

# Einfluss der beschleunigten Carbonatisierung mit überkritischem CO<sub>2</sub> auf die Eigenschaften von Zementstein

Wissenschaftlicher Kurzbericht Nr. 24 (2011)

Dr.-Ing. Liudvikas Urbonas, Univ.-Prof. Dr.-Ing. Detlef Heinz

Arbeitsgruppe 1: Bindemittel und Zusatzstoffe

Förderer: VDZ, Verein Deutscher Zementwerke

## 1 Einleitung

Durch die Carbonatisierung von zement- bzw. kalkgebundenen Baustoffen kann CO<sub>2</sub> chemisch gebunden werden und damit auch ein Beitrag zur Verbesserung der CO<sub>2</sub>-Bilanz von Zementproduktion und -anwendung geleistet werden. In Zukunft ist es vorgesehen, zur Schonung der Umwelt bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen in Kraftwerken das dabei entstehende Kohlendioxid abzutrennen und unterirdisch zu speichern oder anderweitig zu nutzen. Bei der Verwendung des Oxyfuel-Prozesses entsteht während der Verbrennung nahezu reines CO<sub>2</sub>, das für andere technische Prozesse, z.B. die gezielte Vorbehandlung von Baustoffen, eingesetzt werden kann.

Ziel der hier vorgestellten Arbeiten war es, den Einfluss der Zementsteinfeuchte, des w/z-Werts und der scCO<sub>2</sub>-Behandlungsdauer auf die Struktur- und Phasenveränderungen und die Festigkeiten des Zementsteines bei Verwendung eines handelsüblichen Portlandzements zu ermitteln. Es sollte damit eine erste Basis für Nutzenanwendungen der scCO<sub>2</sub>-Behandlung gelegt werden.

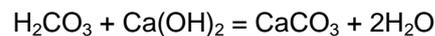
## 2 Untersuchungen

Die Herstellung von Zementpasten mit w/z Werten von 0,4 und 0,6 erfolgte im Mörtelmischer nach DIN EN 196-3. Aus den Zementpasten wurden Würfel mit den Abmessungen 4x4x4 cm<sup>3</sup> hergestellt und nach 1d Lagerung bei 20 °C / > 95 % r.F. und anschließender Trocknung bei 40 °C weiter bei 20°C und unterschiedlichen relativen Luftfeuchten von 3, 35, und 65 % bis 14 d gelagert. Die Zementsteinproben wurden im überkritischen CO<sub>2</sub> bei 50 °C und 200 bar innerhalb 4 und 16 Stunden behandelt. Die Proben wurden vor und nach der Behandlung auf ihre Carbonatisierungstiefen, Rohdichten, Festigkeiten und die mineralogische Zusammensetzung hin untersucht.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

Die Untersuchungsergebnisse haben gezeigt, dass die Carbonatisierung des Zementsteines mit überkritischem Kohlenstoffdioxid (scCO<sub>2</sub>) ein schneller Prozess ist, bei dem das Zementsteingefüge komplett umgebaut wird. Niedrige Viskosität, gute Benetzungseigenschaften und ein hoher Diffusionskoeffizient begünstigen die Transportvorgänge des scCO<sub>2</sub> im Zementstein. Die Löslichkeit des scCO<sub>2</sub> in Wasser bei 200 bar Druck und 50 °C Temperatur ist mit 0,021 mol/mol um ca. 30 mal höher als unter Normalbedingungen. Durch die Lösung des scCO<sub>2</sub> im Porenwasser des Zementsteins bildet sich unter diesen Bedingungen eine relativ starke Kohlensäure mit einem pH-Wert von etwa 3.

Die Säure reagiert zunächst mit Portlandit unter Bildung von Calciumcarbonat. Dabei entsteht Wasser, was zur Bildung von zusätzlicher Kohlensäure im Zementstein führt:



Durch die Bildung von Calcit erhöht sich das auf Portlandit bezogene Feststoffvolumen um ca. 13 %, was eine Abnahme der Porosität verursacht. Nach der Reaktion mit Portlandit reagieren auch CSH-Phasen mit der Kohlensäure. Dabei entsteht das Calciumcarbonat in allen drei Modifikationen (Abbildung 1) und ein hochvernetztes Kieselgel:

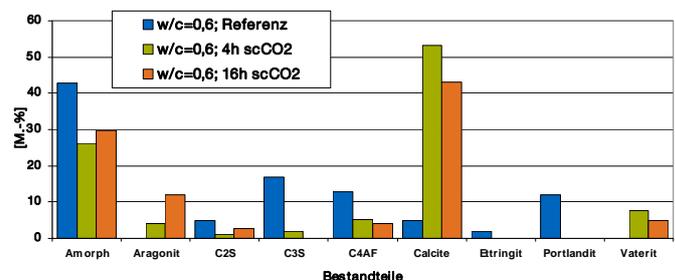
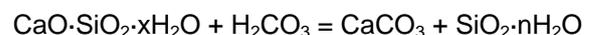
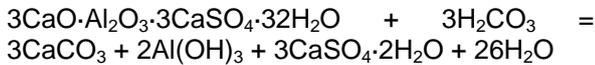


Abbildung 1: Veränderung der mineralogischen Zusammensetzung von Zementsteinproben mit einem w/z-Wert von 0,6, Vorlagerung bei 65 % r.F.

