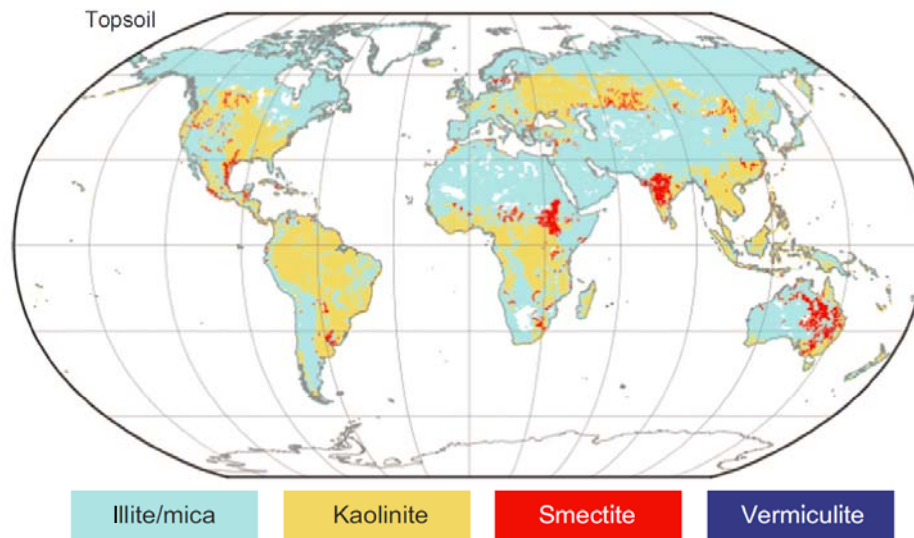
Muskovit



● K⁺-Ionen

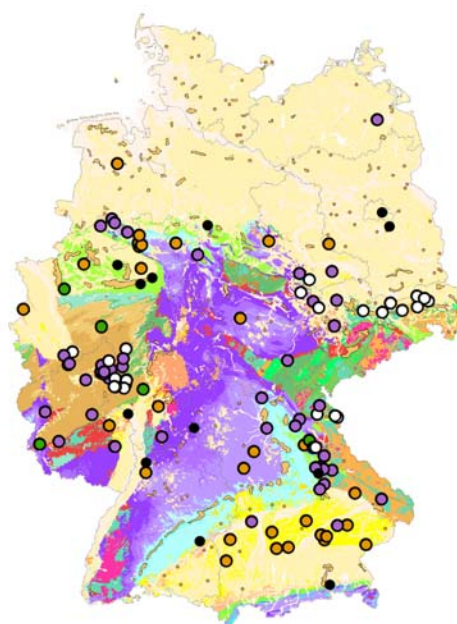
Reaktivität nach Calcinierung:
Muskovit < Illit < Smektit < Kaolinit

Quelle: Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G., Brigatti M.F., Galan E., Schoonheydt R.A., et al. Handbook of Clay Science. First ed: Elsevier; 2006. 1225 p.



Quelle: A. Ito, R. Wagai, Global distribution of clay-size minerals on land surface for biogeochemical and climatological studies, *Scientific data*, 4 (2017) 170103.

Tonlagerstätten in Deutschland



- Zementwerk
- Ton (undefiniert)

Aktive Tongruben:

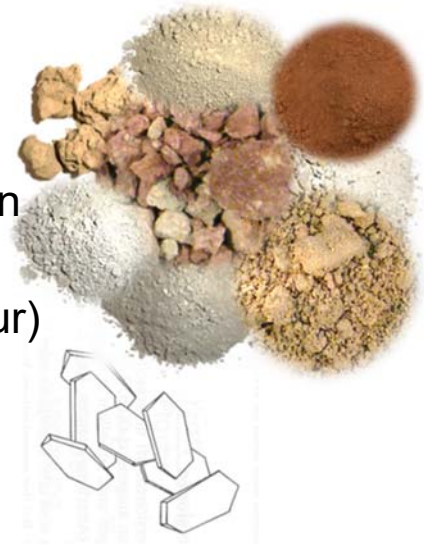
- Spezialton
- Ziegelton
- Waschschlämme
- Primärkaolin

Quelle: Maier, M., et al. (2020). An approach for the evaluation of local raw material potential for calcined clay as SCM, based on geological and mineralogical data: Examples from German clay deposits. *Calcined Clays for Sustainable Concrete - Proceedings of the 3rd International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete*. S. Bishnoi. Singapore, Springer. RILEM Bookseries Vol. 25: 37-47.

Herausforderung (calcinierte) Tone



- Große spezifische Oberfläche
- Hoher Wasseranspruch
- Besondere Oberflächeneigenschaften (negative Oberflächenladung)
- Spezielle Partikelform (Schichtstruktur)
- Starke Tendenz zur Agglomeration
- Unterschiedliche Nebenbestandteile



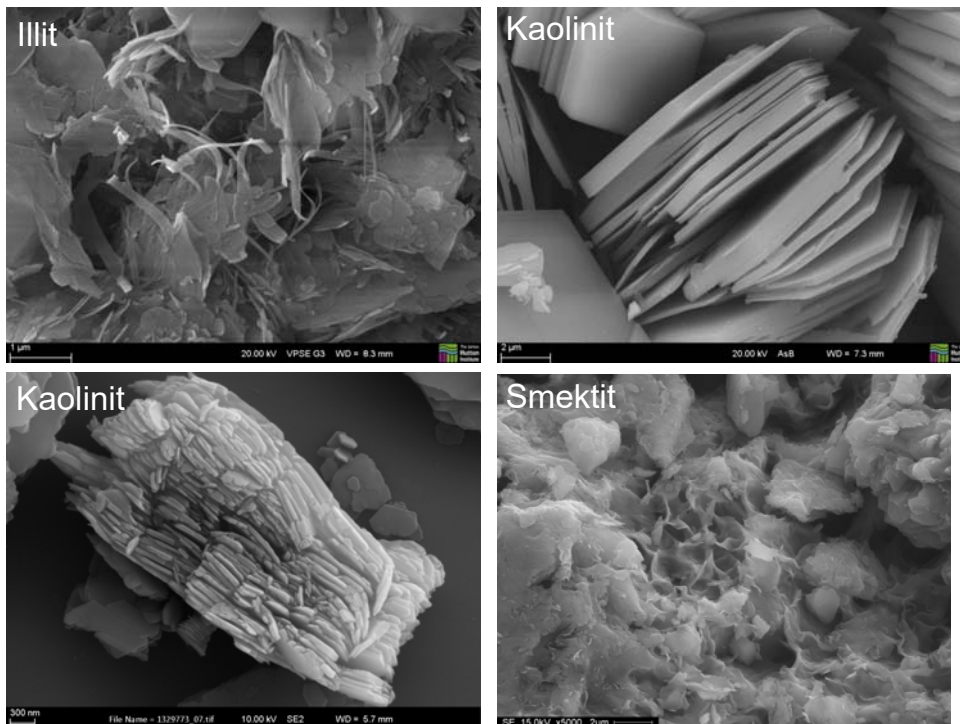
→ Analyse und Charakterisierung von Tonen erfordert gewisse (ton)mineralogische Expertise

Herausforderung calcinierte Tone

Physikalische Eigenschaften (exemplarische Werte)



	Specific surface [m ² /g]	Water demand [%]
Portland cement	1.0	24
Fly ash	1.3	20
Limestone	2.0	21
Quartz powder	0.3	19
Calcined Clays		
Metakaolin	18	57
Metaillit	95	67
Calcined common clay (Amaltheen-Clay)	4	42

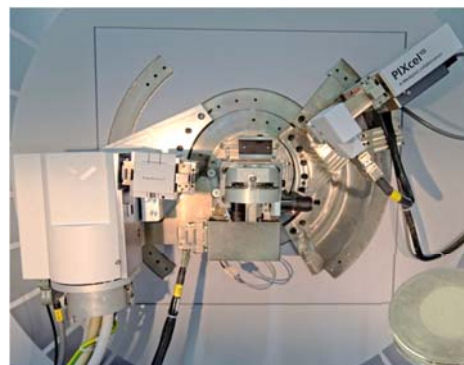
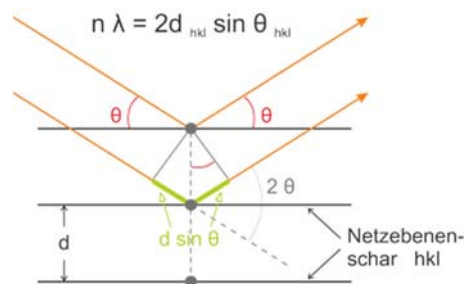
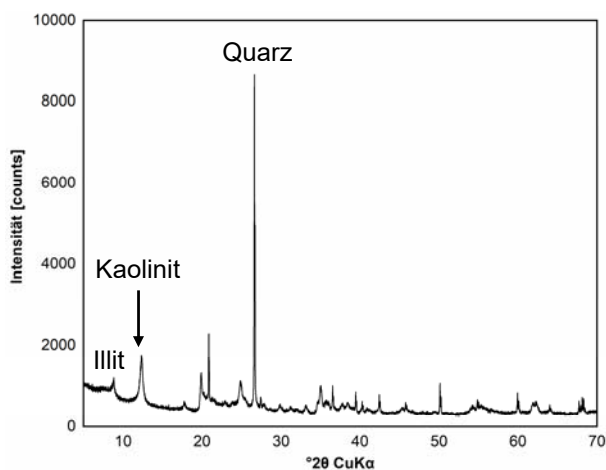


<https://www.minersoc.org/images-of-clay.html>

Charakterisierung von Tonen Röntgendiffraktometrie (XRD)



- Bestimmung der kristallinen Bestandteile
- Bei Kenntnis der Kristallstrukturen Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung möglich



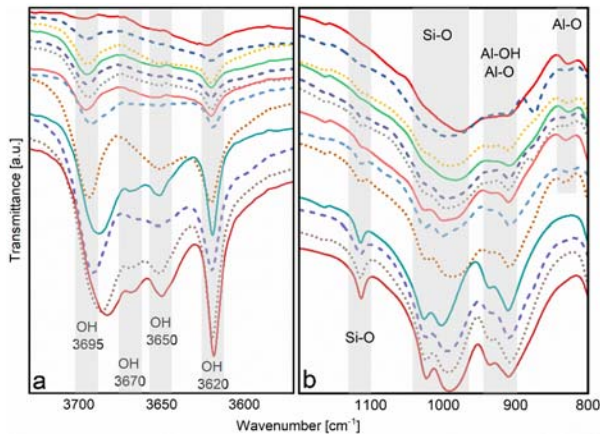
<https://www.unibw.de/werkstoffe/labor/chemie-und-mineralogie>

Charakterisierung von Töne



Infrarotspektroskopie

- Unterschiedliche Molekularschwingungen absorbieren Infrarotstrahlung definierter Wellenzahlen
- Daraus ergeben sich charakteristische „IR-Banden“, welche zur Identifikation eines Stoffes herangezogen werden können



<https://www.unibw.de/werkstoffe/labor/chemie-und-mineralogie>

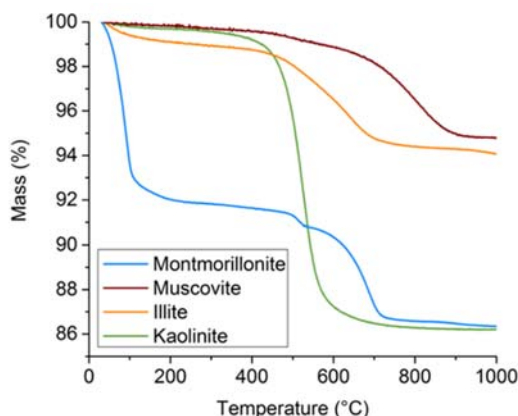
Maier, M., et al. (2021). "Mineralogical characterization and reactivity test of common clays suitable as supplementary cementitious material." *Applied Clay Science* 202: 105990.

