

# Sind „Green Cements“ die Zukunft?

Erste systemanalytische Abschätzungen  
zu innovativen Bindemitteln

Teil 1: Novacem®

M. Achternbosch, C. Kupsch, E. Nieke, G. Sardemann



M. Achternbosch, C. Kupsch, E. Nieke, G. Sardemann

## **Sind „Green Cements“ die Zukunft?**

Erste systemanalytische Abschätzungen zu innovativen Bindemitteln

Teil 1: Novacem®

**Karlsruhe Institute of Technology**  
**KIT SCIENTIFIC REPORTS 7589**

# Sind „Green Cements“ die Zukunft?

Erste systemanalytische Abschätzungen zu innovativen Bindemitteln

Teil 1: Novacem®

von

M. Achternbosch

C. Kupsch

E. Nieke

G. Sardemann

**Report-Nr. KIT-SR 7589**

### **Impressum**

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
KIT Scientific Publishing  
Straße am Forum 2  
D-76131 Karlsruhe  
[www.ksp.kit.edu](http://www.ksp.kit.edu)

KIT – Universität des Landes Baden-Württemberg und nationales  
Forschungszentrum in der Helmholtz-Gemeinschaft



Diese Veröffentlichung ist im Internet unter folgender Creative Commons-Lizenz  
publiziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>

KIT Scientific Publishing 2011  
Print on Demand

ISSN 1869-9669  
ISBN 978-3-86644-683-0

## IN EIGENER SACHE

Kurz vor Redaktionsschluss dieses Berichtes sind wir auf Informationen gestoßen, die auf einem Forum der Cement Sustainability Initiative (CSI) im September 2010 in Warschau von Novacem vorgestellt wurden. Die Präsentation wurde vom World Business Council for Sustainable Development (WBCSD) im Internet kürzlich offengelegt (CSI Forum 2010). Novacem bestätigt darin den in diesem Bericht aus vielen Indizien erschlossenen aktuellen Aufbau des Bindemittels sowie das Prinzip seines Aushärtens und damit auch den Paradigmenwechsel ab 2010.

Die hier hergeleiteten „Indizienbeweise“ für die neue Formulierung beruhen auch auf der Tatsache, dass der Festigkeitsparameter seit Sommer 2010 auf Werte von bis zu 80 N/mm<sup>2</sup> gestiegen ist. Dies weist nach unserer Einschätzung darauf hin, dass maßgeblich silikathaltige Phasen in den ausgehärteten Novacem<sup>®</sup> Zementen eine Rolle spielen. Eine offizielle Bestätigung gab es bis zum jetzigen Zeitpunkt dazu nicht. Daher musste der Bericht so aufgebaut werden, dass er die „Historie“ der Entwicklung von Novacem<sup>®</sup> berücksichtigt, um Schritt für Schritt die Veränderungen nachvollziehen zu können. Hierzu wurden von uns auch Bilanzen erstellt, die den Entwicklungsstand **vor** 2010 präsentieren.

Von besonderem Interesse dürften jedoch die Bilanzen und erste systemanalytische Bewertungen zu dem von uns hergeleiteten neuen Ansatz sein, die nach unserer Ansicht für den aktuellen Stand der Entwicklung von Novacem<sup>®</sup> relevant sind. Wir haben daher beschlossen, den Bericht unverändert zu veröffentlichen.

Auf der ecra-Konferenz in Barcelona im Mai 2011 wurden unsere Aussagen zum Verfahrensablauf und dem Prozess des Aushärtens weitgehend durch Novacem bestätigt.

Karlsruhe, Mai 2011

*Die Autoren*



## ON PERSONAL MATTERS

Shortly before editorial deadline of this report we came across information, which was introduced by Novacem on a forum of the Cement Sustainability initiative (CSI) in September 2010 in Warsaw. The presentation was recently made public in the internet by the World Business Council for Sustainable development (CSI forum 2010).

Therein Novacem confirms the current composition of the binder as well as the principle of its hardening and hence the paradigm shift starting mid 2010. The evidence deduced is discussed in this report.

"The circumstantial evidence" for the new formulation, deduced here, is also based on the fact that since summer 2010 the strength parameter rose to values of approx. 80 N/mm<sup>2</sup>. This points out that according to our estimation silicate-containing phases in the hardened Novacem<sup>®</sup> cements play a substantial role. Up to now there was no official confirmation of this fact. Therefore in the report we firstly try to reconstruct "the history" of the development of Novacem<sup>®</sup> taking into account the step by step changes. To accomplish it, we have set up balances which present the developments *before* mid 2010.

We think that the balances and first systems analytic evaluations on the new approach deduced by us from the evidence might be of special interest because in our opinion, they are relevant for the current state-of-the-art of Novacem<sup>®</sup>.

Our predication on the process flow and the principle of hardening were confirmed to a large extent by Novacem on the ecra conference, held in Barcelona May 2011.

Therefore we have decided to publish the report unmodified.

Karlsruhe, May 2011

*The Authors*



## Zusammenfassung

In die Entwicklung neuer zementärer Bindemittel, deren Herstellung mit deutlich weniger CO<sub>2</sub>-Emissionen verbunden ist als die des konventionellen Portlandzements, werden große Hoffnungen gesetzt. Das Start-Up Unternehmen Novacem<sup>®</sup> hat sich das Ziel gesetzt, ein marktfähiges zementäres Bindemittel auf der Basis von Magnesiumoxid (MgO) zu entwickeln. Technologisch basiert das Verfahren zur Herstellung von Novacem<sup>®</sup> auf der mineralischen Sequestrierung, einem seit 1990 diskutierten Ansatz der künstlichen Verwitterung vorwiegend magnesiumsilikathaltiger Gesteine im Rahmen von „climate engineering“ Aktivitäten. In diesem Bericht werden der Forschungsstand zur mineralischen Sequestrierung und bisher nicht gelöste Probleme dargestellt, die Novacem bewältigen muss. Auch die Verfügbarkeit der Rohstoffe wird diskutiert.

Es wird aufgezeigt, dass der Aufbau des Bindemittels und das Prinzip seines Aushärtens gemäß der Patentschrift aus dem Jahr 2009 nicht mehr dem gegenwärtigen Entwicklungsstand entsprechen. Es werden Indizien benannt, die einen Mitte 2010 stattgefundenen Paradigmenwechsel bestätigen. Das Aushärten von Novacem<sup>®</sup> erfolgt nicht mehr durch Carbonatisierung sondern nur noch durch *Hydratation*. Als weiteres Produkt fällt im Herstellungsverfahren amorphe Kieselsäure an, der als Zementbestandteil neuerdings eine große Bedeutung zukommt. Ausgehärtete Novacem<sup>®</sup> Zemente bestehen aus einem Gemisch aus (nicht umgesetztem) *Brucit und Magnesiumsilikathydrat (M-S-H)-Phasen*.

Nach neueren Angaben von Novacem sind die Schlüsselschritte bei der Herstellung des von ihnen entwickelten Bindemittels eine hydrothermale Behandlung von Magnesiumsilikaten bei maximal 150 bar und 180 °C, die Calcinierung der im Autoklaven erzeugten Magnesite bei ca. 700 °C sowie die Herstellung von Hydromagnesiten, einer weiteren Komponente von Novacem<sup>®</sup>. Um die großtechnischen Realisierbarkeit eines solchen Ansatzes näher zu untersuchen und um seinen Energiebedarf sowie die CO<sub>2</sub>-Emissionen abzuschätzen, wurde von uns eine Prozesskette modelliert, die sowohl Informationen von Novacem als auch von uns als notwendig erachtete Verfahrensschritte umfasst. Die Analyse dieser Modell-Prozesskette weist darauf hin, dass der Herstellungsprozess vermutlich deutlich komplexer ist, als es die Informationen der Entwickler implizieren. Die von uns auf Basis der Prozesskettenanalyse aufgestellten Energie- und CO<sub>2</sub>-Bilanzen weisen gegenüber denen von Novacem deutliche Unterschiede auf.

Da keine Informationen zu den Eigenschaften von Novacem<sup>®</sup> vorliegen, kann noch keine Beurteilung der Bindemittel-Performance vorgenommen werden. Der Paradigmenwechsel von der Carbonatisierung hin zur Hydratation (M-S-H)-Phasen ermöglicht durch die damit erreichbaren höheren Festigkeitswerte prinzipiell eine Ausweitung des möglichen Anwendungsspektrums für dieses neue Bindemittel. Je mehr sich Novacem<sup>®</sup> jedoch den Festigkeitswerten von konventionellen Zementen nähert, desto mehr verringert sich seine Kapazität zur CO<sub>2</sub>-Absorption.

## Abstract

Great expectations are set into the development of new cement-based binders, whose production is connected with significant less CO<sub>2</sub> emissions than this of Portland cement. The start-up enterprise Novacem<sup>®</sup> has the goal, to develop a marketable cementitious binder based on magnesium oxide (MgO). Technologically, the process for manufacturing Novacem<sup>®</sup> is based on mineral sequestration, an approach for the artificial weathering of rocks predominantly containing magnesium silicate which is discussed in connection with “climate engineering” since the beginning of the 1990ies. State-of-the-art for mineral sequestration and related problems which are not solved up to now and hence have to be mastered by Novacem are presented in this report. In addition the availability of the required raw materials is discussed.

In this report it will be pointed out that the composition of the binder and the principle of its hardening as it is described in the patent specification from the year 2009 are not in accordance with the current level of development. Evidence confirms the paradigm shift mid 2010. Strength of hardened Novacem<sup>®</sup> is developed not longer via carbonation but via hydration. In the manufacturing process amorphous silica results as a by-product, that recently becomes a cement component of great importance. Hardened Novacem<sup>®</sup> consists of a mixture of (not converted) Brucite and magnesium silicate hydrates (M-S-H).

According to Novacem the key steps when manufacturing the cementitious binder is the hydrothermal treatment of magnesium silicates (maximal 150 bar and 180 °C), the calcination of magnesite produced in an autoclave (at approx. 700 °C) as well as the preparation of hydromagnesites, special components of Novacem<sup>®</sup>. In order to investigate the technical realisation of a large scale production plant and to estimate its energy demand as well as the CO<sub>2</sub> emissions when operating, we have modelled a process chain, which covers both, information of Novacem and process steps which we think are necessary. When analysing this model it is evident that the manufacturing process is probably more complex, than it can be expected from information supplied by Novacem. The result shows discrepancies between our model and data from Novacem affecting energy and CO<sub>2</sub> balances.

Since no information on the characteristics of Novacem<sup>®</sup> is available, evaluations of its binder performance cannot be carried out. The paradigm shift from carbonation to hydration (M-S-H) delivers a potentially larger spectrum for its applications, due to higher strength. However the more Novacem<sup>®</sup> reaches the strength of Ordinary Portland Cement, the more its capability to absorb CO<sub>2</sub> is reduced.

