



HEIDELBERGCEMENT Group



ALTERNATIEVE BINDMIDDELEN, WHAT'S NEW?

Sessie 3. Technologie:

Men vraagt en wij draaien? Of gewoon: Fusion Cooking?

Marcel Bruin, 25 juni 2015



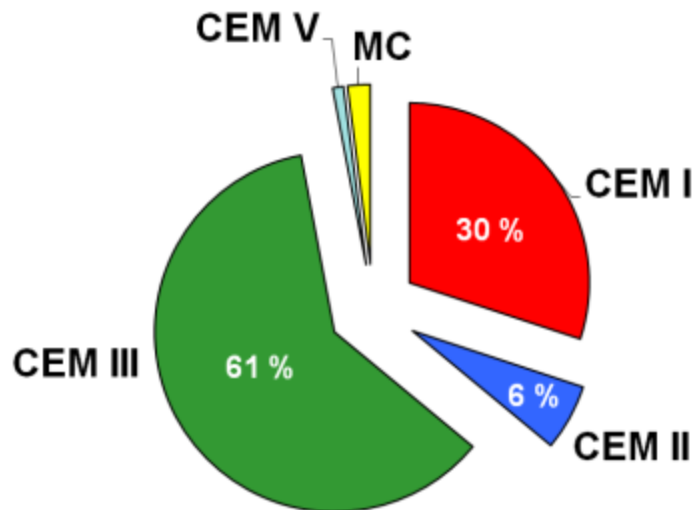
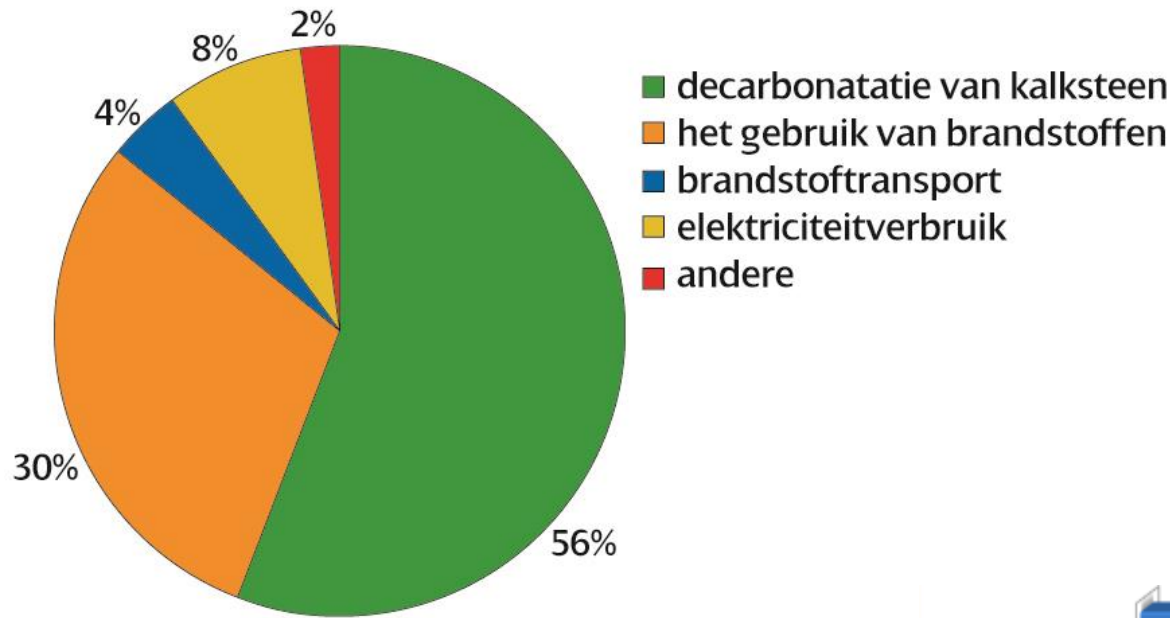


What's New?



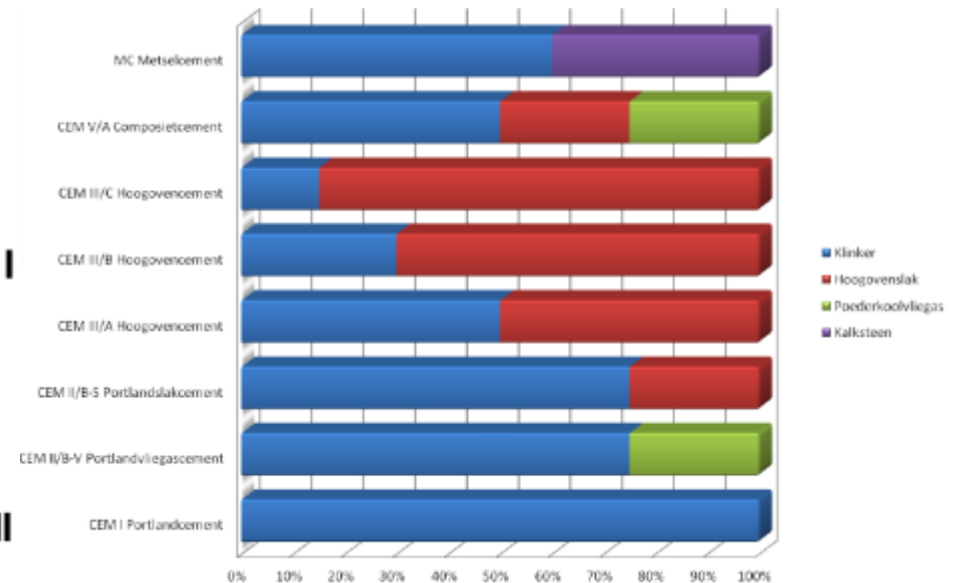


CO₂ uitstoot vanuit cement



Belangrijke aspecten:

- De-carbonatatie
- Brandstoffen
- Portlandklinker gehalte van cement



Klinkeroven ENCI-Maastricht



Grondstoffen:

Kalksteen

Zand/vliegas

Klei/vliegas

Pyrietas

C = CaO (calciumoxide)

S = SiO₂ (siliciumoxide)

A = Al₂O₃ (aluminiumoxide)

F = Fe₂O₃ (ijzeroxide)



Zijn er alternatieven mogelijk
zonder klinker?