Charakterisierung von Tonen



Thermisches Verhalten

- Thermogravimetrie (TG): Analyse des Massenverlustes bei konstanter Aufheizrate
- Differenz-Thermoanalyse (DTA): Vergleich der Temperatur der Probe mit einer Referenz → Rückschluss auf Energieumsatz (endo- und exotherm)



<https://www.unibw.de/werkstoffe/labor/chemie-und-mineralogie>

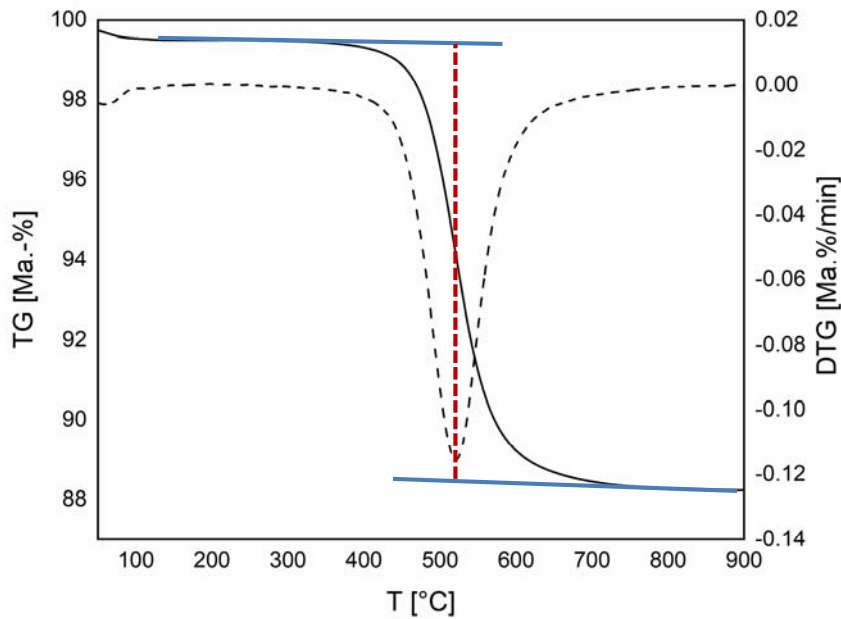
Simultanthermoanalyse (STA)

Scrivener, K., et al., Impacting factors and properties of limestone calcined clay cements (LC3). *Green Materials*, 2019. 7(1): p. 3-14.

Dehydroxylierung von Tonmineralen



Beispiel Kaolinit



Masseverlust von
ca. 11%

→ Wie hoch ist der
Kaolinitgehalt?

Dehydroxylierung von Tonmineralen

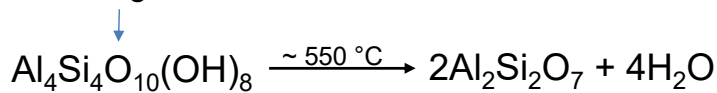


Beispiel Kaolinit

Masseverlust von ca. 11%

→ Wie hoch ist der Kaolinitgehalt?

516,32 g/mol



M (Al₂O₃) = 101,96 g/mol

M (SiO₂) = 60,08 g/mol

M (H₂O) = 18,02 g/mol

444,24 g/mol

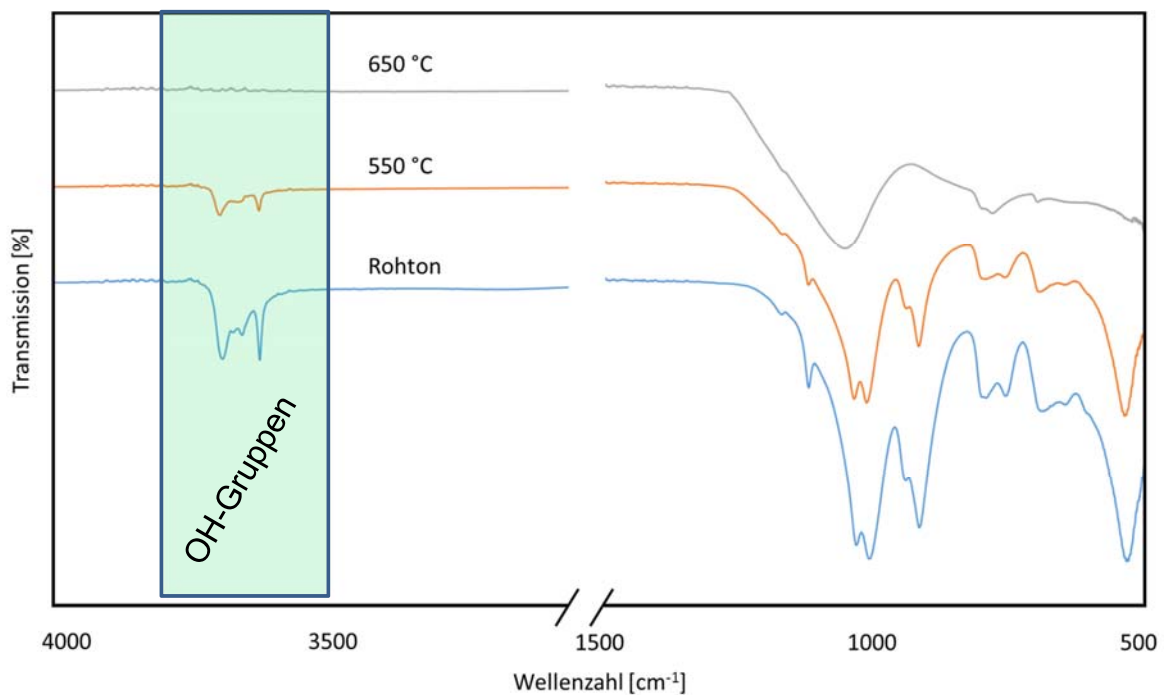
72,08 g/mol

Kaolinit besitzt ca. 14 Ma.-% kristallin gebundenes Wasser

→ 11% Masseverlust entsprechen ca. 79 % Kaolinit

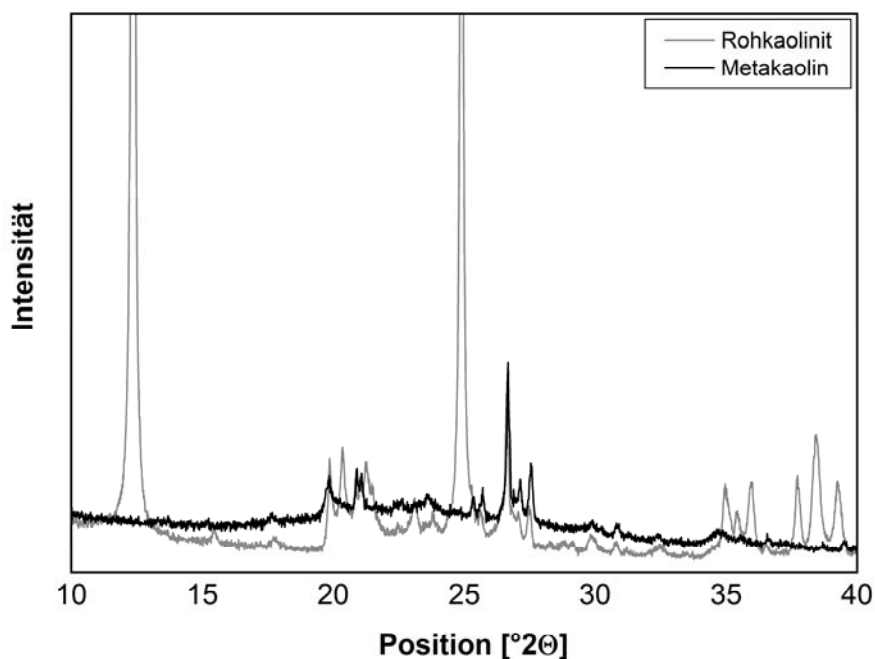
Dehydroxylierung von Tonmineralen

Überprüfung mittels FTIR

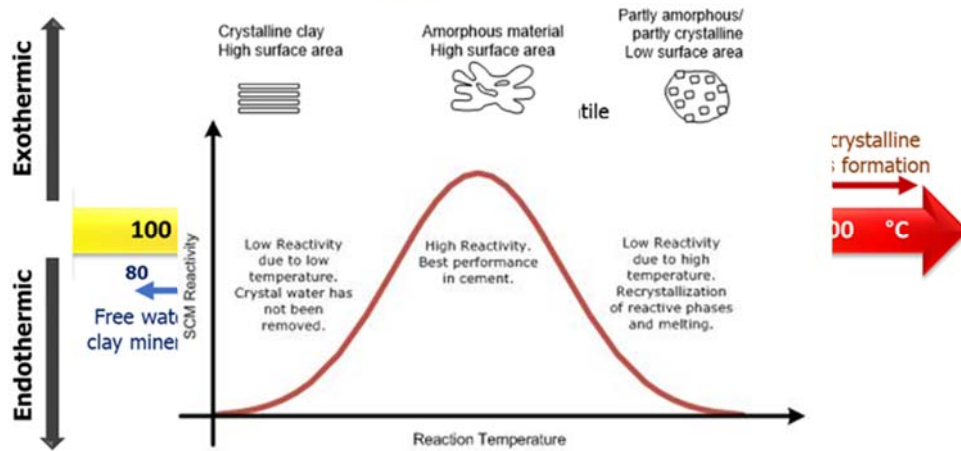


Dehydroxylierung von Tonmineralen

Überprüfung mittels XRD



- Kristallstruktur bricht zusammen
- Reflexe verschwinden
- Amorpher „Buckel“ nimmt zu
- Andere kristalline Bestandteile werden angereichert