## Keywords

green cement, Novacem, Brucite cement, Magnesia binder, (M-S-H)-gel, cement industry, climate engineering, mineral sequestration, CO<sub>2</sub> capture, amorphous Silica

# Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	iii
Tabellenverzeichnis.....	iv
Glossar .....	v
<b>1 Einführung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Methodik.....</b>	<b>3</b>
<b>3 Zementindustrie und Klimawandel.....</b>	<b>5</b>
<b>4 CO<sub>2</sub>-Sequestrierung.....</b>	<b>7</b>
<b>4.1 Carbon Capture and Storage – CCS .....</b>	<b>7</b>
<b>4.2 Die mineralische Sequestrierung .....</b>	<b>8</b>
<b>5 Diskussion ausgewählter Prozessschritte der wässrigen direkten CO<sub>2</sub>-Sequestrierung.....</b>	<b>15</b>
<b>5.1 Gewinnen, Brechen und Mahlen der Ausgangsstoffe .....</b>	<b>15</b>
<b>5.2 Magnetit-Abscheidung .....</b>	<b>15</b>
<b>5.3 Vorbehandlung und Aktivierung.....</b>	<b>16</b>
<b>5.4 Carbonisierung.....</b>	<b>17</b>
<b>6 Novacem<sup>®</sup> – Historie und Gegenwart.....</b>	<b>21</b>
<b>7 Zusammensetzung von Novacem<sup>®</sup> .....</b>	<b>23</b>
<b>7.1 Angaben der Erfinder.....</b>	<b>23</b>
7.1.1 <i>Mineralische Additive: Kieselsäure.....</i>	<i>23</i>
7.1.2 <i>Prinzip des Aushärtens von Novacem<sup>®</sup> .....</i>	<i>24</i>
<b>7.2 Informationen zu Novacem<sup>®</sup> im Zeitraum bis Ende 2009.....</b>	<b>24</b>
<b>7.3 Informationen zu Novacem<sup>®</sup> ab Mitte 2010 bis heute .....</b>	<b>25</b>
<b>7.4 Die Lösung: Brucit / M-S-H-Gel .....</b>	<b>26</b>
<b>8 Das Herstellungsverfahren von Novacem<sup>®</sup> .....</b>	<b>29</b>
<b>8.1 Skizzierung des Verfahrens nach Angaben von Novacem .....</b>	<b>29</b>
<b>8.2 Skizzierung der von ITAS angenommenen Prozessketten .....</b>	<b>30</b>
8.2.1 <i>Verfahrensrouten 1 (Verfahren gemäß der Patentschrift) .....</i>	<i>31</i>
8.2.2 <i>Diskussion der Prozessschritte von Verfahrensrouten 1 .....</i>	<i>33</i>
8.2.3 <i>Verfahrensrouten 2 („M-S-H-Verfahren“) .....</i>	<i>36</i>

<b>9</b>	<b>Bilanz der Stoffströme .....</b>	<b>39</b>
9.1	Verfahrensrouten 1 .....	39
9.2	Verfahrensrouten 2 .....	40
<b>10</b>	<b>Betrachtungen zum Energieeinsatz .....</b>	<b>43</b>
10.1	Angaben zum Energieeinsatz von Novacem.....	43
10.1.1	<i>Zeitraum 2008 bis 2010 .....</i>	43
10.1.2	<i>Angaben ab 2011.....</i>	43
10.2	Diskussion der Angaben von Novacem.....	43
10.3	Eigene Abschätzungen zum Energiebedarf des Verfahrens .....	44
10.3.1	<i>Abbau, Transport und Vorbereitung des Serpentin zur Aufgabe im Autoklaven .....</i>	44
10.3.2	<i>Die hydrothermale Behandlung im Autoklaven.....</i>	46
10.3.3	<i>Die Calcinierung.....</i>	48
10.3.4	<i>Die Trocknungsprozesse.....</i>	49
10.3.5	<i>Sonstige Prozesse, die elektrische Energie benötigen, wie Pumpen, Rühren sowie Mess- und Regeltechnik.....</i>	49
10.3.6	<i>CO<sub>2</sub>-Abtrennung und Verdichtung.....</i>	50
<b>11</b>	<b>Betrachtungen zur CO<sub>2</sub>-Bilanz des Verfahrens .....</b>	<b>53</b>
11.1	Die Angaben von Novacem .....	53
11.1.1	<i>Angaben zur CO<sub>2</sub>-Bilanz von Novacem im Zeitraum 2008-2010.....</i>	53
11.1.2	<i>Angaben zur CO<sub>2</sub>-Bilanz von Novacem ab 2010.....</i>	54
11.1.3	<i>Angaben zur CO<sub>2</sub>-Bilanz von Novacem 2011 .....</i>	55
11.2	Eigene Abschätzungen zur CO <sub>2</sub> -Bilanz.....	57
<b>12</b>	<b>Gegenüberstellung von Portlandzement und Novacem<sup>®</sup> bezüglich der CO<sub>2</sub>-Emissionen .....</b>	<b>59</b>
<b>13</b>	<b>Zusammenfassende Bewertung von Novacem<sup>®</sup> aus Sicht der Autoren.....</b>	<b>61</b>
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>67</b>

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Die Entwicklung der globalen Zementproduktion 1990-2008 nach Daten des U.S. Geological Survey National Minerals Information Center (USGS) .....	5
Abbildung 2:	Bekannte Perodit- und Serpentin-Lagerstätten nach Lackner et al. (1997) .....	10
Abbildung 3:	Temperatur-Abhängigkeit der Bildung von Hydromagnesit bzw. Magnesit am Beispiel der Carbonisierung von Lizardit (Serpentin) bei 150 bar .....	18
Abbildung 4:	Von der Reaktionszeit abhängige Umsetzungsraten für Olivin, Serpentin und Wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ ) .....	19
Abbildung 5:	Die Entwicklung der Druckfestigkeiten von Novacem <sup>®</sup> Zement .....	26
Abbildung 6:	Angenommene Prozesskette für die Verfahrensrouten 1 zur Herstellung von 80/20- bzw. 50/50-Zementen.....	32
Abbildung 7:	Angenommene Stoffflüsse bei einer nasschemischen Abtrennung von Kieselsäure und Eisenoxid bezogen auf eine Tonne Zement.....	35
Abbildung 8:	Angenommene Prozesskette für die Verfahrensrouten 2 zur Herstellung von - bzw. High Carbonate (M-S-H)-Zementen. ....	37
Abbildung 9:	Angenommene Prozesskette für die Bilanzierung.....	45
Abbildung 10:	Rohrreaktor im kontinuierlichen Betrieb (Flow-through-reactor) für die Carbonisierung nach Gerdemann/Penner (2003).....	46
Abbildung 11:	Wärmebilanz des Autoklaven bezogen auf einen kontinuierlichen Rohrreaktor für die Carbonisierung von 3.200 kg Serpentin in einer 15 %igen wässrigen Suspension .....	48

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Energiebedarf und Abscheideraten für CO <sub>2</sub> -Abscheidetechnologien .....	7
Tabelle 2:	Typische MgO- und CaO-Gehalte von Magnesiumsilikaten.....	9
Tabelle 3:	Vergleich der Kosten für ausgewählte Szenarien zur mineralischen Sequestrierung, jedoch ohne die Berücksichtigung der Gewinnung silikatischer Mineralien, der CO <sub>2</sub> -Abscheidung bzw. -Verdichtung und dem Transport.....	13
Tabelle 4:	Maximale Umsetzungsraten aus Einzeltests im Batchbetrieb unter Rühren.....	19
Tabelle 5:	Die innerhalb einer Stunde für optimierte Reaktionsbedingungen erzielbaren Umsetzungsraten für Olivin und aktiviertes Serpentin.....	19
Tabelle 6:	Zusammensetzung von Novacem <sup>®</sup> Zementen .....	23
Tabelle 7:	Modell der Stoffströme für die Herstellung von einer Tonne 80/20- bzw. 50/50-Zement (Verfahrensrouten 1). Carbonisierungsrate: 60%).....	40
Tabelle 8:	Modell der Stoffströme für die Herstellung von (M-S-H)-Zementen, die hochporöse amorphe Kieselsäure enthalten.....	41
Tabelle 9:	Errechneter Energiebedarf für die Herstellung einer Tonne Novacem <sup>®</sup> Zemente .....	43
Tabelle 10:	CO <sub>2</sub> -Aufnahme und Freisetzung während der Herstellung von (M-S-H)-Zement nach der von ITAS angenommenen Prozesskette.....	50
Tabelle 11:	Abschätzung des Energieaufwands für die Herstellung einer Tonne (M-S-H)-Zement im kontinuierlichen Betrieb auf der Basis der von ITAS angenommenen Prozesskette. ....	51
Tabelle 12:	Vergleich der CO <sub>2</sub> -Bilanzen von Portland Zement und Novacem <sup>®</sup> nach der Patentschrift.....	54
Tabelle 13:	CO <sub>2</sub> -Bilanz für die Herstellung einer Tonne Standard Novacem <sup>®</sup> .....	55
Tabelle 14:	Angaben von Novacem zu den CO <sub>2</sub> -Emissionen bei der Herstellung einer Tonne High Carbonate Novacem <sup>®</sup> .....	56
Tabelle 15:	Abschätzung der CO <sub>2</sub> -Emissionen, die bei der Herstellung einer Tonne (M-S-H)-Zement im kontinuierlichen Betrieb auf Basis der von ITAS angenommenen Prozesskette anfallen. ....	57
Tabelle 16:	Vergleich des Energiebedarfs für die Herstellung einer Tonne Standard Novacem <sup>®</sup> mit dem der Herstellung des der Novacem <sup>®</sup> -Formulierung weitgehend entsprechenden Standard (M-S-H)-Zements.....	64
Tabelle 17:	Vergleich der CO <sub>2</sub> -Emissionen für die Herstellung einer Tonne Standard Novacem <sup>®</sup> mit denen der Herstellung des der Novacem <sup>®</sup> -Formulierung weitgehend entsprechenden Standard (M-S-H)-Zements.....	66

# Glossar

## Hergeleitete Modellzemente

<b>80/20-Zement</b>	<p>von den Autoren definierter Modellzement in Anlehnung an die Patentschrift (Novacem 2009 b), bestehend aus 80 Massen-% MgO und 20 Massen-% (Hydro-)Magnesit</p> <p>(definiert als: <math>4 \text{ MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}</math>)</p>
<b>50/50-Zement</b>	<p>von den Autoren definierter Modellzement in Anlehnung an die Patentschrift (Novacem 2009 b), bestehend aus 50 Massen-% MgO und 50 Massen-% (Hydro-)Magnesit</p> <p>(definiert als: <math>4 \text{ MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}</math>)</p>
<b>Standard (M-S-H)-Zement</b>	<p>von den Autoren hergeleiteter Modellzement, bestehend aus 40 Massen-% MgO und 10 Massen-% (Hydro-)Magnesit</p> <p>(definiert als: <math>4 \text{ MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}</math>)</p> <p>und 50 Massen-% „mineralische Additive“ (amorphe Kieselsäure)</p>
<b>High Carbonate (M-S-H)-Zement</b>	<p>von den Autoren hergeleiteter Modellzement, bestehend aus 25 Massen-% MgO und 25 Massen-% (Hydro-)Magnesit</p> <p>(definiert als: <math>4 \text{ MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}</math>)</p> <p>und 50 Massen-% „mineralische Additive“ (amorphe Kieselsäure)</p>

## Novacem<sup>®</sup> Entwicklungen

<b>Standard Novacem<sup>®</sup></b>	<p>Novacem<sup>®</sup> Zement, mit 10 Massen-% (Hydro-)Magnesiten,</p> <p>- von uns gerechnet als <math>4 \text{ MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}</math> -</p> <p>Rest: MgO und „mineralische Additive“ (amorphe Kieselsäure)</p>
<b>High Carbonate Novacem<sup>®</sup></b>	<p>Novacem<sup>®</sup> Zement, mit ca. 30 Massen-% (Hydro-)Magnesiten,</p> <p>- von uns gerechnet als <math>4 \text{ MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}</math> -</p> <p>Rest: MgO und „mineralische Additive“ (amorphe Kieselsäure)</p>

## Sonstiges

<b>Carbonatisierung</b>	Umwandlung von Calcium- und Magnesiumhydroxiden zu Calcium- und Magnesiumcarbonaten durch Aufnahme von CO <sub>2</sub> aus der Atmosphäre.
<b>Carbonisierung</b>	Bei der <i>Carbonisierung</i> werden Calcium- und Magnesiumsilikate im Autoklaven mit CO <sub>2</sub> zu Calcium- bzw. Magnesiumcarbonaten umgesetzt.
<b>(Hydro-)Magnesit</b>	Familie der (Hydro-)Magnesite $x \text{MgCO}_3 \cdot y \text{Mg(OH)}_2 \cdot z \text{H}_2\text{O}$
<b>Hydromagnesit</b>	Wichtigster Vertreter der Familie $4 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

# 1 Einführung

In den Medien werden in der letzten Zeit neben dem Carbon Capture and Storage (CCS) immer häufiger "Green Cements" als Problemlöser für die durch die Zementindustrie verursachten CO<sub>2</sub>-Emissionen genannt, von ihren Erfindern werden sie gerne sehr medienwirksam als „die Lösung“ vorgestellt.