Zijn er alternatieven voor 'EN 197-1 cement'?

ONTWERP

UITVOERING

**Dag van
de Betontechnologie**

TECHNOLOGIE

**The
New York
Times**
NYTIMES.COM

Can 'Green Cement' Make Carbon Capture and Storage Obsolete?

DER SPIEGEL

Zementfabriken setzen viermal mehr CO₂ frei als der Luftverkehr - Karlsruher Forscher haben ein Verfahren entdeckt, das diesen Ausstoß halbieren könnte.

ce life
ment
ADVANCED PROCESSING

FT

**FINANCIAL
TIMES**

Philanthropy fund to help develop green cement

Novacem
Carbon negative cement

Transformative High Performance, Ultra-Green Building and Construction Materials Technology

Solidia Technologies

ari
aggregate
research.com

Green Concrete: E-Crete from Zeobond in Melbourne

Crete
Zeobond
GROUP

CN
cemnet

Lafarge completes trials for new generation low-carbon cement

Aether

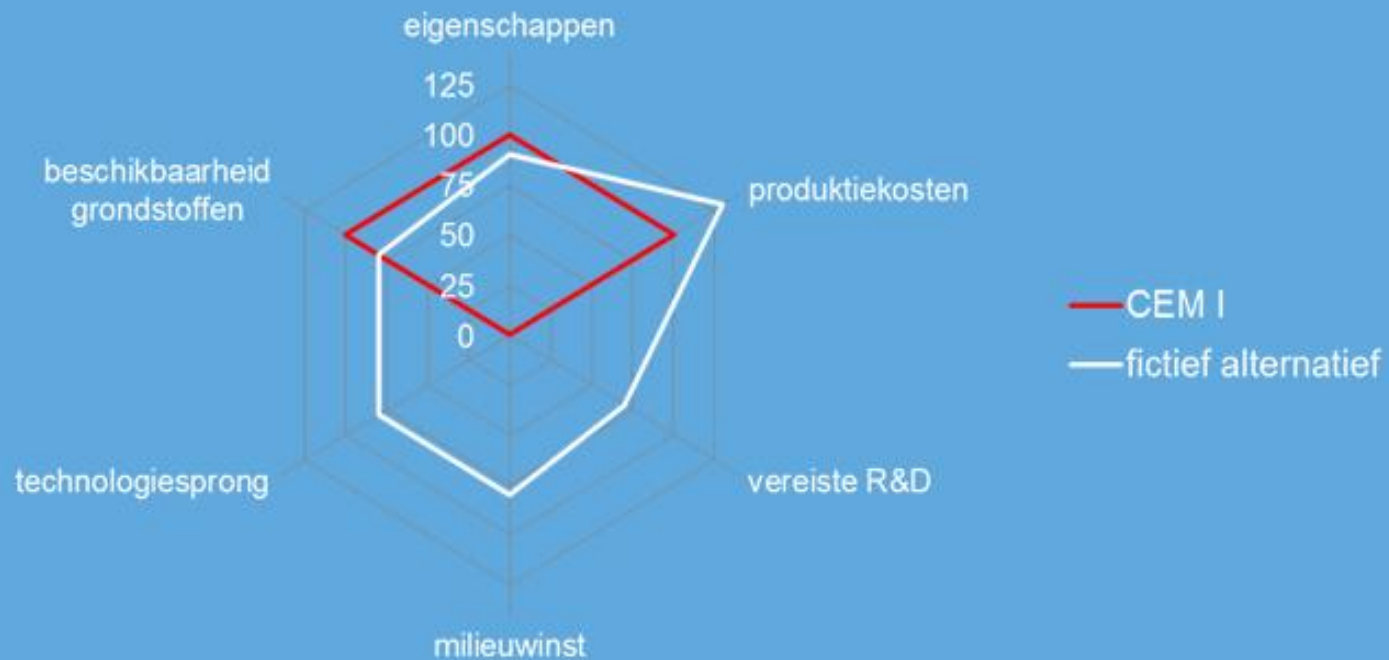
Alternative binder concepts receive high public attention and public funding!



Beoordelingscriteria voor alternatieve cementen...



Zes beoordelingscriteria





Zijn er alternatieven voor 'EN 197-1 cement'?