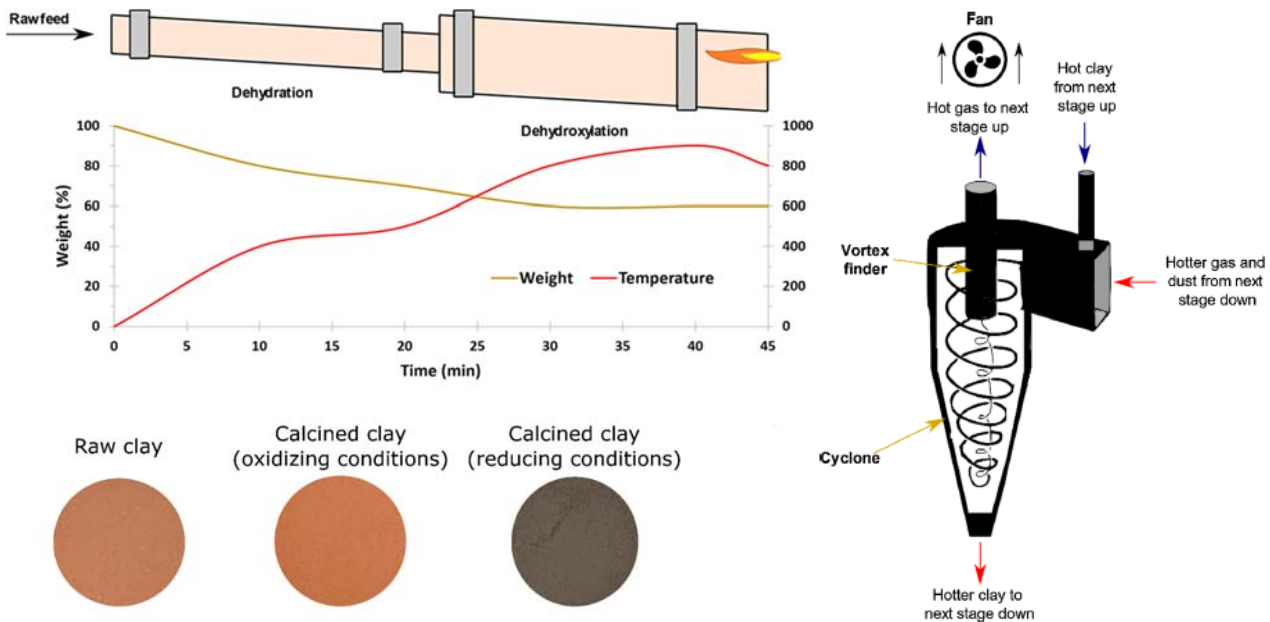
Quelle: Hanein et al., Clay Calcination Technology: State-of-the-Art Review by the RILEM TC 282-CCL, submitted to Materials & Structures

Thermische Aktivierung von Tonen Drehrohrofen vs. Flash-Calciniierung



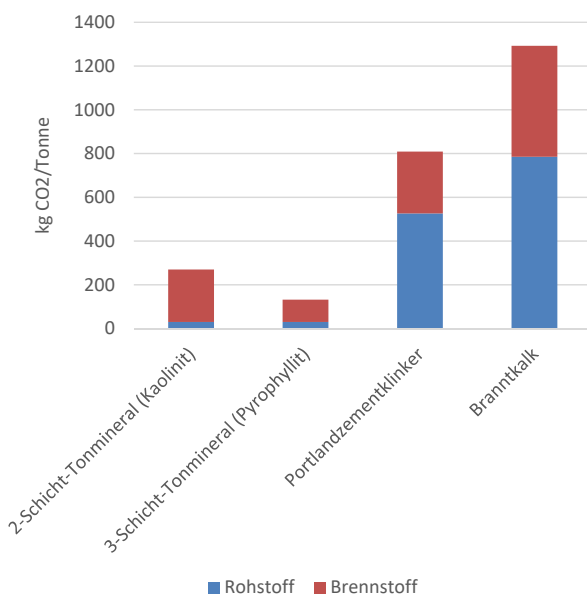
<https://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/de/produkte-und-services/home/press/activated-clay>

Thermische Aktivierung von Tonen Drehrohrofen vs. Flash-Calciniierung



Quelle: Hanein et al., Clay Calcination Technology: State-of-the-Art Review by the RILEM TC 282-CCL, Materials & Structures

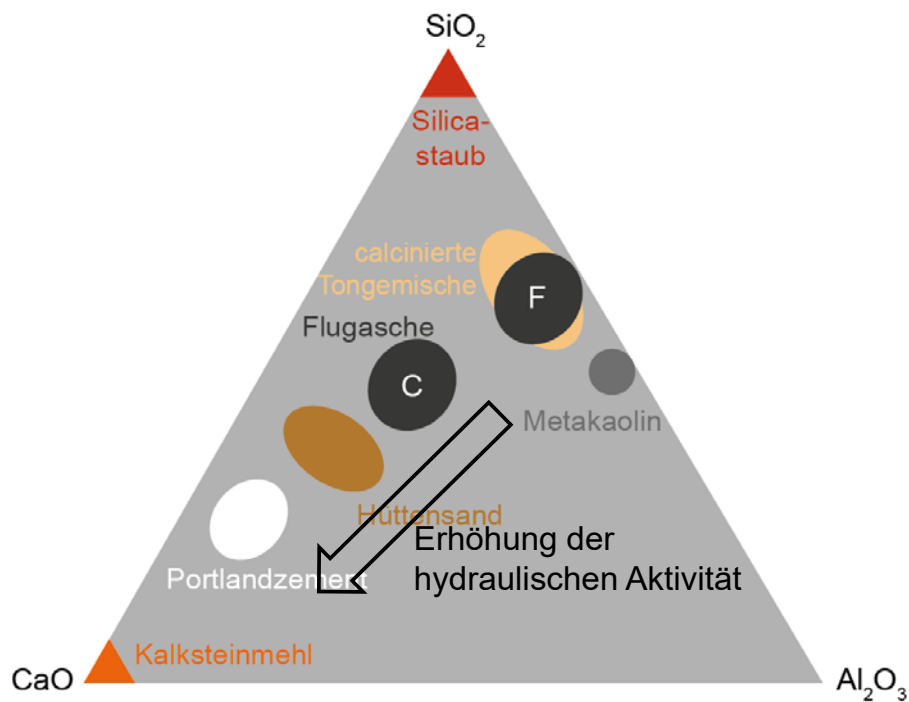
Calcinierte Tone – CO₂-Emissionen



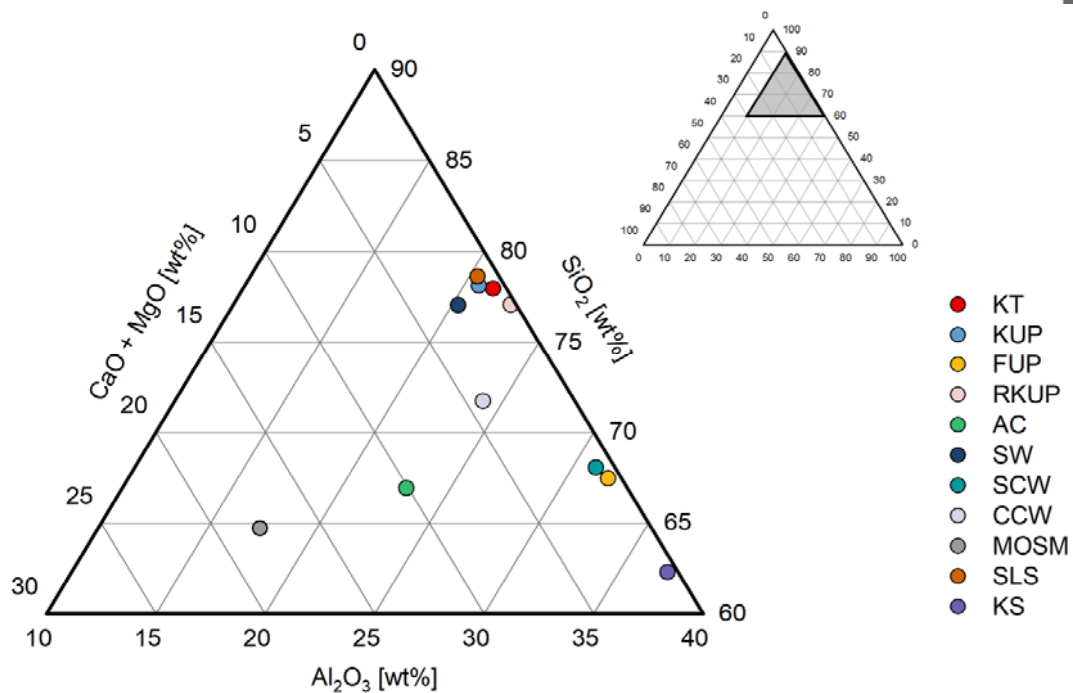
- Gewöhnliche Tone liegen eher im unteren Bereich, da sie auch inerte Komponenten beinhalten (Quarz, Feldspat, ...)
- Kalkreiche Tone (Mergel) können deutlich schlechtere CO₂ Bilanz aufweisen

Daten aus: Hanein et al., Clay Calcination Technology: State-of-the-Art Review by the RILEM TC 282-CCL, Materials & Structures

Calcinierte Tone im Dreistoffdiagramm



Calcinierte Tone im Dreistoffdiagramm



Quelle: Maier, M., et al. (2020). An approach for the evaluation of local raw material potential for calcined clay as SCM, based on geological and mineralogical data: Examples from German clay deposits. Calcined Clays for Sustainable Concrete - Proceedings of the 3rd International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete. S. Bishnoi. Singapore, Springer. RILEM Bookseries Vol. 25: 37-47.

Reaktivität von calcinierten Tonen

Wiederholung: Reaktionsmechanismen



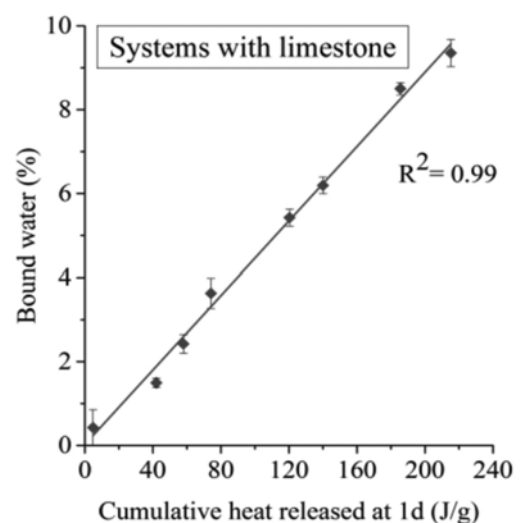
Bezeichnung	Chem. Reaktion	Wirkung	Zusatzstoffart
inert	Keine oder höchstens Oberflächenreaktion	Füllereffekt, verbessert Verarbeitbarkeit, geringere Festigkeit	Kalksteinmehl (auch Fasern und Pigmente)
puzzolanisch	Reaktion mit CH und Wasser unter Bildung von Hydratphasen	Verminderte Porosität und Frühfestigkeit, erhöhte Endfestigkeit und Dauerhaftigkeit, senkt Hydratationswärme	Steinkohlenflugaschen, Silicastaub, natürliche Puzzolane, calcinierte Tone bzw. Tonschiefer
Latent-hydraulisch	In Gegenwart von Anregern (Alkalien, Kalk, Sulfat) und Wasser unter Bildung von Hydratphasen	Verminderte Porosität und Frühfestigkeit, erhöht Endfestigkeit und Dauerhaftigkeit, senkt Hydratationswärme	Hüttensand
hydraulisch	Reaktion mit Wasser unter Bildung von Hydratphasen	Verbessert Verarbeitbarkeit, Füllereffekt, vermindert Porosität	Hydraulische Kalke, Portlandzement