Während der Carbonatisierung des Ettringits in der CO<sub>2</sub>-haltigen Atmosphäre sollten neben Calciumcarbonat auch Gips und Aluminiumhydroxid entstehen:



Nach der scCO<sub>2</sub>-Carbonatisierung wurden jedoch mittels Röntgenbeugung weder kristalline sulfathaltige noch Al-haltige Hydratphasen identifiziert.

Während der scCO<sub>2</sub>-Behandlung reagieren auch unhydratisierte Klinkerphasen. Besonders stark werden Calciumsilikate abgebaut. Dabei werden Ca<sup>2+</sup>-Ionen in Kohlensäure gelöst und in den Porenraum des Zementsteins transportiert. Anstelle des C<sub>3</sub>S bleibt Ca-armes, hoch polymerisiertes Silikagel zurück (Abbildung 2):

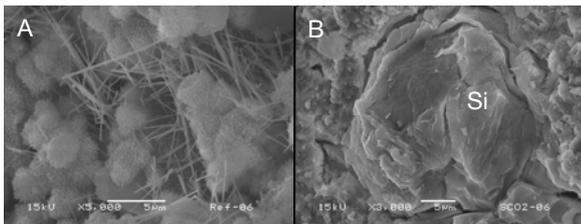
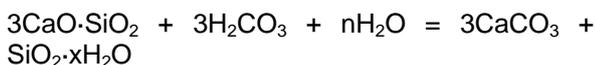


Abbildung 2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen der Referenzprobe (A) und der Probe nach 4 h scCO<sub>2</sub>-Behandlung (B). Zementsteine mit einem w/z-Wert von 0,6, Vorlagerung bei 65 % r.F.; Si: Silikagel

Die beschriebenen Prozesse führen zu einer deutlichen Steigerung der Festigkeiten während der Carbonatisierung im überkritischen CO<sub>2</sub> (Abbildung 3).

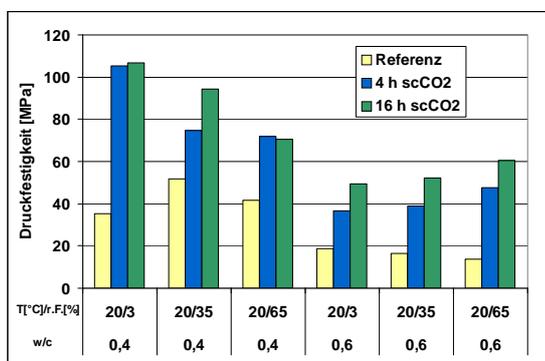


Abbildung 3: Druckfestigkeiten der durch scCO<sub>2</sub>-Behandlung carbonatisierten Proben in Abhängigkeit von w/z-Wert und Vorlagerungsfeuchte im Vergleich zu nicht-carbonatisierten Referenzproben

Die Restfeuchte des Zementsteins, je nach Gesamtvolumen und Größenverteilung der vorhandenen Porosität, beeinflusst die Eindringungs- und Carbonatisierungsprozesse unterschiedlich. Bei den Zementsteinproben mit einem w/z-Wert von 0,6 wurde schon nach 4 h Behandlung eine vollständige Carbonatisierung mit der Phenolphthalein-Methode festgestellt. Die Verlängerung der Behandlungsdauer führte in diesem Fall zu einer weiteren Abnahme der Porosität und einer Zunahme der Festigkeit (Abbildung 3). Dieser Effekt ist auf die weitere Carbonatisierung des unhydratisierten Alits und eine zusätzliche Bildung von Aragonit zurückzuführen (Abbildung 1).

Eine höhere Zementsteinfeuchte begünstigt den Carbonatisierungsprozess, was sich in einer höheren CO<sub>2</sub>-Aufnahme und einer höheren Festigkeit widerspiegelt (Abbildung 3). Der Zementstein mit einem w/z-Wert von 0,4 verhält sich auf Grund der niedrigeren Porosität und dem wesentlich geringeren Anteil an größeren Poren im Bereich > 1µm umgekehrt. Bei höheren Zementsteinfeuchten werden durch zusätzliches, während der Carbonatisierung von Hydratphasen entstehendes Wasser die feiner werdenden Poren verstopft und damit der weitere Transport von scCO<sub>2</sub> in die Tiefe der Zementsteinprobe verlangsamt. Auf diesen Prozess weist auch die Tatsache hin, dass zwischen 4 und 16 h Behandlungsdauer die Carbonatisierungsfront nur geringfügig fortschreitet.

#### 4 Ausblick

Die scCO<sub>2</sub>-Behandlung könnte eine Anwendung bei der Herstellung von z.B. zementgebundenen, porösen Leichtbauteilen (Leichtbauplatten, Holzbeton etc.) finden. Solche Baustoffe würden ein hohes Festigkeits-Rohdichte-Verhältnis aufweisen, kein Carbonatisierungsschwinden zeigen und weitgehend resistent sein gegen einen Sulfatangriff und andere chemische Angriffe, die bevorzugt im basischen Bereich ablaufen. Für die Bewehrung solcher Platten könnten u. U. auch kostengünstige, nicht-alkaliresistente Glasfasern eingesetzt werden.

In Anbetracht der laufenden Diskussionen über die Einlagerung von Kohlenstoffdioxid in unterirdischen Speichern und weiterführenden Überlegungen zum Klimaschutz bietet die Carbonatisierung mit überkritischem CO<sub>2</sub> eine Möglichkeit, einen Teil des klimaschädlichen Gases langfristig in zementgebundene Baustoffe einzubinden.