Ja:

1. **CSA-Belite cement (CSAB)**
2. Alkalische activering

Andere:

- carbonatatie (CaSiO₃ of Mg-cement)
- calcium-silicaat cement
- supersulfaat geactiveerd cement
- calcium-carbonaat cement
- “cement” uit aardolie (organisch)

Niches:

Papierslib / Topcrete

Zeolieten / Powercem

Zwavelbeton



(o.a. *Aether, BCT, Alipré*)

(o.a. *geopolymere*,
Ascem-cement)

(o.a. *Solidia, Novacem*)

(o.a. *Celitement*)

(o.a. *Cemroc*)

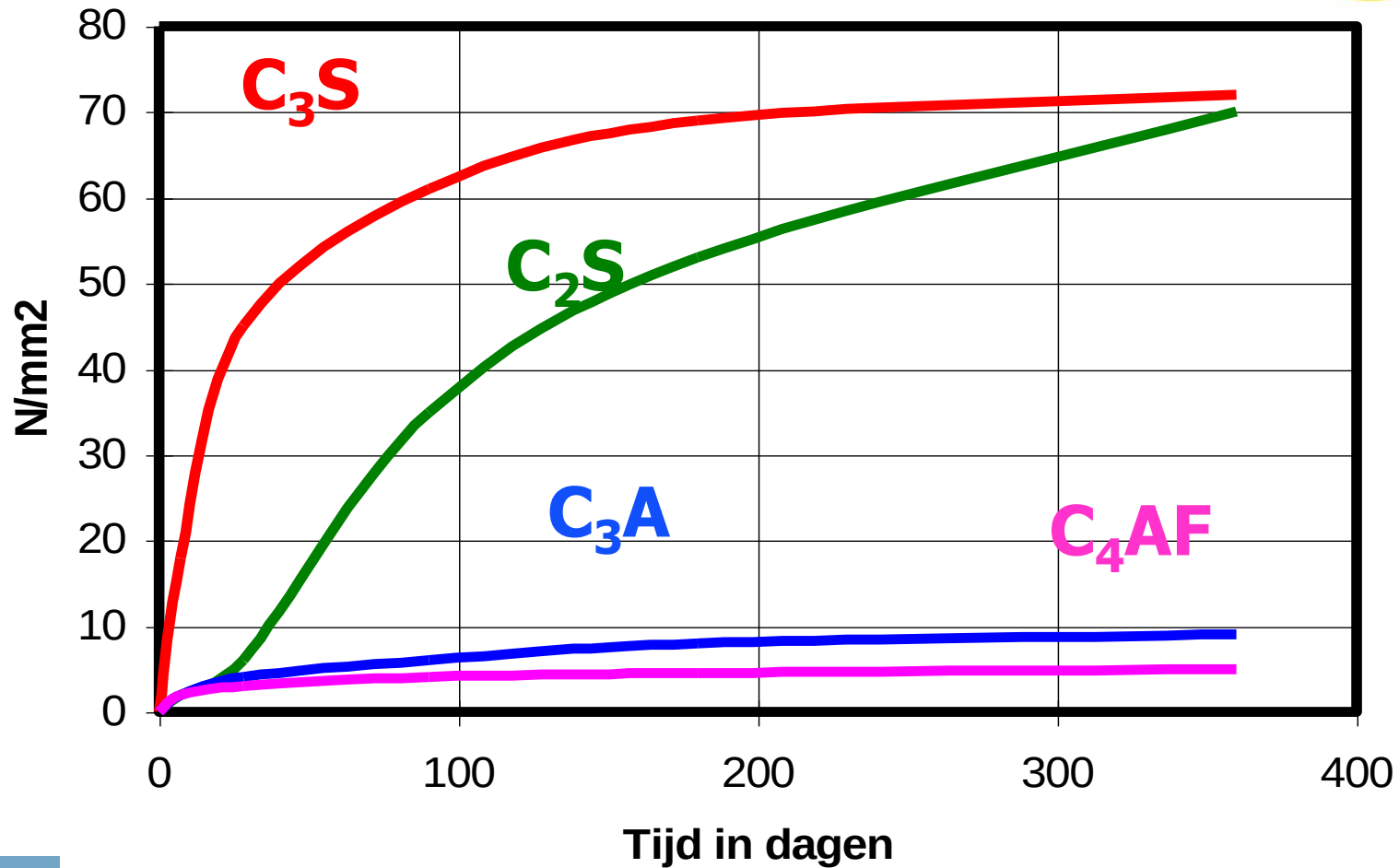
(o.a. *Calera*)

(o.a. *C-fix*)