Von verschiedenen Seiten werden an die Fachwelt Anfragen gestellt, was sich hinter diesen Neuentwicklungen verbirgt und wie sie deren Potential als Ersatz für den traditionellen Portlandzement einschätzt. Untersuchungen, die diese Fragen für die verschiedenen Neuentwicklungen näher beleuchten und erste Ergebnisse vergleichend gegenüberstellen, fehlen bisher.

Die allgemein zugänglichen Informationen zu den technischen Details der Entwicklungen machen eine Bewertung dieser Verfahren mit klassischen Methoden gegenwärtig kaum möglich. Aufgrund dieser Tatsache ist die Technikfolgenabschätzung (TA) gefragt, Lücken zu schließen, denn zu ihren Aufgaben gehört es, schon in einem recht frühen Stadium einer Technikentwicklung trotz bestehender Unsicherheiten Abschätzungen zu deren Chancen, Potentialen und Risiken zu machen.

Zu den wichtigsten Neuentwicklungen im Bereich der „Green Cements“ gehören u. a. Novacem<sup>®</sup>, Calera<sup>™</sup>, Celitement<sup>®</sup>, TecEco, Greensols, Calix oder C-Fix. Aufgrund seines Stellenwerts bei Diskussionen in Fachkreisen wurde für diese Systemanalyse das Bindemittel Novacem<sup>®</sup> ausgewählt, eine Entwicklung des Imperial College, London, die in den Medien als zukünftiges Substitut für den Massenbaustoff Portlandzement gehandelt wird.

Ziel dieser Arbeiten ist es *nicht*, die Kompetenz der Erfinder bezüglich der technischen Realisierung ihrer Entwicklung in Frage zu stellen. Es wird *nicht* der Anspruch erhoben, deren Know-how in Frage zu stellen oder den von ihnen eingeschlagenen Weg zu kritisieren oder gar zu verbessern. Vielmehr wird auf Basis der zugänglichen Informationen und durch Plausibilitätsannahmen versucht, eine Einordnung der Invention in die gegenwärtige Landschaft der Bauindustrie aus der Sicht der Technikfolgenabschätzung vorzunehmen. Dies schließt auch Untersuchungen zum Energiebedarf des Verfahrens und zur CO<sub>2</sub>-Bilanz mit ein, die auf der Basis schlüssiger Modell-Prozessketten aufgestellt werden.



## 2 Methodik

Für die „Green Cements“ – in diesem Fall Novacem<sup>®</sup> – werden erste Einschätzungen zu ressourcen- und stoffstrombezogenen, verfahrenstechnischen und energetischen Fragestellungen abgegeben. Aussagen zu den Materialeigenschaften können auf Grund des Entwicklungsstandes noch nicht getroffen werden. Auch der Aspekt einer großtechnischen Realisierung des Herstellungsverfahrens für einen neuen *Massenbaustoff* wird mit berücksichtigt und diskutiert. Darüber hinaus wird angestrebt, einen umfassenden Vergleich des neuen Bindemittels mit dem *universell einsetzbaren Portlandzement* zu ziehen.

Die technischen Verfahren, mit denen diese „neuen Zemente“ hergestellt werden, sind im Detail aus verständlichen Gründen nicht offen gelegt, aber gewisse Informationen sind den Patenten, Kurzbeschreibungen und Präsentationen im Internet zu entnehmen. Nach Angaben der Entwickler von Novacem<sup>®</sup> basiert das Verfahren zur Herstellung auf der Technologie zur mineralischen Sequestrierung, die 1990 von Seifritz (Seifritz 1990) vorgestellt wurde und für die seitdem in vielen Institutionen intensiv Grundlagenforschung betrieben wird, ohne dass bisher für eine großtechnische Umsetzung der entscheidende Durchbruch gelungen ist. Um die wesentlichen Verfahrensabläufe für die Herstellung von Novacem<sup>®</sup> zu analysieren, werden daher zunächst die gut dokumentierten Ergebnisse dieses Forschungsgebietes herangezogen.

Ein erster wesentlicher Schritt dieser Untersuchung wird es somit sein, nach einer kurzen Einführung in die Klimaproblematik der Zementindustrie, die in den Medien wohl am häufigsten genannten Möglichkeiten zu diskutieren, den Eintrag der anthropogen verursachten CO<sub>2</sub>-Emissionen in die Atmosphäre zu reduzieren, das Carbon Capture and Storage (CCS) sowie die mineralische Sequestrierung. Dabei werden zunächst, das Basiswissen und die bisherigen „Knack“-Punkte der mineralischen Sequestrierung erläutert, mit denen sich die Entwickler von Novacem<sup>®</sup> auseinandersetzen müssen.

In einem zweiten Schritt wird vorgestellt, welche Informationen Novacem bisher zu dem Zement und seinem Herstellungsverfahren offengelegt hat. Hierbei wird auch auf Wandlungen in der Außendarstellung während der letzten Jahre eingegangen, die es erlauben, gewisse Schlüsse zu ziehen. Dies betrifft insbesondere die Änderungen in der Zusammensetzung des Produkts, vor allem aber veränderte Systemgrenzen bei der Bilanzierung der mit der Herstellung verbundenen CO<sub>2</sub>-Emissionen.

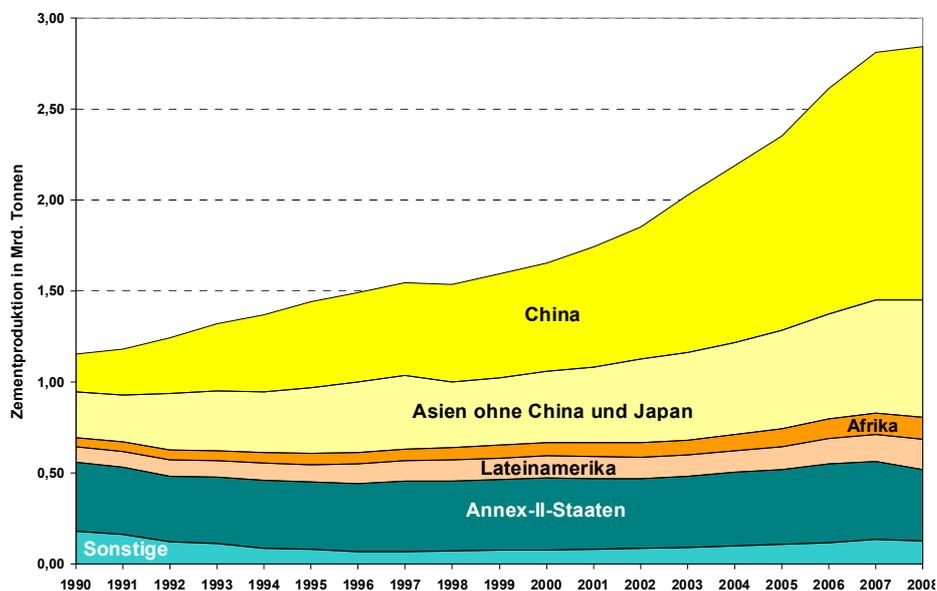
Ausgehend vom gegenwärtigen Stand des Wissens werden die wesentlichen Prozessschritte des Verfahrens hergeleitet. Teilweise sind diese vom Prinzip her bekannt, andere müssen auf *Grundoperationen* reduziert werden, um mit Hilfe chemisch-technischen Sachverständs (Plausibilitätsannahmen) und der Erfahrung im Bereich Auslegung von Großanlagen analysiert werden zu können. Auf dieser Basis werden erste Abschätzungen und Bewertungen zur Realisierbarkeit und dem möglichen CO<sub>2</sub>-Einsparpotential vorgenommen. Aus den Informationen von Novacem lassen sich aus Sicht der Zementchemie verschiedene Bindemittelkonzepte erschließen: spezielle lufthärtende Magnesiabinder (überwiegend Aushärtung durch Carbonatisierung), Bindemittel auf der Basis von Brucit (überwiegend Aushärtung durch Hydratation) aber auch Magnesiumsilikathydrate (Aushärtung durch Re-

aktion mit dem Nebenprodukt amorphe Kieselsäure), die aufgrund neuerer Informationen nicht auszuschließen sind. Es wird untersucht, ob diese möglichen Entwicklungslinien grundsätzlich das Potential haben könnten, den Massenbaustoff Portlandzement zu ersetzen.

Mit Hilfe einer vereinfachten Prozesskettenanalyse werden für eine zukünftige große Produktionsanlage erste Abschätzungen zu den Stoffströmen und zum Energieaufwand durchgeführt. Die auf ihnen basierenden Abschätzungen zu den Stoffströmen, zum Energieaufwand und dem CO<sub>2</sub>-Einsparpotential des Verfahrens werden denen von Novacem vergleichend gegenüber gestellt.

### 3 Zementindustrie und Klimawandel

Zement ist ein hydraulisches mineralisches Bindemittel, das überwiegend zur Herstellung von Beton verwendet wird, dem nach Wasser weltweit am meisten verwendeten Stoff (WBCSD 2009). Zurzeit wird jährlich mehr als eine Tonne Beton pro Person der Weltbevölkerung verbraucht. Die Zementproduktion weist weltweit große Zuwachsraten auf. Sie wuchs von 1,16 Mrd. Tonnen im Jahr 1990 bis 2008 weltweit auf rund 3 Mrd. Tonnen (USGS 2009), für 2012 wird weltweit eine Zementproduktion von 3,4 Mrd. Tonnen prognostiziert (Harder 2010). Dieser Anstieg wurde bisher insbesondere durch die stark wachsenden Märkte Asiens hervorgerufen.



Annex-II-Staaten sind „developed countries“ nach der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen (United Nations Framework Convention on Climate Change, UNFCCC): EU-15, Australien, Kanada, Island, Japan, Neuseeland, Norwegen, Schweiz und USA.

Abbildung 1: Die Entwicklung der globalen Zementproduktion 1990-2008 nach Daten des U.S. Geological Survey National Minerals Information Center (USGS)

Die großen Zuwachsraten sind insbesondere unter Nachhaltigkeitsgesichtspunkten als problematisch zu betrachten, da die Herstellung von Zement mit hohen CO<sub>2</sub>-Emissionen verbunden ist. Beim Klinkerbrennprozess wird Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) sowohl rohstofflich als auch brennstofflich bedingt freigesetzt. Im Mittel werden global etwa 0,74 Tonnen CO<sub>2</sub> pro Tonne Zement emittiert. Derzeit trägt die Zementindustrie schon mehr als acht Prozent zu den globalen CO<sub>2</sub>-Emissionen bei. Wie in (Achterbosch et al. 2011) aufgezeigt, wird es der Zementindustrie trotz Ausschöpfung aller ihr zur Verfügung stehenden Möglichkeiten wie der Substitution veralteter Anlagen durch Anlagen mit „best available technology“ (BAT), dem verstärkten Einsatz von inerten, puzzolanischen und latent-hydraulischen Klinkerersatzstoffen sowie der zunehmenden Nutzung sekundärer Brennstoffe nicht gelingen, die zukünftigen CO<sub>2</sub>-Emissionen auf dem Niveau von 2005 zu halten. Diese Entwicklung steht im Ge-

gensatz zu Bestrebungen der internationalen Staatengemeinschaft, die Emissionen des klimaschädlichen Gases CO<sub>2</sub> zu verringern.