Reaktivität von calcinierten Tonen

R³-Test



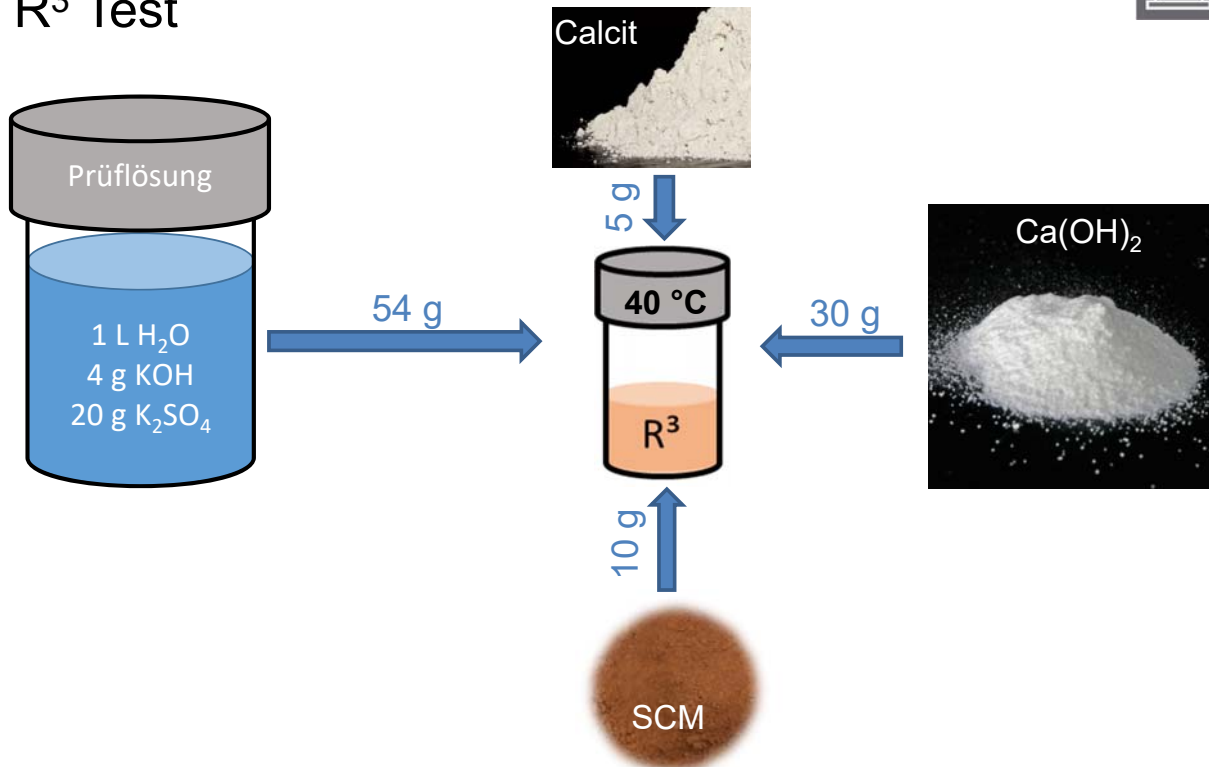
- Reaktivität von SCM mit Portlandit und Calcit in Alkali-Sulfat Lösung (+ Calcit)
- Hydratation bei 40 °C
- Bestimmung der Hydratationswärme mittels Kalorimetrie oder des gebundenen Wassers mittels Ofentest oder TGA



Reaktivität von calcinierten Tonen



R³ Test



Reaktivität von calcinierten Tonen



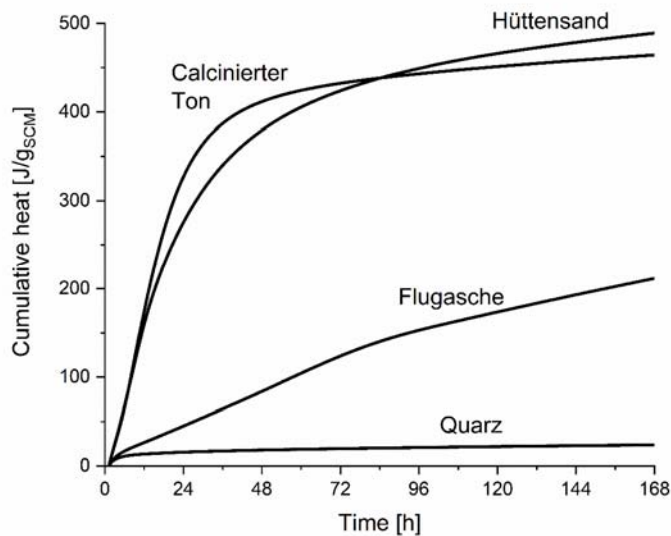
R³ Test



Materialien werden vortemperiert auf 40 °C, angerührt und in Messampulle überführt



Messung im Wärmeflusskalorimeter über 7 Tage bei 40 °C



Vergleich der chemischen Reaktivität von puzzolanischen sowie von latent hydraulischen SCMs!

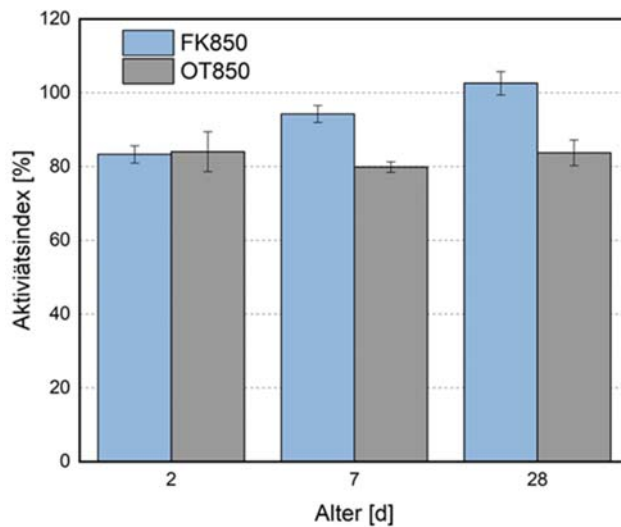
RILEM TC 267-TRM "Tests for Reactivity of Supplementary Cementitious Materials"



- Auswahl eines Referenzzementes
- Mörtelprüfung nach DIN EN 196-1
- Substitution des Zementes entsprechend der festgelegten Substitutionsrate (z.B. 20 Ma.-%)
- Angabe des Verhältnisses aus den Druckfestigkeiten der substituierten Probe und der Referenz
- Angabe des Prüfalters (i.d.R. 28 Tage), des Prüfzementes und der Substitutionsrate



Aktivitätsindex



Vergleich der Festigkeitsentwicklung unterschiedlich reaktiver calcinierter Tone.

Substitutionsrate: 20 Ma.-%
CEM I 42,5 N

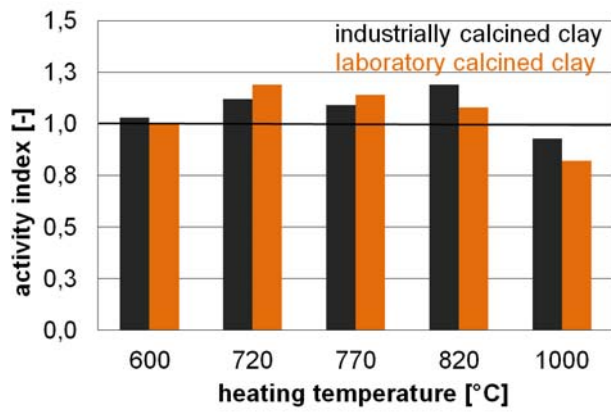
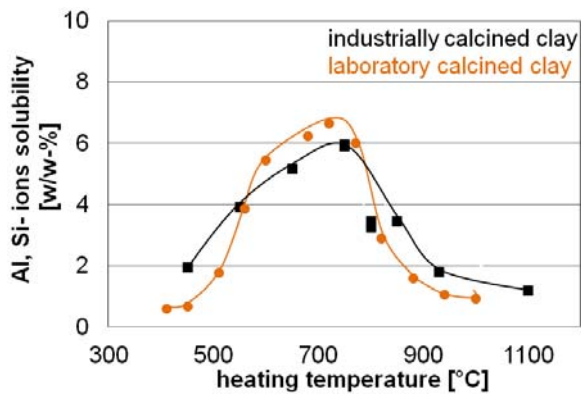


Ionenlöslichkeit

- Die puzzolane Reaktivität calcinierter Tone hängt im Wesentlichen von der Freisetzung von Aluminium und Siliziumionen ab
- Die Löslichkeiten lassen sich ermitteln durch Elution in alkalischer Lösung über definierten Zeitraum (z.B. NaOH)
- Die Ionenkonzentrationen lassen sich mittels ICP bestimmen und können als Maß für die Reaktivität verwendet werden

Reaktivität von calcinierten Tonen

Beispiel Amaltheenton

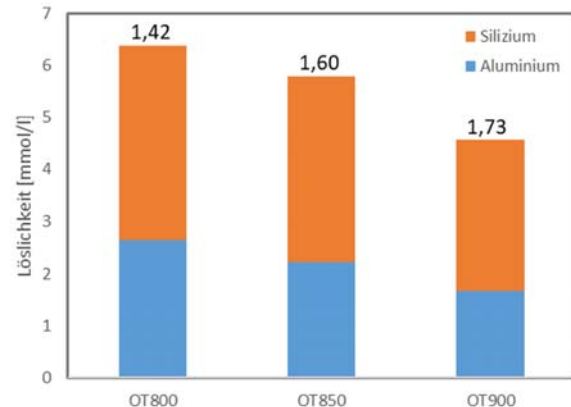
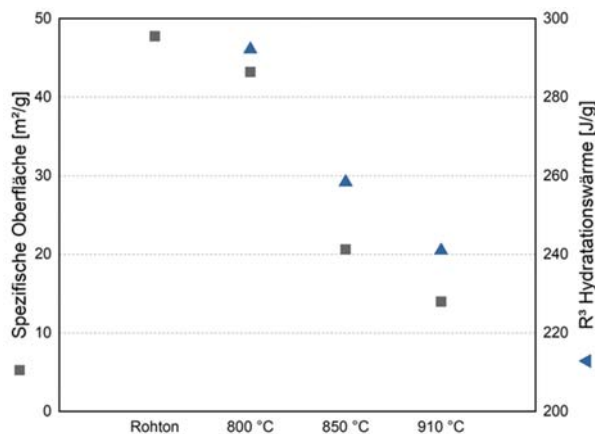


Beuntner, N. and Thienel, K.-C., Properties of Calcined Lias Delta Clay - Technological Effects, Physical Characteristics and Reactivity in Cement, in 1st International Conference Calcined Clays for Sustainable Concrete, Scrivener, K. and Favier, A., Editors. 2015, Springer Netherlands: Lausanne. p. 43-50.