CSA-Belite cement

Bijdrage sterkteontwikkeling OPC-mineralen





ONTWERP UITVOERING **Dag van de Betontechnologie** TECHNOLOGIE

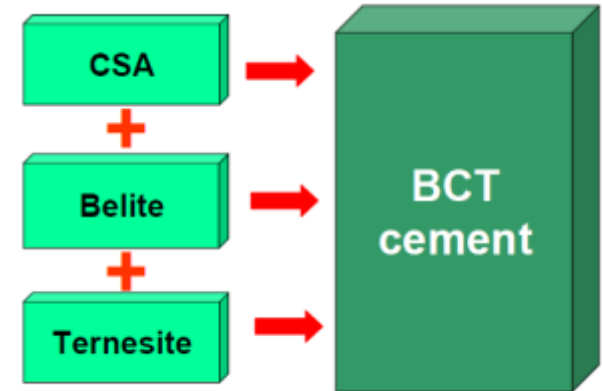
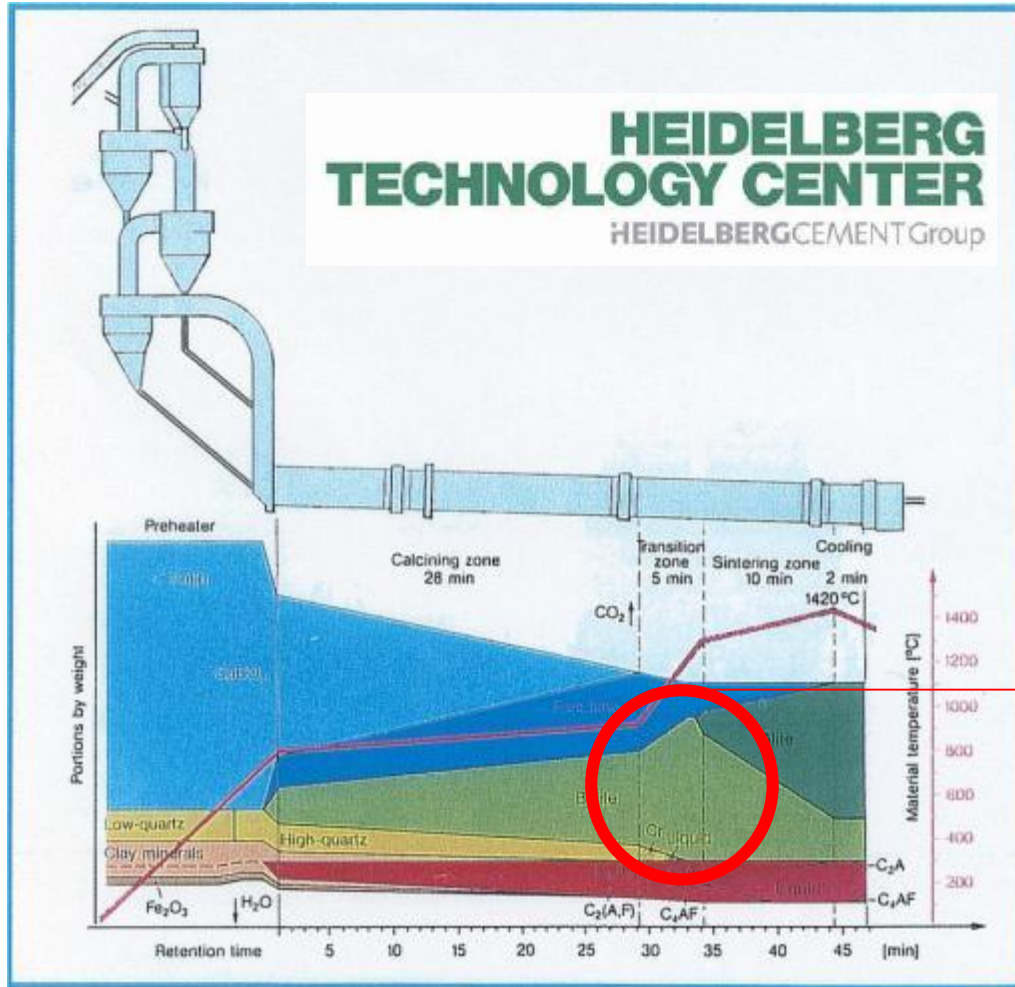


Figure 1: Principle of new BCT cement

Table 1: Comparison of clinker phase composition OPC vs. BCT

	OPC	BCT
C ₃ S (alite)	55 – 75 %	
C ₂ S (belite)	10 – 20 %	1 – 80 %
C ₃ A (aluminate)	5 – 10 %	
C ₄ AF (ferrite)	5 – 10 %	0 – 30 %
C ₄ A ₃ \$ (ye'elimite)		5 – 70 %
C ₅ S ₂ \$ (ternesite)		5 – 75 %

C = CaO, S = SiO₂, A = Al₂O₃, F = Fe₂O₃, \$ = SO₃



CSA-Belite cement



‘Low Energy CSA-Belite Cement’ vs. OPC CO₂ reductie tot 30%.

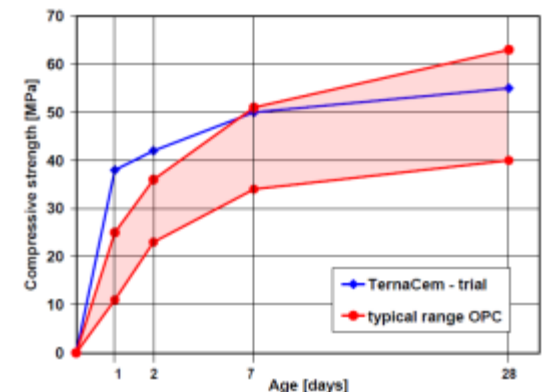
Voordelen:

- Reactie mechanismen zijn bekend;
 - CSA (begin)
 - Belite (eind)
- Productie mogelijk in bestaande ovens zonder ingrijpende aanpassingen;
- Productie mogelijk met vergelijkbare grondstoffen OPC klinker (meer Al en S nodig);
- Toepassen andere grondstoffen / industriële bijproducten mogelijk;
- Geen belangrijke wijzigingen nodig brandstoffenpakket (zowel primair als secundair);

- Voor CSA bestaat al standaardisatie

Uitdagingen / Verder onderzoek:

- Verwerkbaarheid / Open tijd / Duurzaamheid
- Combinatie met slak / poederkoolvliegias



Aether™ cement: global pres

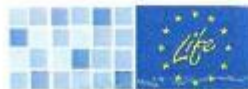


➤ **Aether™** is a new, patented* class of low-CO₂ cements based on BCSAF clinkers containing:

- Belite: C₂S 40 – 75%
- Calcium sulfoaluminate (ye'elinite): C₄A₃\$ 15 - 35 %
- Ferrite : C₂(A,F) 5 – 25%
- Minor phases: 0,1 – 10%

**Gartner, E., and Li, G., 2006. World Patent Application WO2006/018569 A2*

Aether™



ECRA Barcelona 2011 G. Walenta & C. Comparet Lafarge Centre de Recherche



Zijn er alternatieven voor 'EN 197-1 cement'?