Da die Möglichkeiten der Zementindustrie zur CO<sub>2</sub>-Reduktion begrenzt sind, werden derzeit verschiedene Ansätze für alternative Bindemittel verstärkt diskutiert, deren Herstellung gegenüber dem Portlandzement deutlich geringere CO<sub>2</sub>-Emissionen aufweisen könnte. Zum Teil basieren diese Alternativen auf schon in der Vergangenheit diskutierten Bindemittelkonzepten bzw. Entwicklungen, die jedoch bislang nur Nischenbereiche besetzen oder sich aus später näher erläuterten Gründen nicht ernsthaft durchsetzen konnten. Hierzu gehören z. B. Zemente auf der Basis von Belit, Calciumaluminat (CAC), Sulfoaluminat (SAC) sowie die Geopolymere (GP), um die Wichtigsten zu nennen. Auf Grund der CO<sub>2</sub>-Problematik werden seit einigen Jahren neue Entwicklungen auf dem Zementsektor, die alle noch weit von der Marktreife entfernt sind, medienwirksam als „die Lösung“ der CO<sub>2</sub>-Problematik der Zementherstellung angepriesen. Einige Entwickler veröffentlichen bereits Abschätzungen zum globalen CO<sub>2</sub>-Reduktionspotenzial unter der Annahme einer vollständigen Umstellung der jetzigen Betonsysteme auf ihre neuen Zemente. In diesem Zusammenhang sind insbesondere Calera, Greensol, Novacem und TecEco zu nennen. Da die Verfahren bislang nicht offengelegt worden sind, können diese Aussagen nicht nachvollzogen werden. Obwohl die Entwicklung „neuer Bindemittel“ in Fachkreisen mit großem Interesse verfolgt wird, fehlt eine umfassendere systemanalytische Auseinandersetzung mit diesen Verfahren und den darauf basierenden „neuen“ Bindemittelkonzepten. Zwar werden neuerdings auf Konferenzen oder in Fachzeitschriften erste Vergleiche mit Portlandzement vorgestellt (Future Cement 2011, Clark 2010, Price 2009, Gartner 2009, Macphee 2009), die Ausführungen sind jedoch eher oberflächlich und stellen nur einige wenige Aspekte insbesondere zu dem theoretischen CO<sub>2</sub>-Einsparpotenzial in den Fokus. Fragen nach dem (kumulierten) Energieaufwand unter Berücksichtigung der gesamten Prozess-Vorkette, der Verfügbarkeit der Rohstoffe für die neuen Massenbaustoffe oder dem Aufwand für die Rohstoffbereitstellung, den großtechnischen Realisierungsbedingungen oder den zu erwartenden ökologischen Auswirkungen sind bisher in der Diskussion praktisch außen vor. Dies alles sind Aspekte, die im Rahmen einer TA von Bedeutung sind.

In diesem Bericht wollen die Autoren aus dem Blickwinkel der Technikfolgenabschätzung auf der Basis von Patentschriften und weiteren öffentlich zugänglichen Informationen untersuchen, ob Novacem das Potential haben könnte, eine echte Alternative zum universellen Massenbaustoff Portlandzement zu sein. Dies kann allerdings nur als eine Momentaufnahme auf der Basis des gegenwärtigen Informationsstandes betrachtet werden.

## 4 CO<sub>2</sub>-Sequestrierung

### 4.1 Carbon Capture and Storage – CCS

Im Zusammenhang mit zukünftigen Möglichkeiten der CO<sub>2</sub>-Emissionsreduktion werden zurzeit in Forschung und Politik End-of-Pipe-Technologien wie z. B. die unterirdische Speicherung oder biologische Sequestrierung des aus den Emissionen von Kraftwerken und industriellen Produktionsanlagen abgeschiedenen CO<sub>2</sub> (Carbon Capture and Storage – CCS) diskutiert. Aufgrund der begrenzten Möglichkeiten der Zementindustrie dem Anstieg der CO<sub>2</sub>-Emissionen entgegenzutreten, könnte der CCS-Technologie große Bedeutung zukommen (ecra 2009). Der CO<sub>2</sub>-Anteil in der Abluft von Zementwerken liegt zwischen 14 % und 33 % und ist damit wesentlich höher, als der fossiler Kraftwerke. Anlagentechnisch stellt es sicher kein unüberwindbares Problem dar, Zementwerke durch die nachträgliche Installation von Post-Combustion-CO<sub>2</sub>-Abscheidern oder – bei größeren Eingriffen in das Anlagen-design – durch Oxyfuel-Brenner CCS-tauglich zu machen.

Für die eigentliche CO<sub>2</sub>-Abscheidung diskutiert man chemische Absorptions- bzw. physikalische Separationsverfahren, letztere häufig in Zusammenhang mit Membran- bzw. Tieftemperatur- oder Drucktechnik. Der Energieaufwand für die Abscheidung hängt vom verwendeten Verfahren ab, Khoo & Tan (2006) geben dafür den Bereich 70 bis 660 kWh pro Tonne CO<sub>2</sub> an. Weitere für die Zementindustrie kostengünstigere Verfahren, wie das Calcium Looping (Bosoaga et al. 2009), sind in einer frühen Entwicklungsphase.

Tabelle 1: Energiebedarf und Abscheideraten für CO<sub>2</sub>-Abscheidetechnologien (Khoo & Tan 2006; Spliethoff 2009)

<b>Technologie</b>	<b>Energiebedarf</b> [kWh/t <sub>CO2</sub> ]	<b>Abscheiderate</b>
<b>Chemische Absorption</b>	330 – 500	95 – 98 %
<b>Membran Abscheidung</b>	70 – 75	82 – 88 %
<b>Kryogene Destillation</b>	600 – 660	90 – 95 %
<b>Pressure Swing Adsorption</b>	160 – 180	85 – 90 %

Da es im Gegensatz zu entsprechenden Projekten im Kraftwerksbereich zurzeit noch keine Pilot- und Demonstrationsanlagen gibt, können belastbare Aussagen zum realisierbaren CO<sub>2</sub>-Reduktionspotenzial noch nicht gemacht werden. Erst im Jahr 2018 soll in Norwegen eine europäische Testanlage in Betrieb gehen.

Der Umgang mit dem abgetrennten CO<sub>2</sub> stellt ein großes Problem dar, da zu seiner Entsorgung weltweit bislang jegliche Infrastruktur fehlt. Für die Zementindustrie dürfte es sich nicht lohnen, für die vergleichsweise geringen CO<sub>2</sub>-Mengen der einzelnen Produktionsanlagen eine eigene Infrastruktur aufzubauen. Folglich ist man vom Fortgang der von staatlicher Seite und im Wesentlichen von den Kraftwerksbetreibern angestoßenen Entwicklung abhängig. Falls man sich für die CCS-Option entscheiden sollte, wird sie vermutlich zunächst vor allem

in den Industrieländern vorangetrieben werden. Die International Energy Agency (IEA) geht davon aus, dass im Jahr 2050 50 % aller Zementanlagen in den Industrieländern mit CCS ausgestattet sein könnten, während man für China und Indien nur mit 20 % rechnet (IEA 2008). Damit würden zwischen 15 % und 20 % der globalen CO<sub>2</sub>-Emissionen einer Einlagerung zugeführt, verbunden mit einem immensen monetären Aufwand von ca. 18-36 Milliarden U.S. \$ (WBCSD 2009) und eventuellen Risiken. Letztlich sind alle in Richtung CCS gehenden Ansätze unter Nachhaltigkeitsgesichtspunkten kritisch zu betrachten, denn End-of-Pipe-Technologien vermeiden CO<sub>2</sub>-Emission nicht ursächlich.

### 4.2 Die mineralische Sequestrierung

Die mineralische Sequestrierung von CO<sub>2</sub> hat ihr Vorbild in den natürlichen Verwitterungsprozessen von Gesteinen, die insbesondere in der Frühzeit der Erdgeschichte eine wichtige Rolle bei der Aufnahme von CO<sub>2</sub> aus der Atmosphäre gespielt haben. Als Produkte dieser Verwitterung entstehen Carbonate bestimmter Metalle, die über geologische Zeiträume von Millionen Jahren stabil sind. Diese Methode zur CO<sub>2</sub>-Speicherung wurde 1990 erstmals von Seifritz vorgeschlagen (Seifritz 1990). Im Los Alamos National Laboratory wurden hierzu erste umfangreiche Untersuchungen durchgeführt (Lackner et al. 1995). Der Grundgedanke dabei ist, natürliche Metalloxide in stabile und damit lagerfähige umweltfreundliche Carbonat-Produkte umzuwandeln. Von besonderem Interesse sind hierbei die Metalle Calcium und Magnesium, die in der Erdkruste weit verbreitet sind, jedoch in der Natur selten als binäre Oxide (CaO bzw. MgO) vorkommen. Da beide Metalle häufig in unterschiedlichen silikatischen Mineralien gebunden sind, steht eine Reihe verschiedenster potenzieller Ausgangsstoffe für die mineralische Sequestrierung zur Verfügung. So haben mafische<sup>1</sup> und ultramafische magmatische Gesteine hohe Gehalte an Magnesium, Calcium und Eisen. Insbesondere sind hier die Mineralien Olivin (MgFe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Serpentin (Mg,Fe,Ni)<sub>6</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>, Enstatit MgSiO<sub>3</sub>, Talk Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> und Wollastonit CaSiO<sub>3</sub> zu nennen.

Für die mineralische Sequestrierung stehen Magnesiumsilikate besonders im Fokus; sie sind nicht nur reaktiver, sondern weisen auch höhere Metalloxidgehalte als Calciumsilikate auf (35-40 Gew.-% MgO vs. 12-15 Gew.-% CaO). Zudem können sie pro Tonne Mineral deutlich mehr CO<sub>2</sub> binden. Typische Magnesiumgehalte ausgewählter natürlicher Magnesiumsilikate sind in Tabelle 2 aufgeführt.

---

<sup>1</sup> Sammelbegriff für Minerale, die in hohem Maße magnesium- und eisenhaltig sind. Es handelt sich um eine Zusammenziehung von **M**agnesium und **F**errum (Eisen).

Tabelle 2: Typische MgO- und CaO-Gehalte von Magnesiumsilikaten (Lackner et al. 1997)

		MgO [Gew-%]	CaO [Gew-%]
<b>Peridotit</b>	<b>Dunit</b>	49,5	0,3
	<b>Harzburgit</b>	45,4	0,7
	<b>Lherzolit</b>	28,1	7,3
<b>Serpentin</b>		~ 4033	~ 0
<b>Gabbo</b>		~ 10	~ 13
<b>Basalt</b>	<b>Kontinentaler Tholeiit</b>	~ 6,2	~ 9,4

Olivin enthält Magnesium und Eisen im Verhältnis von etwa 9:1, d.h. es enthält meist 6-10 Massen-% Eisenoxid. Reines, eisenfreies Olivin Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Dunit) kommt selten vor. Mit einem Anteil von 40 Massen-% ist Olivin Hauptbestandteil des Peridotit, die verbleibenden 60 Massen-% setzen sich im Wesentlichen aus Orthopyroxen, Klinopyroxen und aluminiumhaltigen Mineralien – je nach dem Druck und der Temperatur während der Entstehungsphase Granat, Spinell oder (selten) Plagioklas – zusammen.