Reaktivität in Abhängigkeit der Brenntemperatur



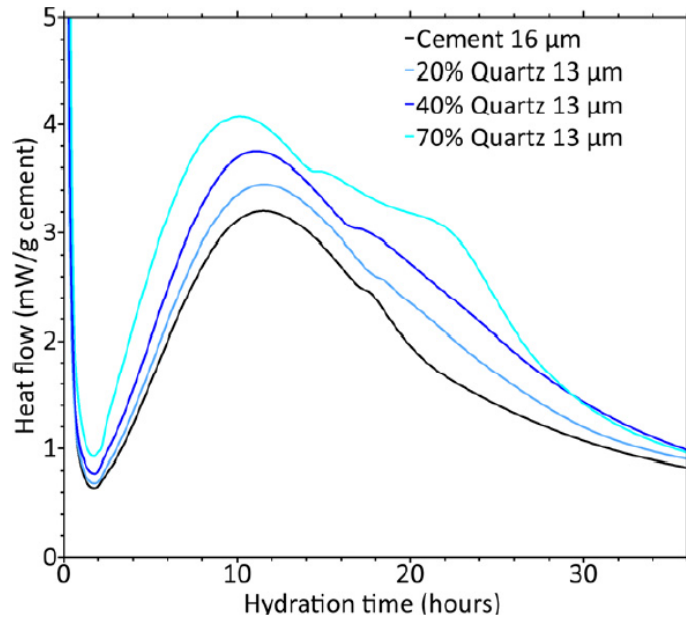
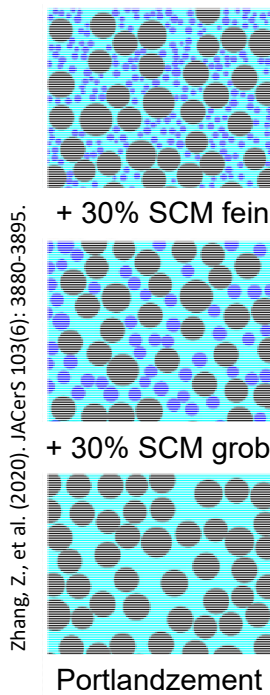
Beispiel: Opalinuston aus Flash-Calciniierung



→ Festlegung der optimalen Brenntemperatur muss individuell für jeden Ton erfolgen



Füllereffekt

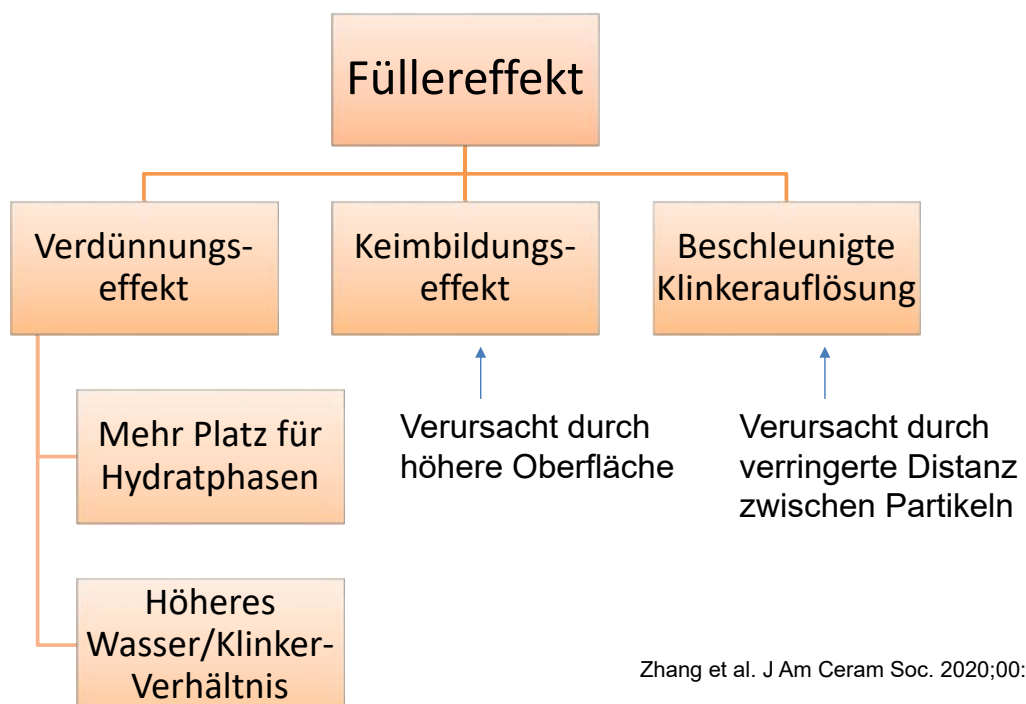


Berodier, E. and K. Scrivener (2014). JACerS 97(12): 3764-3773.

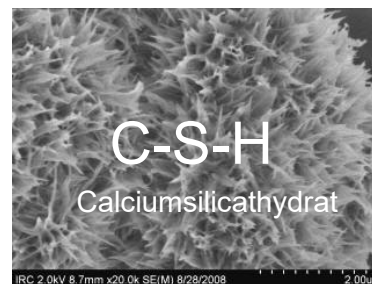
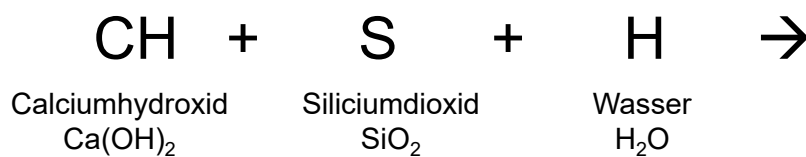
Füllereffekt



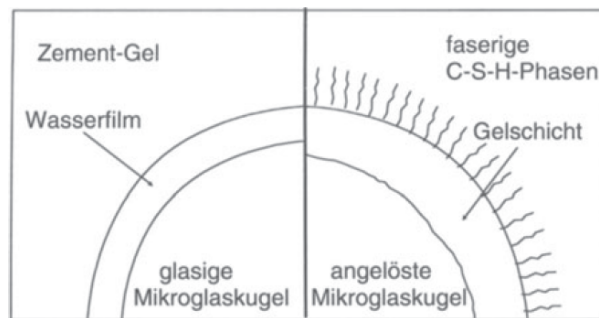
Wirkmechanismen



Zhang et al. J Am Ceram Soc. 2020;00:1-16



Schematische puzzolane Reaktion eines Flugasche-partikels im Zement



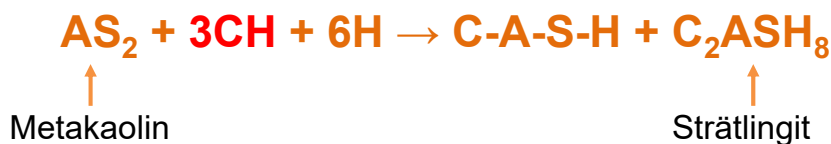
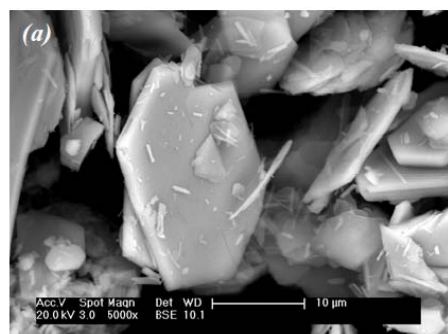
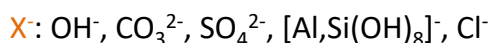
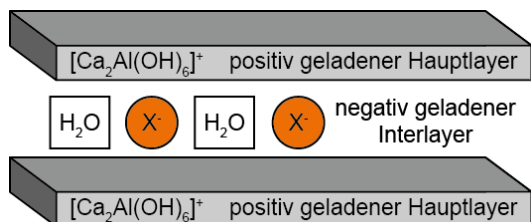
Quelle: Stark, J. and B. Wicht (2000). Zement und Kalk: Der Baustoff als Werkstoff. Weimar, Birkhäuser Verlag.

Reaktionsmechanismen

Rolle des Aluminiums



- Al in C-S-H-Phasen → C-A-S-H
- AFm-Phasen

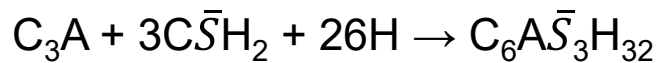


Aluminatische Reaktion

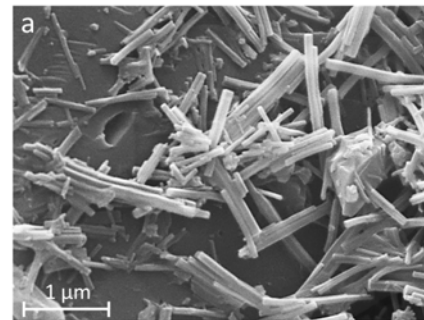
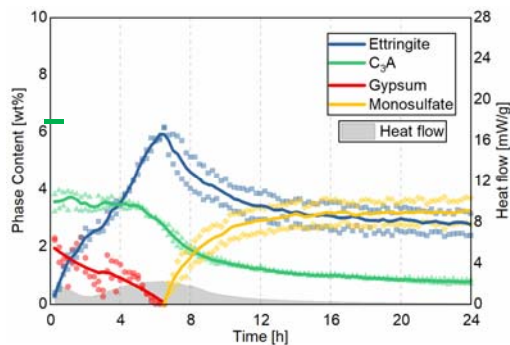
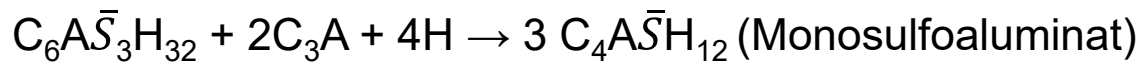


Aluminatische Reaktion in Portlandzement:

Bildung von Ettringit:



Nach Sulfatträgerauflösung:

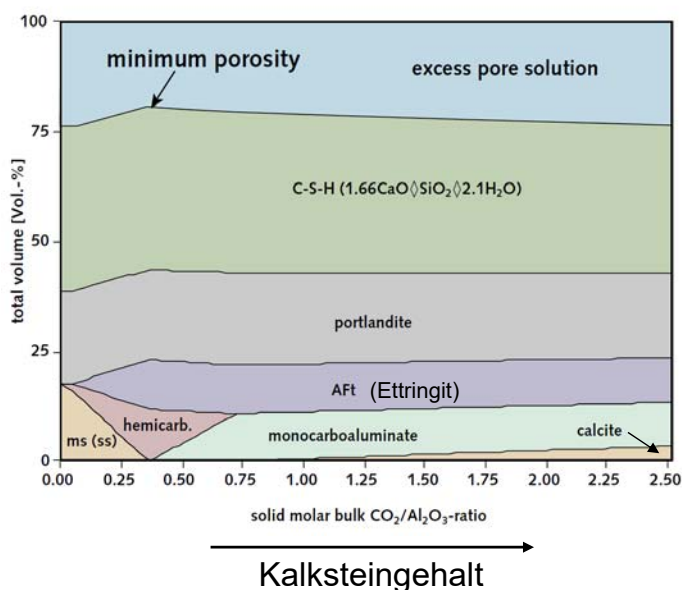


Maier, M., et al. (2021), J Am Ceram Soc. 104(7): 3619-3631.