Ja:

1. CSA-Belite cement (CSAB)
2. **Alkalische activering**

Andere:

- carbonatatie (CaSiO_3 of Mg-cement)
- calcium-silicaat cement
- supersulfaat geactiveerd cement
- calcium-carbonaat cement
- “cement” uit aardolie (organisch)

Niches:

Papierslib / Topcrete (max. 50.000 ton)

Zeolieten / Powercem

Zwavelbeton



(o.a. *Aether, BCT, Alipré*)

(o.a. *geopolymeren, Ascem-cement*)

(o.a. *Solidia, Novacem*)

(o.a. *Celitement*)

(o.a. *Cemroc*)

(o.a. *Calera*)

(o.a. *C-fix*)



Alkalisch geactiveerde bindmiddel-systemen



- Geopolymeer is generieke term voor dit anorganisch bindmiddelsysteem
- Grondstoffen bevatten voornamelijk silicaten en aluminaten
 - Bronnen:
 - Klei / Metakaoline;
 - Industriële bijproducten zoals slak en vliegas
- Sterkte ontwikkeling door chemische reactie van Silica en Aluminium in een **sterk alkalisch** milieu
- Ontwikkeling (polymerisatie) van een drie - dimensionaal netwerk bestaande uit Si – Al – O



Alkalisch geactiveerde bindmiddel-systemen



312

J.L. Provis et al.

Fig. 11.2 Residential building in Mariupol, Ukraine, constructed from alkali hydroxide-activated BFS precast blocks (exterior clad in plaster) [3]



11 Demonstration Projects and Applications in Building and Civil Infrastructure

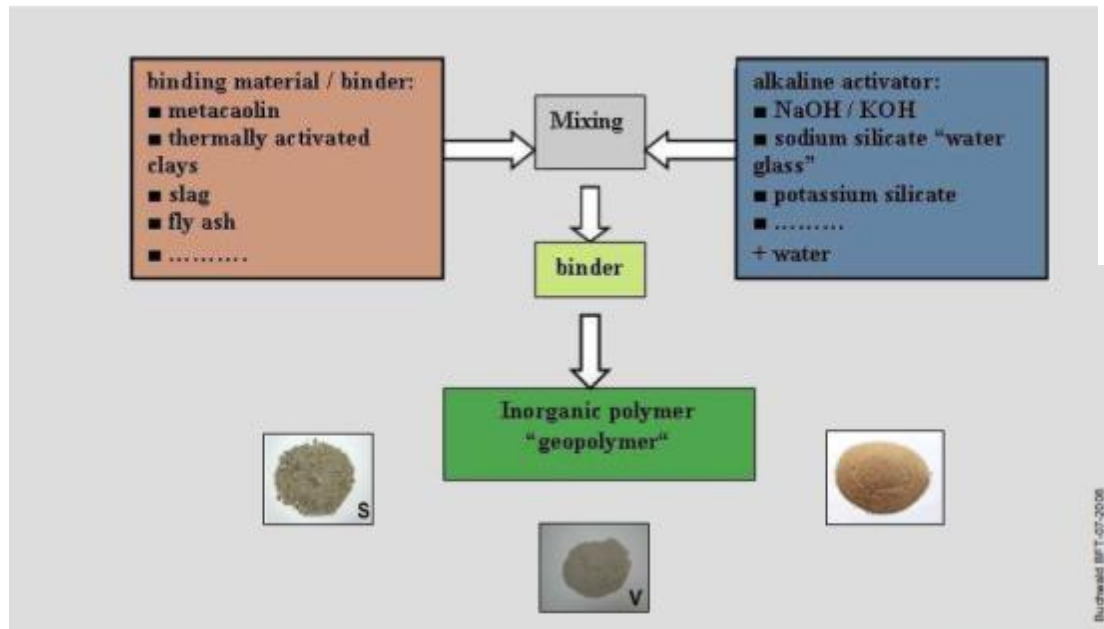
311

Fig. 11.1 24-storey building built with alkali-activated slag cement concrete, Lipetsk, Russia, 1994 [3]





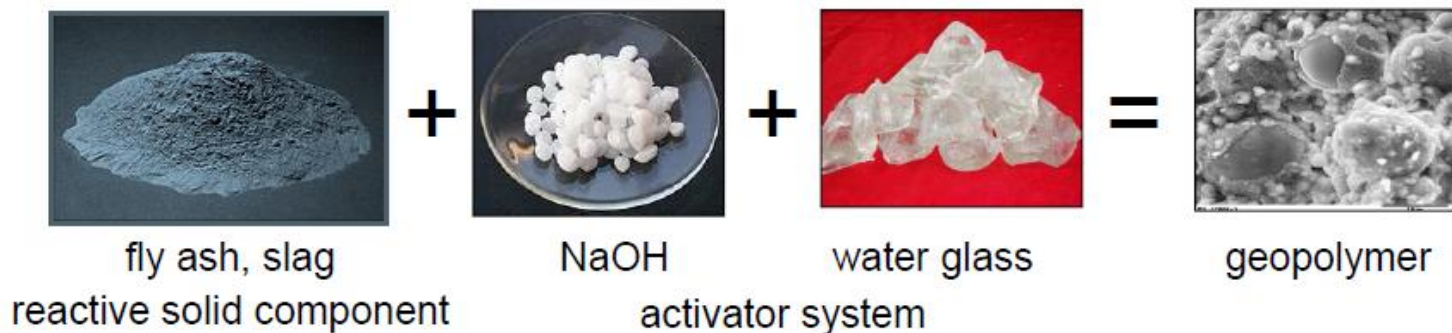
Geopolymer composition:



Slide 4 - 13.09.2012
SUA/Cem

HEIDELBERG
TECHNOLOGY CENTER

Basic Principle



⇒ hardening results from the formation of an **alumosilicate network**



Alkalisch geactiveerde bindmiddel- systemen



Eigenschappen alkalisch geactiveerd / geopolymeer beton in sommige gevallen superieur aan “traditioneel” beton