Umgewandelte, das heißt verwitterter Peridotit bildet Serpentin (Mg,Fe,Ni)<sub>6</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>. Den Vorgang der Serpentinbildung nennt man Serpentinisierung. Er geht meist von Spalten und Rissen im Gestein aus, die sich mit Serpentin füllen. Daher kommt Serpentin meist als sich schlängelnde Schicht innerhalb anderer Gesteine vor. Der nutzbare Magnesiumgehalt von Rohgestein und die Reaktivität für eine Carbonisierung können in Abhängigkeit von der Gesteinszusammensetzung sehr unterschiedlich sein.

Serpentin ist der Hauptbestandteil des metamorphen Gesteins Serpentin. Meist sind Tiefengesteine in Subduktionszonen zu Serpentin umgewandelt. Zu beachten ist dabei, dass das faserige Serpentinmineral „Chrysotil“ – besser bekannt als Asbest – sehr krebserrregend ist. Die anderen nicht-faserigen Serpentinvarietäten gelten dagegen als ungefährlich.

Peridotit und Serpentin werden hauptsächlich in Ophiolith-Gürtel gefunden – geologische Zonen, in denen die Kontinentalplatten aneinanderstoßen und die Erdkruste aufwerfen. Beide Mineralien kommen in der Erdkruste in sehr großen Mengen vor: Schätzungen gehen von Tausenden von Gigatonnen aus. Größere *Peridotit-Vorkommen* sind in Mitteleuropa selten, vorwiegend an Subduktionszonen der Alpen sind sogenannte „Olivinbomben“ in basaltischen Gesteinen zu finden. Die wenigen abbauwürdigen mitteleuropäischen Vorkommen haben hinsichtlich einer industriellen Nutzung keine größere Bedeutung.

Wichtige Peridotit- und Serpentin-Lagerstätten nach Lackner et al. (1997) sind in Abbildung 2 dargestellt. Es wird deutlich, dass die Aufkommen regional sehr unterschiedlich sein können. In Europa gibt es Fundorte von Serpentin Gesteinen in Deutschland z. B. in Bayern – Erbdorf, in Sachsen – Zöblitz und bei Hohenstein-Ernstthal; in Frankreich im Département Alpes-de-Haute-Provence; in Italien im Aostatal, bei Sondrio und Polcevera, in Ligurien und bei Prato; in Österreich bei Bernstein im Burgenland, nahe Oppenberg (Steiermark), im mittleren Ennstal und in Osttirol; in Russland im Süd-Ural; in den Schweizer Kantonen Graubünden, Uri und Wallis sowie in der Mitte und im Osten Finnlands. Große Vorkommen von mafischem und ultramafischem Gestein sind auch in Oman und im Osten Australiens zu

finden. Auch die Rohstoffreserven von diesem Gestein in den USA sind beachtlich: eine neuere Erhebung gibt an, dass sie 500 Jahre ausreichen würden, um die dortigen CO<sub>2</sub>-Emissionen zu binden, vorausgesetzt, sie wären auf dem Niveau der gegenwärtigen Emissionen von ca. 7 Gt/a (Zevenhoven 2011).

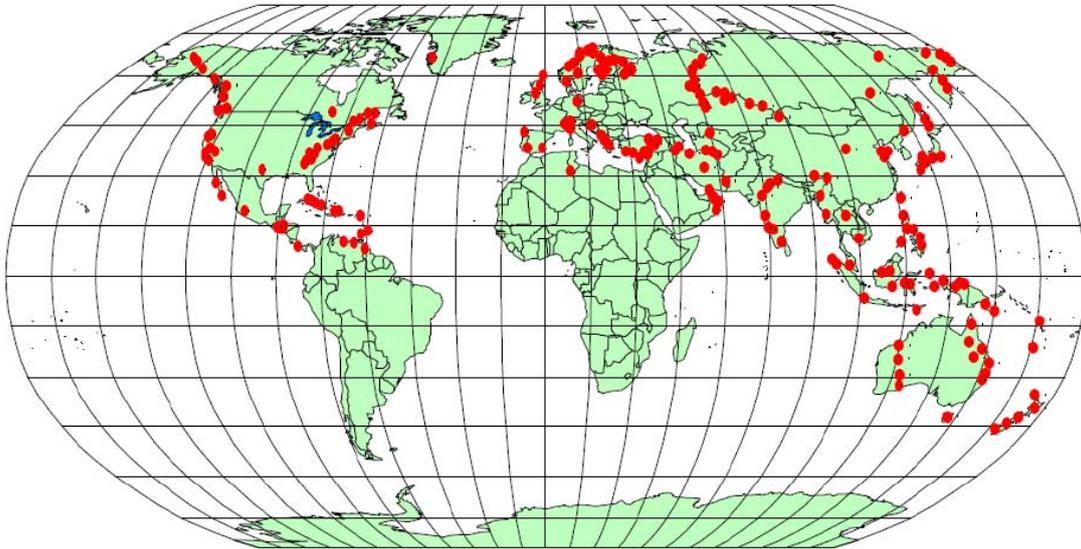


Abbildung 2: Bekannte Peridotit- und Serpentin-Lagerstätten nach Lackner et al. (1997)

Die wissenschaftliche und technische Herausforderung für die mineralische Sequestrierung besteht darin, einen niederenergetischen, ökonomischen Weg zu finden, die Carbonisierung beschleunigt ablaufen zu lassen. Zwar sind Reaktionen von Olivin bzw. Serpentin<sup>2</sup> mit CO<sub>2</sub> thermodynamisch begünstigt – sie verlaufen exotherm – kinetisch sind sie jedoch stark gehemmt (Reaktionszeiten unter natürlichen Bedingungen: einige hunderttausend Jahre!). Da sie bevorzugt bei Temperaturen zwischen 120 °C und 200 °C und bei hohen Drücken (30-200 bar) ablaufen, benötigen sie zu ihrer technischen Umsetzung einen Autoklaven mit überkritischem CO<sub>2</sub>. Die Forschung konzentriert sich auf die Nutzung von Serpentin, da es häufiger als Olivin vorkommt. *Serpentin* enthält typischerweise 5-8 Gew.-% Eisenoxid und ca. 13 Gew.-% Wasser, in geringen Anteilen auch Nickel.

In den letzten 20 Jahren wurden große Anstrengungen unternommen, um die mineralische Sequestrierung voranzubringen. Wichtige Grundlagen wurden in umfangreichen Untersuchungen insbesondere in den USA – im Los Alamos National Laboratory (Lackner et al. 1995; 1997) und im National Energy Technology Laboratory, Albany (O'Connor et al. 2001a; O'Connor et al. 2001b; Gerdemann et al. 2007) – sowie in Finnland – an der Åbo Akademi University Turku (Teir et al. 2009) und an der Helsinki University of Technology (Zevenhoven et al. 2001) – erarbeitet.

---

<sup>2</sup>  $\frac{1}{2} \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{CO}_2 = \text{MgCO}_3 + \frac{1}{2} \text{SiO}_2 - 95 \text{ kJ/mol}$   
 $\frac{1}{3} \text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{CO}_2 = \text{MgCO}_3 + \frac{2}{3} \text{SiO}_2 + \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O} - 64 \text{ kJ/mol}$

Es wurden verschiedene Methoden für eine mineralische Sequestrierung entwickelt, unterschieden wird hier zwischen der *direkten* und *indirekten Carbonisierung*. Im Prinzip ist die *direkte Carbonisierung* das einfachere Verfahren, denn sie setzt in *einem Reaktionsschritt* die Mineralien mit CO<sub>2</sub> zu Carbonaten um. Das Herauslösen der gewünschten Metalle aus dem silikatischen Gestein in wässriger Phase und die Umsetzung mit gelöstem CO<sub>2</sub> (sogenannte *wässrige direkte Carbonisierung*) werden in *einem* Reaktor durchgeführt. Dieses hydrothermale Verfahren wurde am National Energy Technology Laboratory, Albany entwickelt (O'Connor et al. 2001) und gilt als die am weitesten entwickelte Methode zur mineralischen Sequestrierung, wie im nächsten Kapitel näher erläutert wird. Daneben ist auch die direkte Gas-Feststoff-Methode zu nennen, die die Mineralien direkt mit CO<sub>2</sub>-Gas umsetzt. Allerdings verlaufen diese Reaktionen bisher viel zu langsam.

Alternativ gibt es auch Methoden, in denen die Carbonisierung in mehreren aufeinander folgenden Prozessschritten erfolgt, das Metall also in einem ersten Schritt aus dem Mineral extrahiert wird und die Carbonisierung anschließend in einem *separaten* Reaktor abläuft. Bei dieser *indirekten Carbonisierung* werden in der ersten Stufe meist Säuren und Basen (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH, NaOH, KOH, NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, und NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) eingesetzt. Hier sind auch Verfahren zu nennen, die pH-Wert Änderungen der Lösung ausnutzen (pH swing), um das Extraktionsvermögen bzw. das Ausfällen der Metallcarbonate zu verbessern (Yogo et al. 2005, Kodama et al. 2008). Weitere Methoden zur mineralischen Sequestrierung werden in dem empfehlenswerten Review von Sipilä et al. (2008) vorgestellt, für einen aktuellen Überblick sei auf Zevenhoven et al. (2011) verwiesen.

Auch wenn in den zurückliegenden Jahren viele Erkenntnisse zu den chemischen Abläufen (Kinetik, Einflussfaktoren, Reaktionsbedingungen) gewonnen wurden, ist die mineralische Sequestrierung bisher weit von einer ökonomischen, großtechnischen Umsetzung entfernt. Die nachfolgend genannten Schwierigkeiten gelten bisher als noch nicht gelöst:

- Um die Carbonisierung gegen die kinetischen Hemmungen zu aktivieren, bedarf es bisher einer aufwändigen Vorbehandlung (Feinmahlen unter 40 µm) der silikatischen Ausgangsstoffe, die extrem energieintensiv sein kann. Wird Serpentin eingesetzt, wird von Experten zusätzlich auch eine thermische Vorbehandlung auf 630°C favorisiert.
- Die Forschung konzentriert sich bisher bei der Umsetzung auf die wässrige direkte Carbonisierung. Bei dieser hydrothermalen Behandlung werden wässrige Suspensionen mit einem Feststoffanteil von 10-30 Massen-% eingesetzt. In der Regel werden ihr große Mengen von Additiven (NaHCO<sub>3</sub> und NaCl) zugesetzt, um in der wässrigen Phase hohe Carbonat-Konzentrationen zu ermöglichen. Thermische Prozesse, in denen für die Gewinnung von Feststoffen große Wassermengen verarbeitet werden müssen, sind in der Regel energetisch ungünstig.
- Die Umsetzung der silikatischen Ausgangsstoffe in Carbonate läuft unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht vollständig ab. Um akzeptable Umsetzraten innerhalb einer Stunde zu erhalten, haben sich Drücke um 150 bar bei Temperaturen von 100-200°C als günstig erwiesen. Man verdeutliche sich, dass z. B. in einem 1 Gigawatt-Steinkohlekraftwerk mehr als 1.000 t CO<sub>2</sub> pro Stunde abgeschieden und umgesetzt werden müssen. Die großtechnische Realisierung von Hochdrucksynthesen ist eine technische Herausforderung, die an ihre Grenzen stößt. Der apparative Aufwand ist mit

hohen Investitions- und Betriebskosten verbunden, auch aufgrund hoher Sicherheitsauflagen.