Einfluss von Kalkstein auf die Hydratation

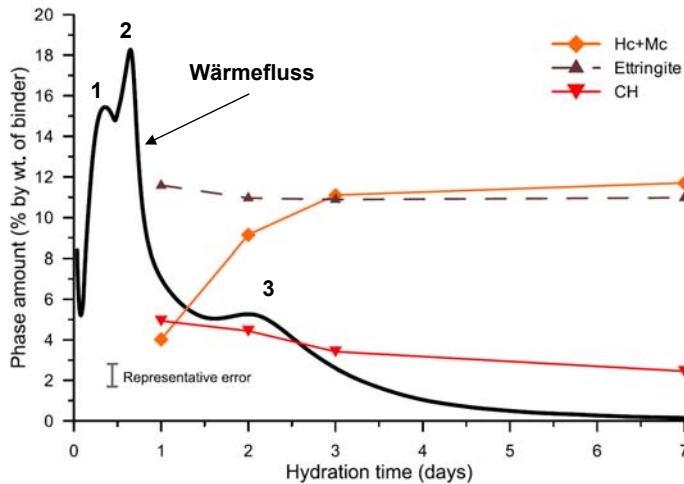
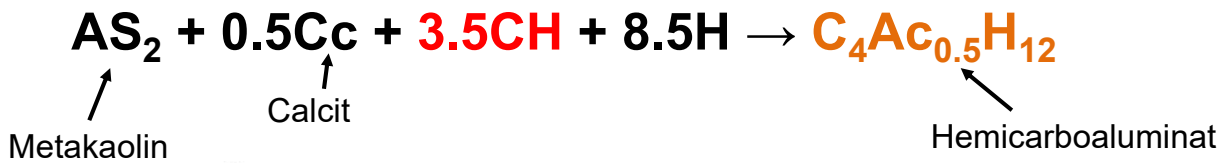


→ Stabilisierung von Ettringit & Verringerung der Porosität



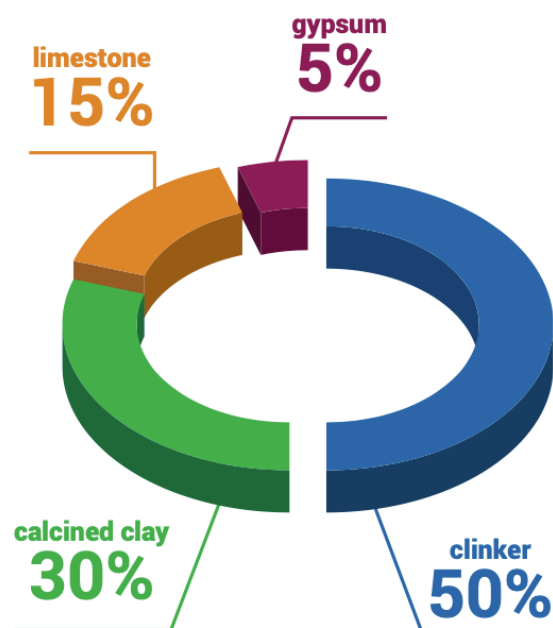
Matschei, T. and F. P. Glasser (2006), ZKG International 59(12): 78-86.

Der Synergieeffekt zwischen Kalkstein und calciniertem Ton



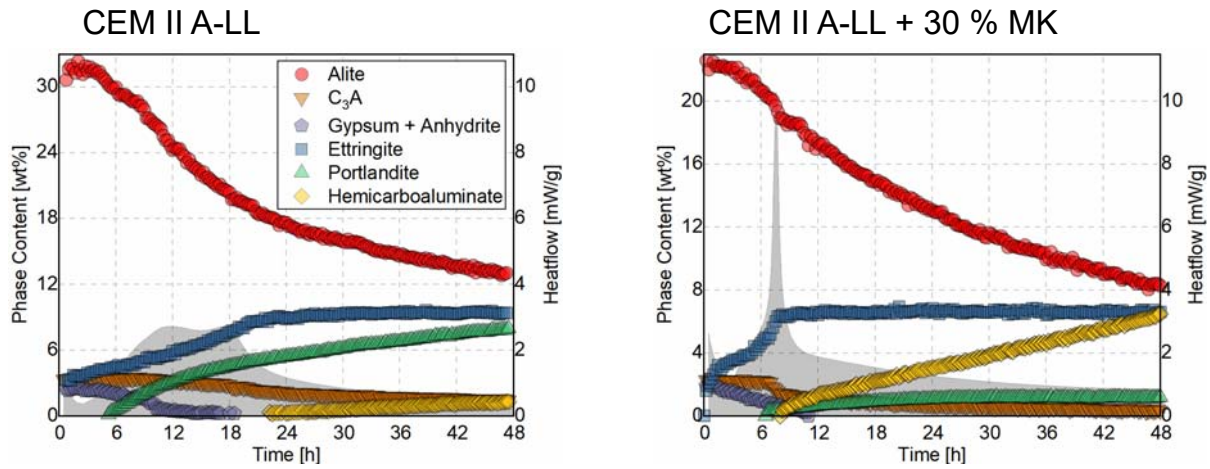
Zunino, F. and K. Scrivener (2021), CCR 140: 106307.

LC³ (Limestone Calcined Clay Cement)

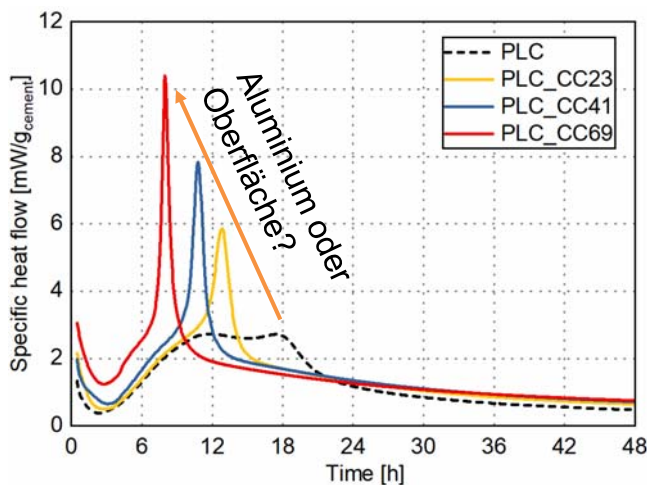


<https://lc3.ch>

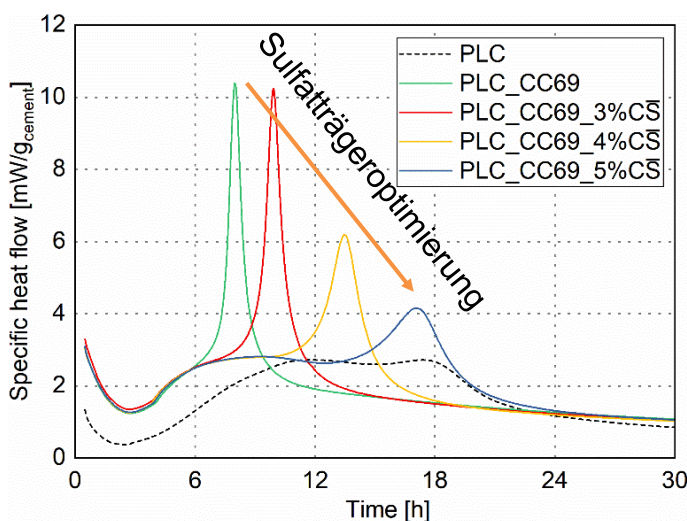
Frühe Hydratation in CEM II A-LL mit und ohne calcinierten Ton



Sulfatanspruch calcinierter Tone

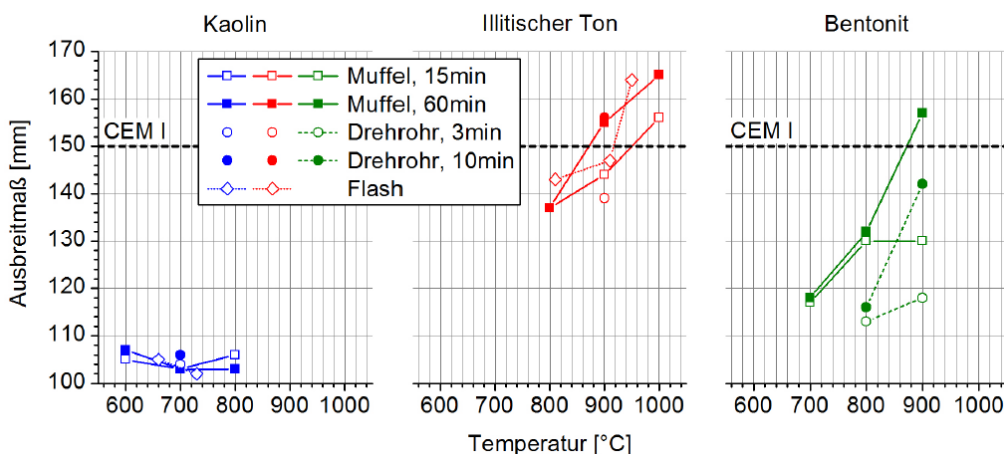


- Zemente mit calcinierten Tönen haben i.d.R. erhöhten Sulfatanspruch
- Zurückzuführen auf mehr Adsorption von Sulfationen während der frühen Hydratation



- I.d.R. reicht eine Nachdosierung von 1-2 % Gips
- Manche Tone besitzen bereits lagerstättenbedingt Sulfat
- Sulfatträgeroptimierung sollte werksseitig stattfinden (z.B. mittels Kalorimetrie)

Frischbetoneigenschaften Ausbreitmaß



Bestimmt am Mörtel bei einer Substitution von 30% des Zements

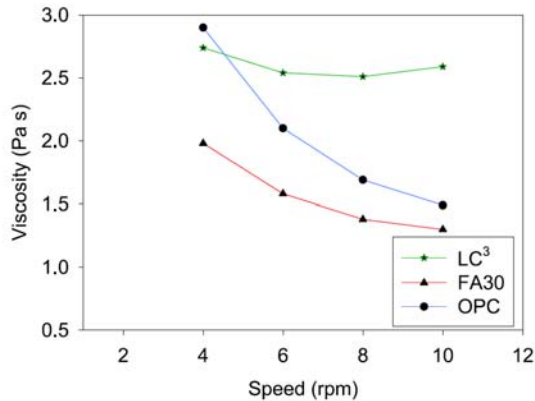
→ Je nach mineralogischer Zusammensetzung unterschiedlicher Einfluss auf die Verarbeitbarkeit (wird i.d.R. schlechter)

Trümer, A. (2020). Calcinierter Tone als Pozzolane der Zukunft - Von den Rohstoffen bis zur Wirkung im Beton. Fakultät Bauingenieurwesen. Weimar, Bauhaus-Universität Weimar. Dr.-Ing.: XXI, 200.