- Hoge (eind)sterkte
 - Snelle reactie → eindsterkte snel bereikt
-
- Thermisch zeer stabiel (tot ca. 1000 °C)
 - Bestand tegen vorst-dooi cycli en weinig krimp
 - Bestand tegen chloriden en sulfaten
 - Lage “indringingssnelheid” (diffusie) van bijv. chloriden → van belang voor wapening
 - Niet gevoelig voor Alkali Silica Reactie (ASR)
-
- Lage “hydratatie” warmte
 - CO₂-footprint ca. 50% t.o.v. CEM I



Alkalisch geactiveerde bindmiddel-systemen



De reactiviteit van het basismateriaal heeft een enorm effect op de prestatie van het bindmiddel en is afhankelijk van:

- Aandeel van de glasfase
- Chemie van de glasfase
- Gehalte aan vrije kalk
- Gehalte aan onverbrand koolstof
- Reactief oppervlak (fijnheid)

Key parameter	Fly ash		Ground granulated blast furnace slag
	siliceous	calcareous	
Glassy phase [wt.%]	60 - 80	40 - 60	90 - 100
Total CaO [wt.%]	0 - 10	12 - 40	35 - 45
Reactive CaO [wt.%]	0 - 10	10 - 30	35 - 45
Free lime CaO _{free} [wt.%]	0	2 - 10	0
Un-burned carbon [wt.%]	0 - 5	0 - 8	0
Surface [cm ² /g]	The reactive surface depends on the grinding fineness. A fineness of about 4000 cm ² /g (Blaine) is recommended.		

Table 1: Typical values of key parameters influencing binder performance



Alkalisch geactiveerde bindmiddel-systemen



Alkalische Activator:

- Losweken Aluminium en Silicium
- Verhoogt pH waardoor glasstructuur wordt aangetast
- Bron van silicium en alkaliën → vorming “geopolymeer” netwerk

Tabel 2 Typische samenstellingen van industriële alkaliën

product	totaal silica [m/m % SiO ₂]	totaal alkali [m/m % Na ₂ O]	SiO ₂ /Na ₂ O	pH van 1% oplossing bij 20 °C
vloeibare natriumsilicaten	26 - 33	8 - 17	1,6 - 3,2	11 - 13
natriummetasilicaat pentahydraat	28,5	28,7	1,0	12,5
natriummetasilicaat (watervrij)	47,0	51,0	0,9	12,6
natriumhydroxide	-	76,0	-	13,1
natriumcarbonaat	-	58,0	-	11,4

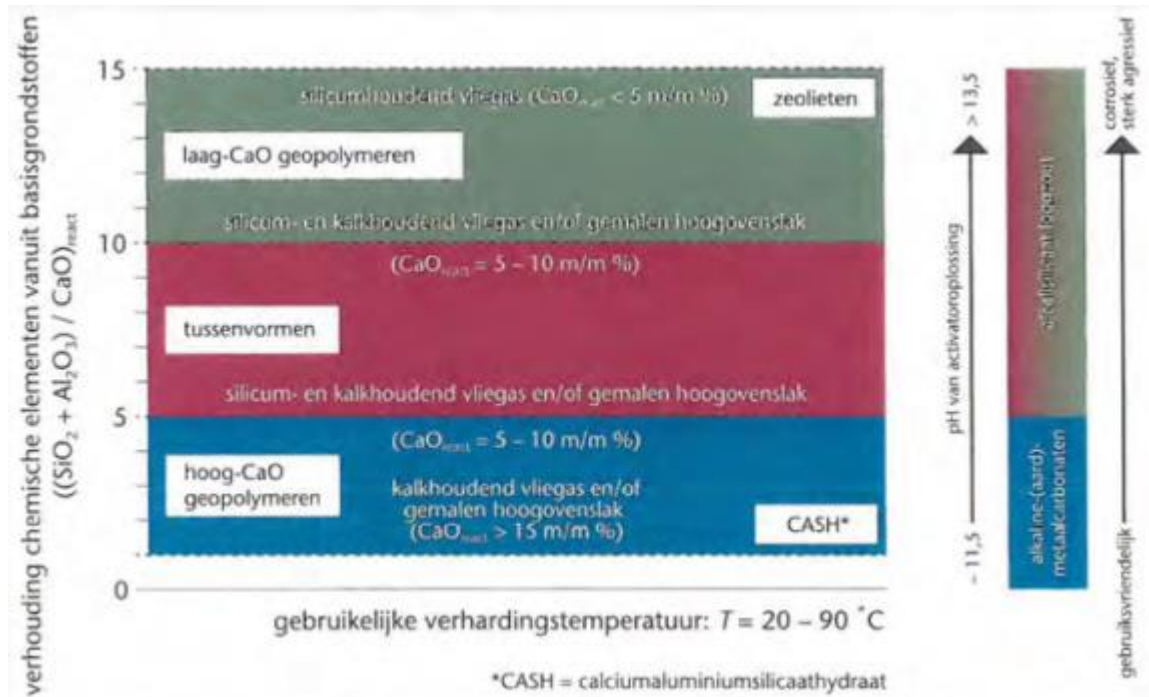


Alkalisch geactiveerde bindmiddel-systemen



Alkalische Activator:

- Keuze voor type (of combinatie) afhankelijk van gewenste pH

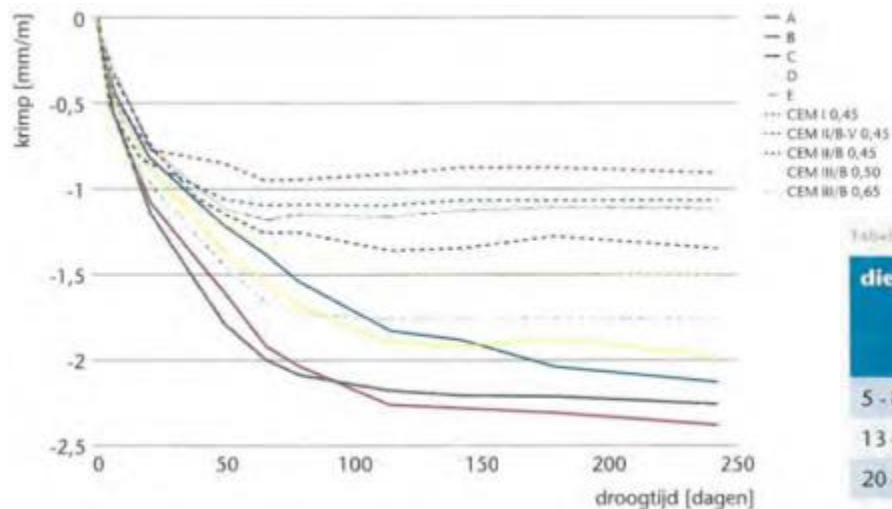




Alkalisch geactiveerde bindmiddel-systemen



Duurzaamheid; recente ervaringen:



Tabel 3 Ingedrongen chloriden afhankelijk van het type bindmiddel

diepte	chloride concentratie [% mm in relatie tot het bindmiddelgehalte]						
	A	B	C	D	CEM I 0,45	CEM II/B-V 0,45	CEM III/B 0,45
5 - 8 mm	1,1	0,7	1,4	1,5	4,5	5,2	4,3
13 - 16 mm	0,1	0,0	0,1	0,0	4,0	1,8	0,1
20 - 22 mm (kern)	0	0,1	0,0	0,1	2,4	0,1	0,1

Tabel 4 Carbonatatiediepte als functie van tijd en bindmiddel

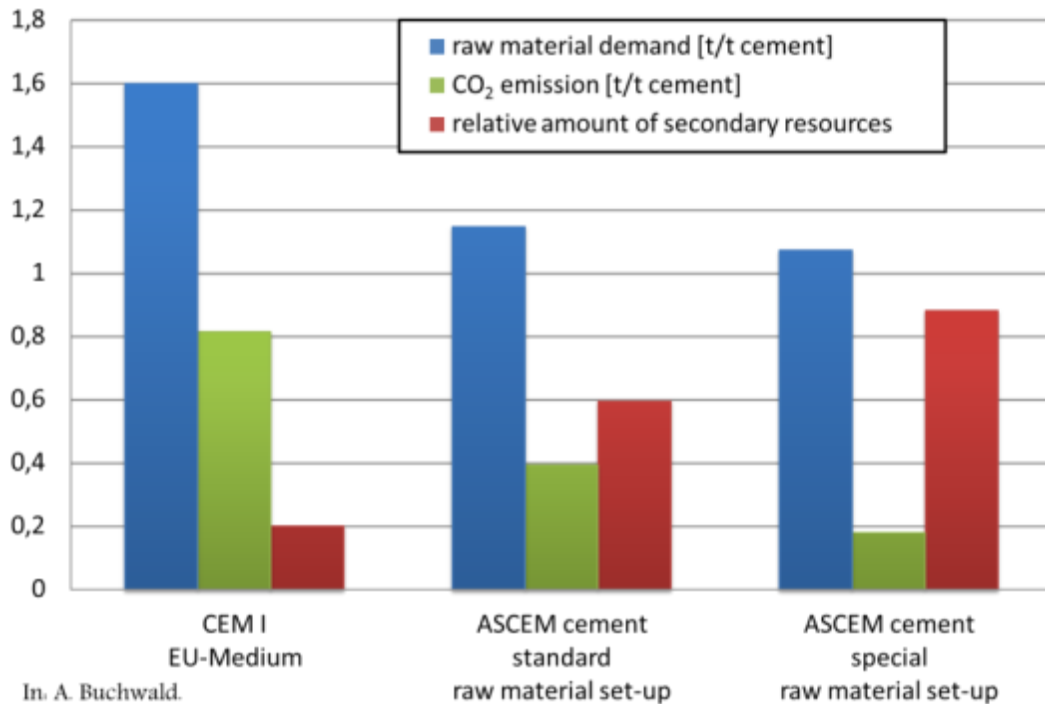
ouderdom	carbonatatiediepte [mm]							
	A	B	C	D	CEM I wcf 0,50	CEM II/B-V wcf 0,50	CEM III/B wcf 0,50	CEM III/B wcf 0,65
28 dagen	1	0,5	1,5	0,5	0	-	2	-
91 dagen	4,4	3	3,6	4,5	1	1,8	4,1	7
182 dagen	5,3	4,4	5,2	6,1	3,9	5,2	6	9,1
1 jaar	7,8	5,9	7,5	8,9	4	5,9	7,9	12,7
2 jaar	11,5	8,8	10,3	11,9	6,4	9,8	11,3	(> 20)



ASCEM-cement

Kenmerken:

- Gebruik van secundaire grondstoffen;
- Door smeltproces constante kwaliteit;
- Lage CO₂ uitstoot