- Erfahrungen zur mineralischen Sequestrierung wurden in der Regel bisher in kleinen Laborreaktoren gesammelt, die im Batchbetrieb laufen. Da sich eine ständige intensive Durchmischung der Suspension für die Reaktion als günstig erwiesen hat, werden meist Rührreaktoren, z. T. auch Flow-Loop-Reaktoren mit hoher Turbulenz eingesetzt. Diese Reaktortypen sind i. A. großen Problemen durch hohen Abrieb und Korrosion ausgesetzt. Die Realisierung einer intensiveren Durchmischung ist in Hochdruckreaktoren großer Dimensionierungen eine Herausforderung.
- Der *kontinuierliche* Autoklavenbetrieb mit großen Massendurchsätzen ist eine immense technische Herausforderung, für die noch erheblicher Forschungsbedarf besteht (MIT 2004). Versuche eines kontinuierlichen Betriebs sind bisher eher als semi-kontinuierlich einzustufen. Das Up-Scaling auf größere technische Dimensionen, das auch ökonomisch vertretbar wäre, ist bislang nicht realisiert. Schon die Vorstufe einer großtechnischen Realisierung einer Anlage mit kontinuierlichem Betrieb ist uns nicht bekannt.
- Bei der hydrothermalen Carbonisierung ist das Recycling der Suspension bisher wenig beachtet worden (Sipilä et al. 2008). Es ist wegen der hohen Konzentrationen darin gelöster Additive unerlässlich, um eine Aufsalzung der Produkte und Abwässer zu vermeiden. Ein hoher Verbrauch an Additiven, insbesondere des Natriumhydrogencarbonats, würde einen ökologisch (stofflich wie energetisch) nicht zu vernachlässigenden Rucksack für die gesamte Prozesskette bedeuten.
- Die hohen Massendurchsätze seien abschließend am Beispiel eines 1-Gigawatt-Kraftwerks verdeutlicht: Um die stündlich anfallenden 1.000 Tonnen CO<sub>2</sub> zu binden, würden jährlich ca. 15 Mio. Tonnen Magnesiumsilikate benötigt werden; daraus würden ca. 22 Mio. Tonnen Magnesiumcarbonate erzeugt, die entsorgt werden müssen. Zur Entsorgung wird eine Infrastruktur und Logistik immensen Ausmaßes benötigt. Zudem ist dabei zu berücksichtigen, dass mehr Material gelagert werden muss, als dem „Bergwerk“ (z.B. Olivin) entnommen wurde. Auch wenn das „Endprodukt“ nicht an der gleichen Stelle deponiert würde, an der das Ausgangsmaterial gewonnen wurde, sind allein durch seinen Abbau lokal erhebliche Eingriffe in die Landschaft zu erwarten. Sowohl der energetische als auch der ökologische Rucksack dieser Aktivitäten ist bislang kaum berücksichtigt worden. Der Energieverbrauch für die Sequestrierung dürfte deutlich mehr als 20 % der im Kraftwerk erzeugten Energie in Anspruch nehmen (Herzog 2002; IPCC 2005; Sipilä et al. 2008). Eine CO<sub>2</sub>-Bilanz für die gesamte Kette (einschließlich des Transports) fehlt bislang.
- Viele Autoren kommen zu dem Schluss, dass die Kosten der mineralischen Sequestrierung gegenwärtig gegenüber denen der geologischen Einlagerung von CO<sub>2</sub> nicht konkurrenzfähig sind. Allein die Kosten für den eigentlichen Vorgang der Carbonisierung werden für die vorgestellten Verfahrenskonzeptionen von Huijgens et al. (2007) auf etwa 60-240 € pro Tonne abgetrenntes CO<sub>2</sub> geschätzt. Die Kosten für die Gewinnung der silikatischen Mineralien, die CO<sub>2</sub>-Abscheidung bzw.-Verdichtung sowie für den Transport der Rohstoffe und Produkte sowie deren Einlagerung sind dabei nicht berücksichtigt. Zudem ist zu beachten, dass die Bilanzierung nicht auf den Daten einer realisierten Großanlage beruht, sondern ausschließlich auf Laborbedingungen. Insbesondere die bereits genannten Probleme des Up-Scaling auf großtechnische Anlagen machen eine

Kostenabschätzung recht unsicher. Dennoch weisen die ersten Rechnungen schon jetzt darauf hin, dass die Wirtschaftlichkeit der Verfahren kaum gegeben sein dürfte.

Tabelle 3: Vergleich der Kosten für ausgewählte Szenarien zur mineralischen Sequestrierung, jedoch ohne die Berücksichtigung der Gewinnung silikatischer Mineralien, der CO<sub>2</sub>-Abscheidung bzw. -Verdichtung und dem Transport nach Huijgens et al. (2007).

Kosten (€/t CO <sub>2</sub> )	Ausgangsstoff	Methode	Medium
86	Wollastonit	Direkt	Wasser
102	Wollastonit	Direkt	Wasser
60	Olivin	Direkt	Wasser <sup>2</sup>
238	Serpentin <sup>1</sup>	Direkt	Wasser <sup>2</sup>
>138	Mg-Silikate	Indirekt	Salzsäure

<sup>1</sup> Mit thermischer Vorbehandlung

<sup>2</sup> Additive NaHCO<sub>3</sub> und NaCl

Eine andere denkbare eventuell kostengünstigere Möglichkeit CO<sub>2</sub> zu binden bietet die Herstellung *löslicher* mineralischer Produkte zur Einleitung ins Meer. Statt der Einlagerung schwer löslicher mineralischer Produkte aus der mineralischen Sequestrierung, wäre es eine interessante Alternative, im Autoklavenprozess lösliche Hydrogencarbonate zu erzeugen, die ins Meer geleitet die Alkalität des Meerwassers erhöhen und damit auch dessen CO<sub>2</sub>-Bindungsvermögen steigern würden (Lackner 2002, Royal Society 2009). Dieser Ansatz hat gegenüber der mineralischen Sequestrierung den Vorteil, dass pro Silikat-Molekül statt einem Molekül nun zwei Moleküle CO<sub>2</sub> im Meerwasser gebunden werden. Klimaforscher und Ozeanologen suchen schon länger nach Möglichkeiten, der Meereswasserversauerung entgegen zuwirken, welche die CO<sub>2</sub>-Pufferkapazität negativ beeinflusst. Die Auswirkungen einer solchen Maßnahme auf die Biota (z. B. Plankton, Muscheln, Korallen) kann nicht endgültig bewertet werden (Royal Society 2009). Bekannt ist jedoch, dass calcium-anreichernde Organismen wie Muscheln, Seeigel oder Korallen sehr sensibel auf Änderungen der Aragonit (Calciumcarbonat) -Sättigung des Meerwassers und seiner Acidität reagieren (Matthews et al. 2009, Feely et al. 2004, Orr et al. 2005).

Im folgenden Abschnitt werden einige wichtige Prozessschritte der mineralischen Sequestrierung ausführlicher erläutert. Es wird dabei deutlich, welchen Herausforderungen sich die Erfinder von Novacem<sup>®</sup> stellen müssen, wenn sie ein Verfahren entwickeln, das großtechnisch realisierbar sein muss, um *Massenströme* bewältigen zu können.



## 5 Diskussion ausgewählter Prozessschritte der wässrigen direkten CO<sub>2</sub>-Sequestrierung

### 5.1 Gewinnen, Brechen und Mahlen der Ausgangsstoffe

Die Gewinnung der für die mineralische Sequestrierung eingesetzten Rohstoffe orientiert sich an den gängigen Prozessen der Erzgewinnung, wie z. B. von Kupfererzen oder von Kalkstein. Alle dazu notwendigen Grundoperationen sind in der Literatur gut dokumentiert. Serpentin oder Olivin werden in einer oberirdischen Lagerstätte gebrochen und in der Regel vor Ort zerkleinert. Für das Brechen (typisch der Einsatz von Prallbrechern<sup>3</sup>) können Energieverbräuche von 1-2 kWh pro Tonne gebrochenes Gestein angesetzt werden (FFE 1999, O'Connor et al. 2001 b). Für die Transportlogistik sind die gleichen Transportmethoden und -wege zu Grunde zu legen, wie für ein konventionelles Zementwerk. Für die Baufahrzeuge am Steinbruch und den Transport zum Standort der Sequestrierungsanlage ist der Dieselverbrauch (typische Strecke: ca. 3 km) zu berücksichtigen. Dort wird das zerkleinerte Gestein auf die gewünschte Feinheit gemahlen – in der Literatur wird oft ein Wert um 75 µm angegeben – wofür mindestens 11 kWh pro Tonne (O'Connor et al. 2001 b) zu veranschlagen sind. Als Produkt erhält man abhängig von dem eingesetzten Gestein ein feingemalenes heterogenes Gemisch variierender Zusammensetzung und unterschiedlicher Beimengungen. Für die Einlagerung in Vorratssilos, die meist mit Hilfe von Förderbändern erfolgt, kann ein typischer Energiebedarf von ca. 1,5 kWh pro Tonne angesetzt werden.

Um ausschließlich die gewünschten Rohstoffe zu erhalten – insbesondere wenn die Gesteine nur in Zwischenschichten vorkommen („Maserung des Gesteins“) – sind gegebenenfalls zusätzlich Anreicherungsverfahren (z.B. Methoden der Schwerkraft-Trennung – gravity separation) zu berücksichtigen, für die O'Connor einen Energiebedarf von mindestens 4 kWh pro Tonne abschätzt.

### 5.2 Magnetit-Abscheidung

Olivin und Serpentin enthalten ca. 5-8 % Eisenoxid. Das Eisenoxid kann in Form von Magnetit oder Hämatit vorliegen. Serpentin kann höhere Anteile Magnetit enthalten als Olivin (Beard 2009), in bestimmten Fällen liegt fast das gesamte Eisenoxid als Magnetit vor (Teir et al. 2009). Wie der Name impliziert, hat diese Substanz magnetische Eigenschaften. Ein hoher Anteil von Magnetit bietet die Möglichkeit, Eisen fast vollständig mit Hilfe einer magnetischen Abscheidung aus den Rohstoffen zu entfernen (IPCC 2005). Für den Energieaufwand können Werte um 2 kWh/t Rohstoff veranschlagt werden (Bikbov 2004; Metso Minerals 2003).

---

<sup>3</sup> Prallbrecher zerkleinern das Gestein dadurch, dass das Brechgut mit hoher Geschwindigkeit auf härteres ggf. scharfkantiges Material aufschlägt.

### 5.3 Vorbehandlung und Aktivierung

Die Umsetzung der Magnesiumsilikate mit  $\text{CO}_2$  ist, wie schon erwähnt, thermodynamisch möglich (exotherm), jedoch ist sie kinetisch stark gehemmt. Methoden, welche die Reaktion beschleunigen, sind daher von großer Bedeutung. Somit muss für Umsetzungen in ökonomisch vertretbaren Reaktionszeiten eine *Aktivierung der Ausgangsstoffe* entweder auf mechanischem, thermischem oder chemischem Wege erfolgen. Wegweisende Untersuchungen hierzu wurden, insbesondere von den schon genannten Arbeitsgruppen in den USA und Finnland durchgeführt

*Mechanische Methoden* vergrößern die Oberflächen von Serpentin/Olivin durch Aufmahlen. Allgemein gilt, dass mit zunehmender Feinheit der Ausgangsmaterialien die Reaktivität für eine Carbonisierung zunimmt, allerdings steigt mit dem Feinheitsgrad auch der notwendige Energieaufwand: für eine Mahlung auf unter  $38\ \mu\text{m}$  (Kugelmühle) werden  $70\ \text{kWh}$  pro Tonne angegeben (Gerdemann et al. 2007); eine Ultrafeinmahlung auf unter  $10\ \mu\text{m}$ , bei der SMD-Mühlen (Stirred Media Detritor mill) eingesetzt werden können, erfordert Energieverbräuche von mehr als  $150\ \text{kWh}$  pro Tonne. Mit zunehmender Feinheit der Ausgangsmaterialien verstärkt sich das Problem, das bei der Carbonisierung nicht umgesetzte Material abzutrennen, um es wieder in den Prozess zurückführen zu können (Herzog 2002). Vor ihrer Rückführung müssen diese verbliebenen nicht umgesetzten Olivin- bzw. Serpentinpartikel, die während ihrer Verweilzeit im Reaktor mit einer Passivierungsschicht aus amorpher Kieselsäure überzogen wurden, gegebenenfalls reaktiviert werden. Dazu werden überwiegend mechanische (abrasive) Verfahren eingesetzt.