Rheologie

- Calcinierte Tone weisen höheren Wasseranspruch auf
- Veränderte rheologische Eigenschaften
→ Erhöhte Viskosität
- Höherer Fließmittelanspruch
- Entwicklung passender Fließmittel erforderlich



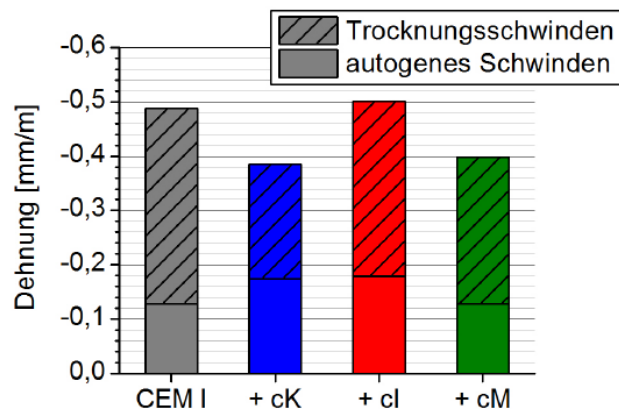
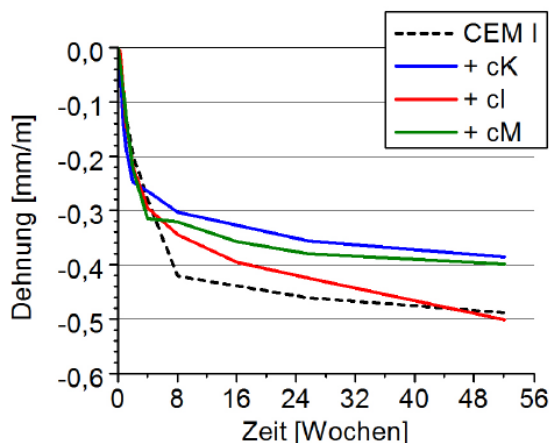
Nair, N., et al. (2020). "A study on fresh properties of limestone calcined clay blended cementitious systems." *Construction and Building Materials* 254: 119326.

Festbetoneigenschaften



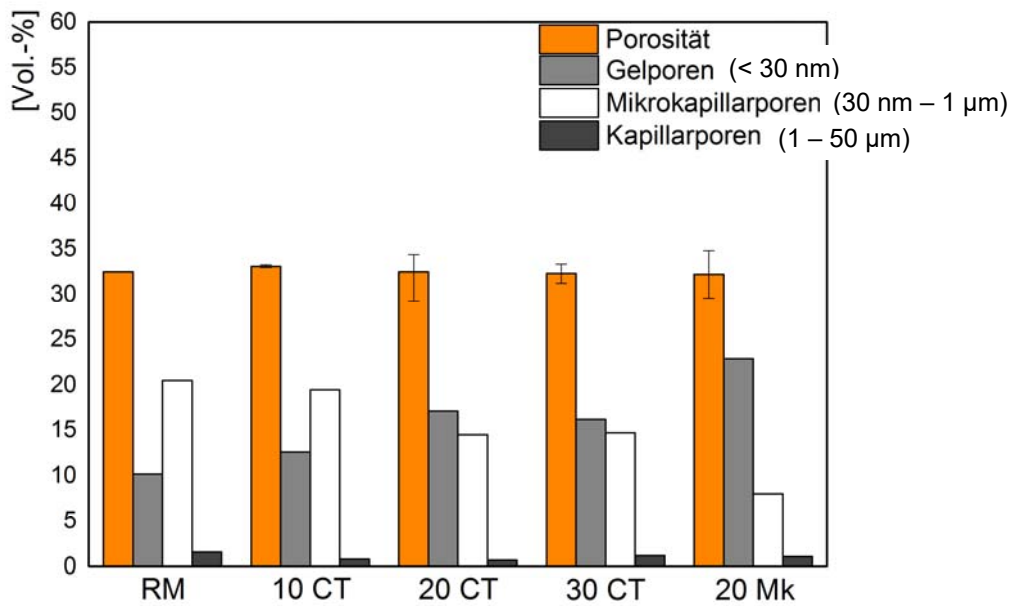
Schwinden

- Gesamtschwindung nimmt bei Einsatz von calcinierten Tonen ab
- Autogenes Schwinden nimmt tendenziell zu



Trümer, A. (2020). Calcinierte Tone als Puzzolane der Zukunft - Von den Rohstoffen bis zur Wirkung im Beton. Fakultät Bauingenieurwesen. Weimar, Bauhaus-Universität Weimar. Dr.-Ing.: XXI, 200.

Einfluss calcinierter Tone auf die Mikrostruktur



Porositätskennwerte am Zementstein nach 90 Tagen Hydratation

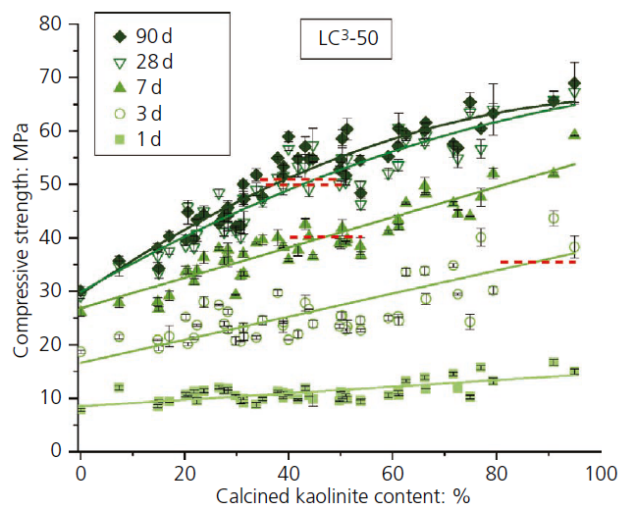
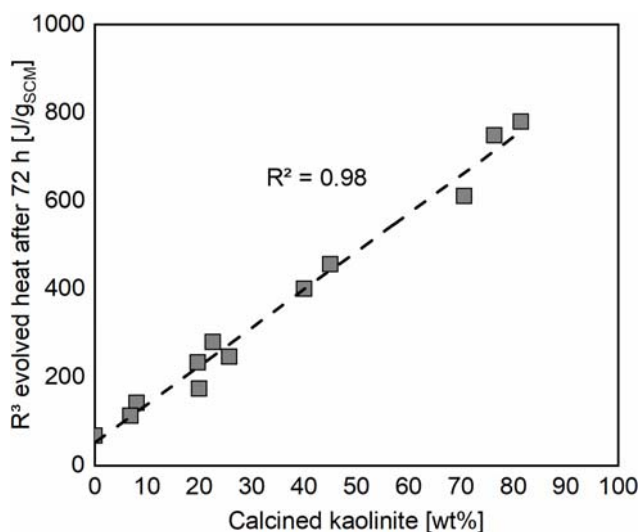
Beuntner, N. (2017)

Festbetoneigenschaften



	Flugasche		Schlacke	Silicastaub	Natürliche Pozzolane		
	Klasse F	Klasse C			calc. Schiefer	calc. Tongemisch	Metakaolin
Frühfestigkeit	↓	↔	↓	↑	↓	↓	↑
Festigkeit	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Schwinden	↔	↔	↔	↔	↔	↓	↓
Durchlässigkeit	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Korrosionswiderstand	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
AKR-Reaktivität	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Sulfatwiderstand	↑	↓	↑	↑	↑	↑	↑
Frost – Tausalzwiderstand	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔

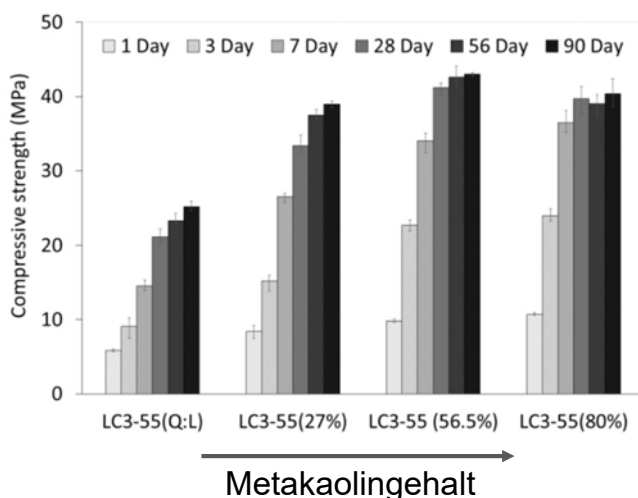
Einfluss des Kaolinitgehaltes auf die Reaktivität/Festigkeit



Maier, M., et al. (2021). "Mineralogical characterization and reactivity test of common clays suitable as supplementary cementitious material." Applied Clay Science 202: 105990.

Scrivener, K., et al. (2019). "Impacting factors and properties of limestone calcined clay cements (LC³)." Green Materials 7(1): 3-14.

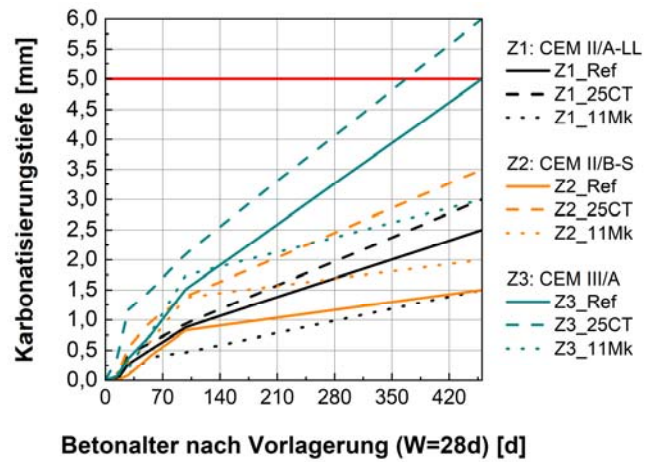
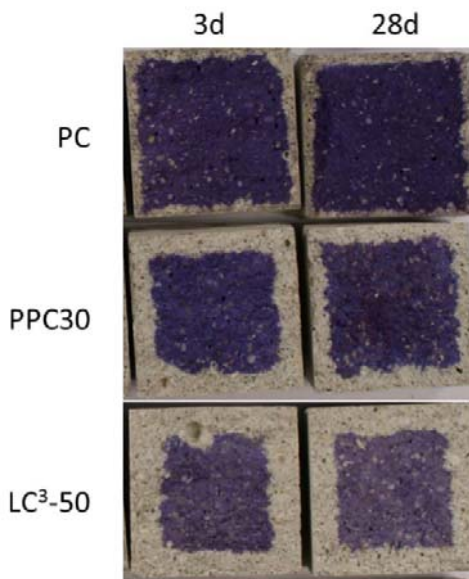
Einfluss des Kaolinitgehaltes auf die Festigkeit



- Bei Metakaolingegehalt von über 60 % kein weiterer Festigkeitsanstieg
→ Gründe?