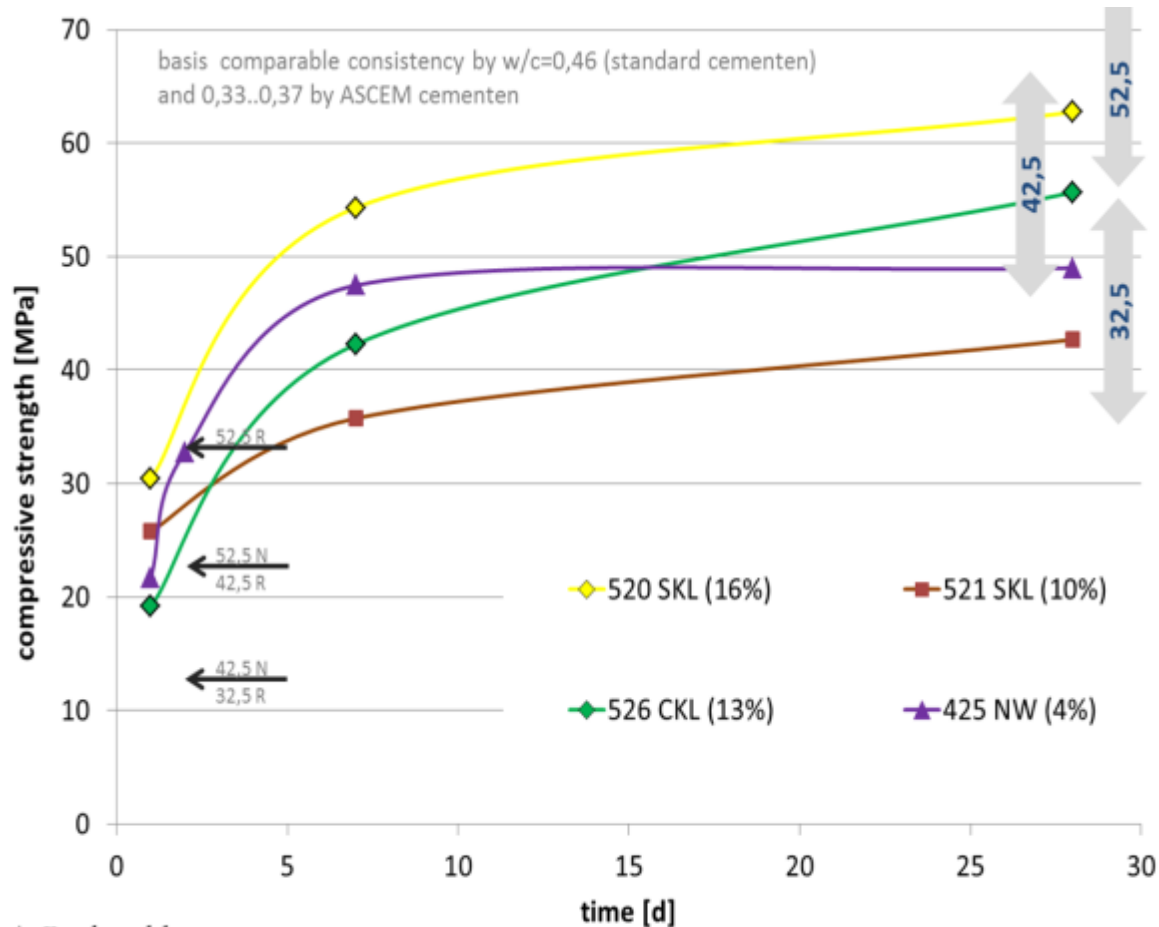
In: A. Buchwald.
Cement International 5/2012



In: A. Buchwald. Cement International 5/2012



ASCEM-cement



In: A. Buchwald.

Cement International 5/2012



ASCeM-cement



In: A. Buchwald. Cement International 5/2012



Zijn er alternatieven voor 'EN 197-1 cement'?

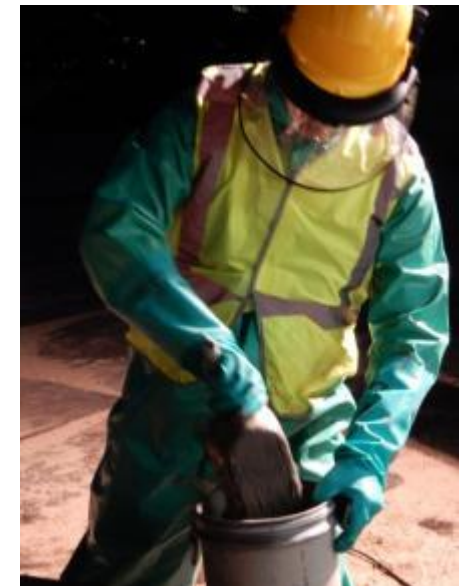
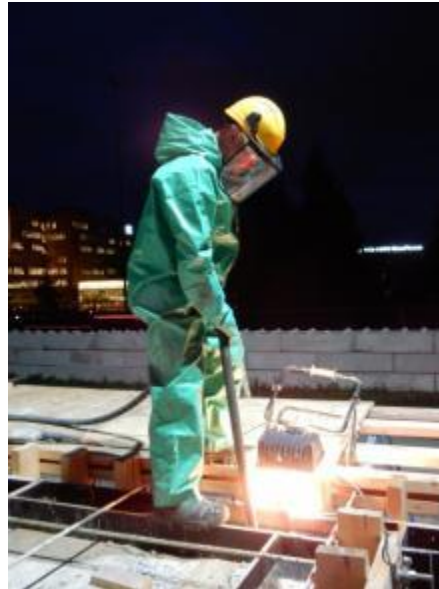


Ja, maar

Nog op te lossen:

- werkelijke duurzaamheidseffect onzeker (sustainability)
- beschikbaarheid van grondstoffen (cement 2010: 3,3 miljard ton)
- kostprijs (cement < € 0,10/kg)
- verwerkingseigenschappen (verharding, nabehandeling)
- vertrouwen (praktijkervaring)
- eigenschappen (sterkte ontwikkeling en fysieke duurzaamheid)
- regelgeving..... (standaarden en normen)

En??:



ONTWERP
UITVOERING

Dag van de Betontechnologie

TECHNOLOGIE



www.eco-responsibility.nl