Die chemischen Methoden, mit denen die Reaktivität von Serpentin/Olivin verbessert werden kann, vergrößern die spezifische Oberfläche der Ausgangsmaterialien. Es werden dazu Säuren und Laugen wie z. B.  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  und  $\text{NaOH}$  genutzt (Alexander et al. 2007; Maroto-Valer et al. 2004; 2005), deren Verwendung jedoch aus Nachhaltigkeitsgründen als kritisch zu bewerten ist: Ihr Einsatz in einem aufwändigen *nasschemischen* Verfahren, erfordert die Kreislaufführung bzw. Aufarbeitung der Lösung sowie die Regeneration dieser Hilfschemikalien. Neben dem dafür notwendigen Energieaufwand wirkt sich auch der mit diesen Verfahren verbundene ökologische Rucksack bei einer Bewertung ungünstig aus.

Wasserhaltiger Roh-Serpentin ist in der Regel wesentlich reaktionsärmer als Olivin, somit kommt dessen Aktivierung eine besondere Bedeutung zu. Hierzu wird eine bis zu zweistündige thermische Vorbehandlung bei ca.  $630^\circ\text{C}$  durchgeführt, die zu einer Entwässerung des Materials und wohl auch zu einer Umwandlung des Kristallgefüges führt. Die anschließende Umsetzung mit  $\text{CO}_2$  verbessert sich auf diese Weise signifikant (O'Connor et al. 2004, Lackner et al. 1995). Das NETL gibt für diese Aktivierung einen Energieaufwand von  $293\text{--}326\ \text{kWh}$  pro Tonne an (Gerdemann et al. 2007, O'Connor 2005). Neuere Forschungsergebnisse weisen darauf hin, dass auch kürzere Behandlungszeiten möglich wären, die den Energieeinsatz merklich verringern könnten (Sipilä et al. 2008). Oft wird bei Serpentin eine Kombination von thermischer Aktivierung und anschließender Feinmahlung (z. B.  $32\ \mu\text{m}$ ) durchgeführt.

## 5.4 Carbonisierung

Die von O'Connor et al. (2001) vorgeschlagene *direkte Carbonisierung in wässrigem Medium* gilt in Fachkreisen als der viel versprechendste Weg zur Umsetzung von Magnesiumsilikaten mit CO<sub>2</sub>, daher wird in diesem Artikel ausschließlich diese Methode erläutert.

Die Carbonisierung der feingemahlten, eventuell thermisch vorbehandelten Ausgangsstoffe findet hydrothermal bei Drücken um 120-150 bar und Temperaturen zwischen 100-200°C im Autoklaven statt. Dazu werden die Ausgangsstoffe in Form einer 10-30 %ige Suspension<sup>4</sup> aufgegeben. Hohe Drücke verschieben den pH-Wert der Suspension in Richtung „neutral“. Im Autoklaven liegt unter diesen Reaktionsbedingungen somit quasi ein „Zweiphasen-System“ vor: die Suspension als wässrige Phase und das überkritische CO<sub>2</sub>, das aufgrund seiner Dichte (um 0,2 g/cm<sup>3</sup>) die leichtere Phase ist.

Die Reaktionen im Autoklaven werden durch verschiedene Bedingungen bestimmt wie Temperatur, Druck, Reaktionsdauer, pH-Wert der Lösung, Additive, statische oder dynamische Reaktionsführung oder Reaktivität der Ausgangsverbindungen. Ziel der komplexen Reaktionen es ist, Magnesium optimal aus der Silikat-Matrix zu lösen und das entstandene Magnesiumcarbonat nahezu vollständig auszufällen.

Bestimmte *Additive* in der Suspension können die Umsetzung der Magnesiumsilikate mit CO<sub>2</sub> deutlich verbessern. Für die Carbonisierung ist u. a. das Kohlensäuregleichgewicht entscheidend, besonders günstig ist ein hoher Hydrogencarbonatgehalt, aber auch die Ionenstärke der Lösung, das heißt die Art der Kationen (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, etc.) hat Auswirkungen auf die Reaktivität. Aus diesem Grund wird der Suspension meist NaCl zugesetzt. Hohe Hydrogencarbonat-Konzentrationen begünstigen zudem auch die Magnesit-Abscheidung (Chen et al. 2006). Bevorzugt werden 0,64-molare Natriumhydrogencarbonat- und 1-molare Natriumchloridlösungen eingesetzt (O'Connor et al. 2001, Sipilä et al. 2008). Untersuchungen mit 5,5-molaren Kaliumhydrogencarbonat-Lösungen haben gezeigt, dass mit dieser Lösung die Umsetzraten deutlich verbessert werden können (McKelvy 2006, Plasynski 2008).

Die folgenden Ausführungen verdeutlichen, dass es notwendig ist, große Mengen von Additiven einzusetzen: Einem Kubikmeter einer 15 %igen serpentinhaltigen Suspension, die 167 kg Serpentin und bestenfalls 65 kg MgO enthält, müssen ca. 46 kg NaHCO<sub>3</sub> bzw. 49 kg NaCl zugesetzt werden. Würde zur Verbesserung der Umsetzraten KHCO<sub>3</sub> als Additiv gewählt werden, wären 468 kg KHCO<sub>3</sub> pro Kubikmeter Suspension notwendig.

Der Kreislaufführung bzw. dem Recycling der Additive kommt für die Gesamtbetrachtung dieser Verfahrensweise große Bedeutung zu. Aufgrund ihrer hohen Konzentrationen in der Suspension sind in diesem Zusammenhang auch die merklichen Verluste (Verschleppungen, Umwandlung, etc.) zu beachten, die eine Nachdosierung notwendig machen. Um Verluste der Additive zu minimieren, ist eine Filtration erforderlich<sup>5</sup>, bei der möglichst viel

---

<sup>4</sup> Viele Untersuchungen werden bei eher niedrigen Konzentrationen durchgeführt.

<sup>5</sup> Hydrocarbonat-Lösungen sind bei höheren Temperaturen unter Druck stabil. Bei *Normaldruck* kommt es in gesättigten NaHCO<sub>3</sub>-haltigen Lösungen teilweise zu einem Zerfall des NaHCO<sub>3</sub> in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> und Wasser (Umkehrung der Reaktion: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> ↔ 2 NaHCO<sub>3</sub>).

Suspension zurückgewonnen wird. Bei einer Gesamtbilanzierung sind die ökologischen Rücksäcke für die Herstellung und Nutzung der Additive zu berücksichtigen. Es sei hier nochmals erwähnt, dass in bisherigen Untersuchungen die Rückgewinnung der Suspension und der darin enthaltenen Additive kaum berücksichtigt worden ist (Sipilä et al. 2008).

Im Autoklaven können abhängig von den Reaktionsbedingungen verschiedene hydratisierte Magnesiumcarbonate wie z. B. Nesquehonit ( $\text{MgHCO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Hydromagnesit ( $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) oder Magnesit ( $\text{MgCO}_3$ ) entstehen (Hänchen 2008, King 2010, Chizmeshya 2006). Bei Temperaturen im Bereich  $100\text{--}120^\circ\text{C}$  werden bevorzugt (Hydro-) Magnesite, bei höheren Temperaturen Magnesite als Hauptprodukt gebildet. Abbildung 3 zeigt am Beispiel Synchrotron-gestützter Röntgenbeugungsuntersuchungen für die Reaktion von Lizardit (Serpentin) mit  $\text{CO}_2$ , dass mit zunehmender Temperatur die Bildung von  $\text{MgCO}_3$  begünstigt wird.

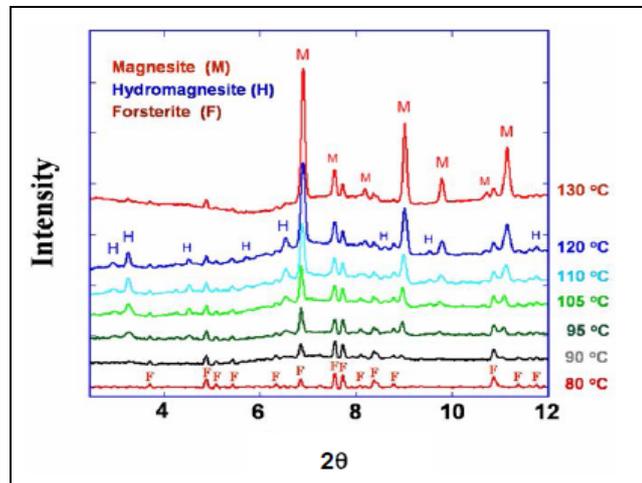


Abbildung 3 Temperatur-Abhängigkeit der Bildung von Hydromagnesit bzw. Magnesit am Beispiel der Carbonisierung von Lizardit (Serpentin) bei 150 bar in einer Suspension mit  $0.64 \text{ M NaHCO}_3 + 1.00 \text{ M NaCl}$ -Lösungen; Synchrotron-Röntgenbeugungs-aufnahmen ( $0,3738 \text{ \AA}$ ) bei einem Beugungswinkel von  $2\theta$  zwischen  $2$  und  $12^\circ$  (Chizmeshya et al. 2006)

Zu den erzielbaren Umsetzungsraten werden in der Literatur unterschiedliche Angaben gemacht (O'Connor et al. 2005; Chizmeshya et al. 2003; Sipilä et al. 2008). Herzog (2002) hat darauf hingewiesen, dass die im Labormaßstab erzielten hohen Umsetzungsraten nicht ohne weiteres auf einen großtechnischen Prozess übertragen werden können. In Tabelle 4 sind für verschiedene Gesteine die höchsten unter bestimmten Bedingungen erzielten Umsetzungsraten angegeben.

---

Dies würde ein Abtrennen der wässrigen Phase unter Druck bedeuten oder vor der Filtration bei Normaldruck eine Abkühlung der Suspension auf unter  $100^\circ\text{C}$  erfordern.

Tabelle 4: Maximale Umsetzungsdaten aus Einzeltests im Batchbetrieb unter Rühren: 1 h Reaktionszeit, T = 185 °C, p = 150 bar, 15 % Feststoffe in der Suspension; 0,64 M NaHCO<sub>3</sub>; 1 M NaCl (O'Connor et al. 2005).

Gestein	Mineral	Formel	Umsetzungsgrad
Serpentin	Antigorit	Mg <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	92 %
Olivin	Fayalit	Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	66 %
Olivin	Fosterit	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	81 %
Serpentin	Lizardit	Mg <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	40 %

Als Bezugsmaß werden in vielen Studien die in einer Stunde erzielbaren Umsetzraten angegeben. Eine Reaktionsdauer von 1-2 h dürfte auch aus wirtschaftlichen Gründen günstig sein. Abbildung 4 zeigt die von der Reaktionszeit abhängigen Umsetzungsdaten für Olivin, Serpentin und Wollastonit (CaSiO<sub>3</sub>) (Gerdemann et al. 2007) bei 185 °C und 150 bar.