Krishnan, S., et al. (2020), RILEM Bookseries, vol 25. Springer, Singapore

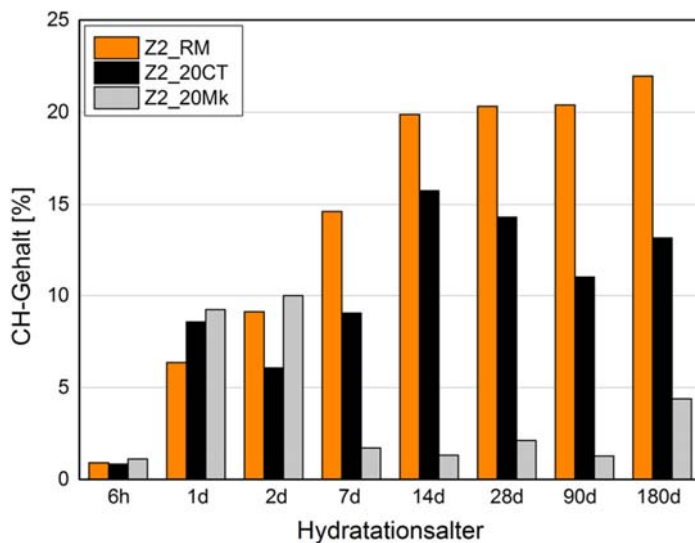
Dauerhaftigkeit Karbonatisierung



Scrivener, K., et al. (2018). "Calcined clay limestone cements (LC3)." Cement and Concrete Research 114: 49-56.

Beuntner, N. and R. Sposito (2020). CO₂-Reduzierung durch calcinierte Tone - eine betontechnologische Herausforderung? 64. BetonTage. H.-J. Walther. Neu-Ulm, Bauverlag: 21.

Dauerhaftigkeit Calciumhydroxidverbrauch

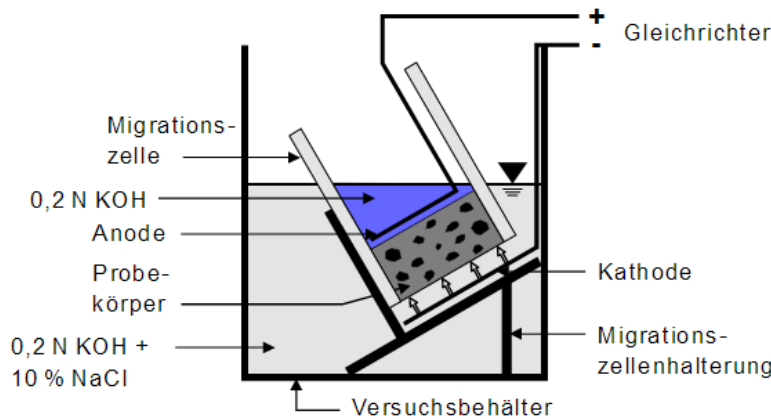


Höherer Metakaolingehalt sorgt zwar für eine feinere Porenstruktur, verbraucht aber mehr Portlandit!
→ Einfluss auf Carbonatisierung?

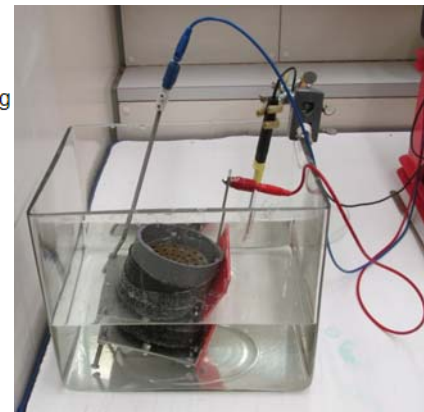
Beuntner, 2017

Dauerhaftigkeit

Chlorideindringwiderstand



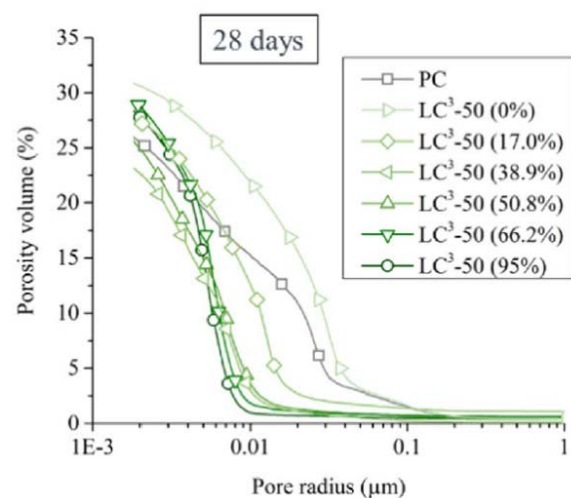
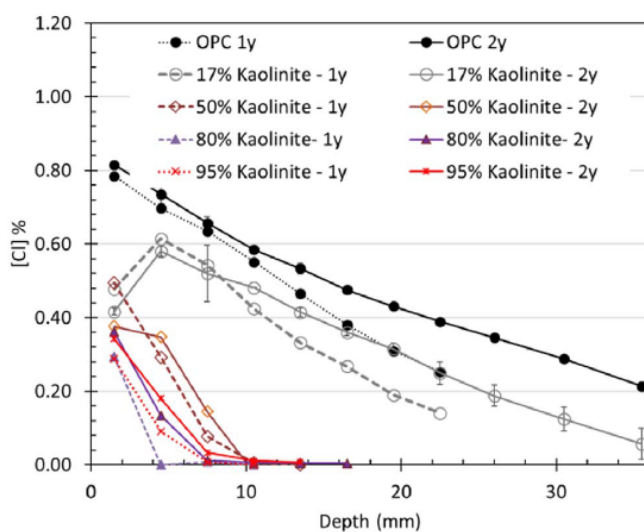
Prinzipskizze des Migrationsapparates



Quelle: BAW-Merkblatt:
Chlorideindringwiderstand von Beton
(MCL), Ausgabe 2012.

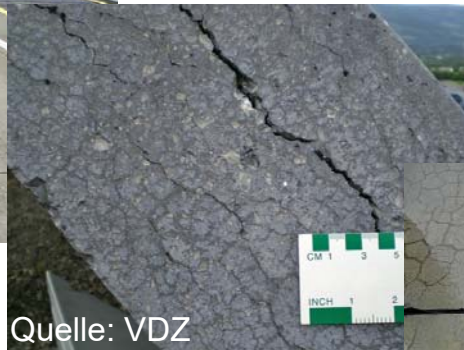
Dauerhaftigkeit

Chloridwiderstand



- Verfeinerung der Porenradien sorgt für höheren Widerstand gegen Chloridmigration
- Höhere Einbindung von Chloridionen in Friedel'schem Salz?

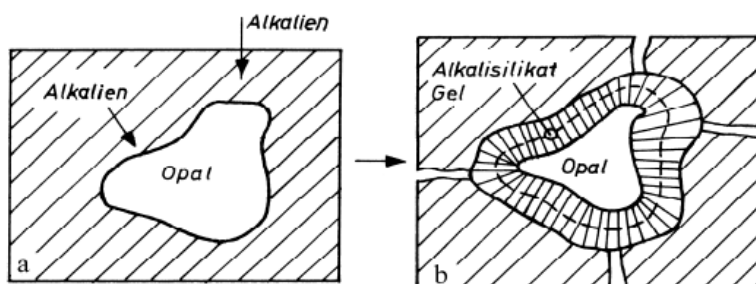
Scrivener, K., et al. (2018). "Calcined clay limestone cements (LC3)." Cement and Concrete Research 114: 49-56.



Quelle: VDZ



Quelle: Uni Weimar



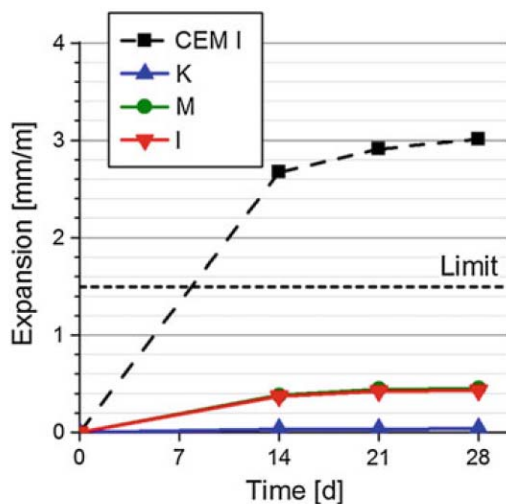
Reaktive Kieselsäure in:
Opal, opalhaltiger
Hornstein, Rhyolit, Porphyry,
dichter Flint, Hornstein und
mikrokristalline
Kieselgesteine

Alkaliempfindliche Kieselsäure der Gesteinskörnung
reagiert mit **Alkali- und Hydroxid-Ionen** der Porenlösung
zu **Alkalikieselsäuregel**

+ Wasser

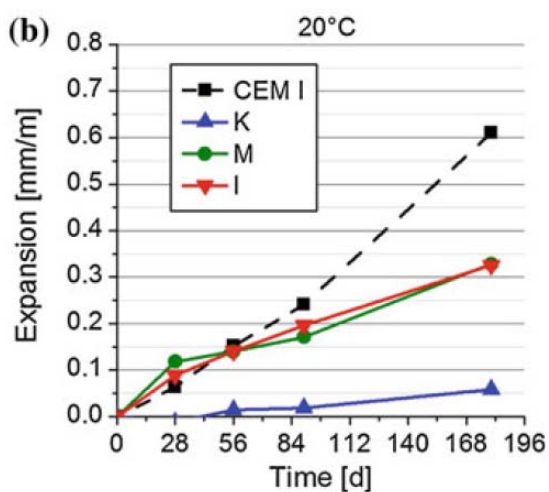
⇒ Ausdehnung

⇒ Rissbildung



- Calcinierte Tone verringern AKR-Risiko
 - Feinere Porengrößenverteilung
 - Geringere Alkalinität in Porenlösung
 - Möglicherweise Adsorption von Alkalien auf C-S-H bzw. calcinierten Tonen

Trümer, A. and H.-M. Ludwig (2015). Sulphate and ASR Resistance of Concrete Made with Calcined Clay Blended Cements. 1st International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete. K. Scrivener and A. Favier. Lausanne, RILEM. 1: 3-10.



- Calcinierte Tone verbessern Sulfatwiderstand
 - Dichteres Gefüge
 - Weniger Zementklinker (C_3A)
 - Verbrauch von Portlandit → Calcium für sekundäre Gips- und Ettringitbildung fehlt!