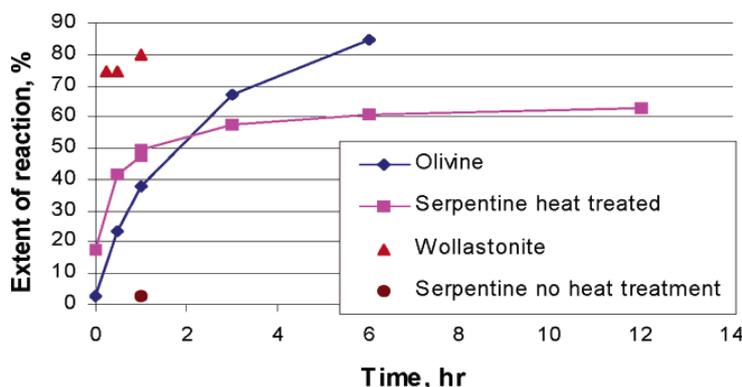


Abbildung 4: Von der Reaktionszeit abhängige Umsetzungsdaten für Olivin, Serpentin und Wollastonit (CaSiO<sub>3</sub>) (Gerdemann et al. 2007)

In ihrem „Literature Review 2005-2007“ geben Sipilä et al. (2008) für optimierte Reaktionsbedingungen die in folgender Tabelle aufgeführten, innerhalb einer Stunde erzielbaren Umsetzungsdaten an:

Tabelle 5: Die innerhalb einer Stunde für optimierte Reaktionsbedingungen erzielbaren Umsetzungsdaten für Olivin und aktiviertes Serpentin (Sipilä et al. 2008).

	Olivin	Serpentin
Druck/Temperatur	150 bar, 185 °C	115 bar, 155 °C
Umsetzungsrate	ca. 50 %	ca. 74 %

Im Autoklaven-Prozess entsteht überwiegend kristallines Magnesit (King 2010; Bearat 2006; Guthrie et al. 2001). Die Morphologie des kristallinen MgCO<sub>3</sub> ist abhängig von den Reaktionsbedingungen (King 2010), insbesondere von der Reaktionszeit. Bei den oben genannten Reaktionsbedingungen und Reaktionszeiten um eine Stunde fällt es feinkristallin (kleiner

10  $\mu\text{m}$ ) an (Bearat 2006; O'Connor et al. 2001 b; O'Connor et al. 2001 c). Guthrie et al. (2001) weisen darauf hin, dass auch Magnesit-Agglomerate dieser Größenordnung entstehen können.

Guthrie et al. (2001) und O'Connor et al. (2000) haben beobachtet, dass Magnesit auch räumlich getrennt von Kieselsäure gebildet werden kann oder Kieselsäure in Magnesitkristalle einwächst (Bearat 2006). Längere Reaktionszeiten (bis zu 48 h) führen zu größeren rhomboedrischen Magnesit-Kristallen (O'Connor et al. 2001 c), jedoch sind solche Reaktionszeiten unökonomisch. Auch die amorphe Kieselsäure fällt feinkörnig an ( $< 10 \mu\text{m}$ ), so dass ein Klassieren zur Abtrennung der Kieselsäure schwierig sein dürfte. Dies trifft auch für nicht umgesetztes feinkörniges Serpentin/Olivin zu: Je feiner das Korn der Ausgangsmaterialien, desto reaktiver ist das Material aber umso schwieriger wird eine mechanische Abtrennung der nicht umgesetzten Materialien.

Da die Carbonisierung mit fortschreitender Reaktionsdauer aufgrund der Passivierung der Serpentin/Olivin-Partikel durch Kieselsäureschichten zum Erliegen kommt (Guthrie et al. 2001), wird mit abrasiven Methoden versucht, die Kieselsäureschichten zu entfernen. Die Suspensionen werden aus diesem Grund *mit hoher Geschwindigkeit* gerührt, um Stöße zu erzeugen; zu diesem Zweck werden auch Kugeln verschiedener Materialien mit eingebracht oder es wird Quarz als Schleifmittel-Zusatz hinzugefügt.

Die genannten Versuche wurden im Labor mit Reaktoren meist *im Batchbetrieb* durchgeführt, es sind nur relativ wenige Versuche mit quasi-kontinuierlichen Verfahren bekannt. So wurde von Munz et al. (2009) durch Hintereinanderschaltung von Rührreaktoren ein kontinuierlicher Betrieb simuliert. Penner et al. (2004) haben ein Verfahren entwickelt, bei dem der eigentlich notwendige ein Kilometer lange Rohrreaktor durch einen ringförmigen Reaktor – einen *Flow-Loop-Reaktor* – simuliert wird. Darin wird die Suspension im Kreislauf geführt, mit Hilfe von Pumpen und anderen Einbauten werden hohe Strömungsgeschwindigkeiten und Turbulenzen erzeugt, um akzeptable Umsetzungsraten zu erzielen. Durch Korrosion oder Abrieb können bei allen Systemkomponenten jedoch große Probleme auftreten.

## 6 Novacem<sup>®</sup> – Historie und Gegenwart

Die Firma Novacem ist eine Ausgründung des Imperial College, London. Das Start-up Unternehmen hat sich das Ziel gesetzt, ein marktfähiges zementäres Bindemittel zu entwickeln, bei dessen Herstellung kein rohstoffliches CO<sub>2</sub> freigesetzt wird und das den Massenbaustoff Portlandzement ersetzen kann. Die Herstellung dieses Bindemittels gleichen Namens basiert technologisch auf der mineralischen Sequestrierung, es wird die Methode der direkten wässrigen Carbonisierung eingesetzt. Im Gegensatz zur mineralischen Sequestrierung wird dabei jedoch kein einzulagerndes Produkt erzeugt, sondern ein Produkt mit Wertschöpfung. Diese Forschungsanstrengungen von Novacem können für die Weiterentwicklung der mineralischen Sequestrierung durchaus einen wichtigen Beitrag leisten.

Aus Gründen des Schutzes vor Nachahmern hat Novacem bisher nur wenige Informationen zum Bindemitteltyp und Herstellungsverfahren dieses Zements offengelegt. Neben verschiedenen Veröffentlichungen auf der Homepage von Novacem oder Tagungsbeiträgen kann auch auf ein Patent aus dem Jahr 2009 mit dem Titel „Binder Composition“ (Novacem 2009 b) zugegriffen werden. Allerdings entspricht sein Inhalt nicht mehr dem gegenwärtigen Entwicklungsstand. Es gibt Indizien, die dafür sprechen, dass ab 2010 ein Paradigmenwechsel bezüglich des Aufbaus des Bindemittels und des Prinzips seines Aushärtens stattgefunden hat. Diese Sachverhalte werden im Folgenden näher erläutert.

Um basierend auf dem gegenwärtigen Stand der Entwicklung des Bindemittels Novacem erste systemanalytische Einschätzungen zum Aufbau und dem Prinzip seines Aushärtens sowie zum möglichen Herstellungsverfahren, zu den benötigten Ressourcen und den Stoffströmen, zum Energieaufwand und zum CO<sub>2</sub>-Einsparpotential vornehmen zu können, sind die Inhalte der Präsentationen und Internetauftritte, Pressemitteilungen und Interviews vor dem Zeitfenster 2008-2011 analysiert worden.

Auf Basis dieser Auswertungen werden verschiedene Bindemittelkonzepte hergeleitet und diskutiert, die nach dem derzeitigen Wissensstand Novacem<sup>®</sup> zugrunde liegen könnten. Hierbei werden auch Plausibilitätsannahmen herangezogen, die auf Erkenntnissen der Zementchemie beruhen.



## 7 Zusammensetzung von Novacem®

Im Folgenden werden zunächst Überlegungen zur Zusammensetzung von Novacem®, und zur Art und Weise seines Aushärtens vorgenommen, um darauf basierend prinzipiell mögliche Schritte zu seiner Herstellung herzuleiten.

### 7.1 Angaben der Erfinder

In den ersten Veröffentlichungen des Jahres 2008 wird Novacem® von seinen Erfindern als ein reaktives Magnesia-basiertes Bindemittel vorgestellt, das hauptsächlich aus Magnesiumoxid (Magnesia) und mineralischen Additiven besteht (Novacem 2008). Eine genauere Spezifizierung gab es zu diesem Zeitpunkt noch nicht, erst in der Patentschrift im Dezember 2009 wurden Magnesiumhydrocarbonate  $x \text{MgCO}_3 \cdot y \text{Mg(OH)}_2 \cdot z \text{H}_2\text{O}$  (typischer Vertreter:  $4 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ) als wichtigste Additive offengelegt (Novacem 2009 b). Die Festigkeitswerte von Novacem®-Formulierungen werden von dem Anteil an Magnesia (MgO) bestimmt, der zwischen 50 % und 80 % liegen kann (Tabelle 6).

Tabelle 6: Zusammensetzung von Novacem® Zementen (Novacem 2009 b; 2010 b)

Bestandteile	Massen-%
MgO	50-80
$x \text{MgCO}_3 \cdot y \text{Mg(OH)}_2 \cdot z \text{H}_2\text{O}$	10-50
Mineralische Additive (z. B. NaCl)	0-10

Novacem geht bei den Bilanzierungen von zwei Zementformulierungen aus, einem „Standard Novacem®“ und einem „High Carbonate Novacem®“, deren genaue Zusammensetzung allerdings nicht genannt wird. Es weist einiges darauf hin, das sich der Standard Novacem® aus ca. 80 Massen-% MgO und 20 Massen-% (Hydro-)Magnesiten zusammensetzt, der High Carbonate Novacem® zu mindestens 50 Massen-% aus (Hydro-)Magnesiten besteht, der Rest ist Magnesiumoxid (Novacem 2010 b). Dabei sind mineralische Additive nicht berücksichtigt (z.B. NaCl).

Wie im Weiteren gezeigt werden wird, kommt den Additiven nach dem Paradigmenwechsel Ende 2010 eine deutlich größere Bedeutung zu, denn sie können dann bis zu 50 Massen-% Anteil am Bindemittel haben.

#### 7.1.1 Mineralische Additive: Kieselsäure

Darüber hinaus werden von Novacem keine weiteren Angaben zur Zusammensetzung gemacht. Es ist wichtig, sich nochmals zu vergegenwärtigen, dass im Autoklaven bei der Carbonisierung der Magnesiumsilikate neben  $\text{MgCO}_3$  große Mengen amorpher und hoch poröser Kieselsäure gebildet werden. Es gibt Indizien, die im Abschnitt „Prinzip des Aushärtens von Novacem®“ näher ausgeführt werden, die darauf hinweisen, dass die Novacem-

Formulierungen maßgeblich als mineralisches Additiv hochreaktive Kieselsäure enthalten. Denkbar – von uns jedoch als unwahrscheinlich eingestuft – sind auch Nebenbestandteile wie Natronwasserglas. Diese Überlegungen würden gänzlich andere Bindemittelkonzepte ermöglichen.

Wir gehen davon aus, dass sich Novacem die Reaktivität der amorphen Kieselsäure zu Nutzen macht und Kieselsäure damit ein wesentlicher Bestandteil der Formulierung ab Mitte 2010 wird. Insbesondere, wie von uns in diesem Bericht noch diskutiert werden wird, da die technische Realisierung einer Abtrennung von  $\text{MgCO}_3$  von den Nebenprodukten eine große Herausforderung darstellt und es Einschätzungen von Experten gibt, die einen wirtschaftlich begehren Weg für die Trennung von  $\text{MgCO}_3$  und Kieselsäure nicht für möglich halten (Voormeij et al. 2004).

### 7.1.2 Prinzip des Aushärtens von Novacem®

Die in Future Cement (2011) präsentierten Angaben von Novacem zum Verhalten des Zements beim Aushärten weichen ebenfalls deutlich von denen aus den Jahren 2008 und 2009 ab. Auch dies ist ein Indiz für den Paradigmenwechsel bei der Formulierung des Bindemittels.

## 7.2 Informationen zu Novacem® im Zeitraum bis Ende 2009

Nach den Informationen in Internetauftritten und Presseerklärungen bis Ende 2009, insbesondere aber auf Grund von Angaben der im Dezember 2009 erschienenen Patentschrift (Novacem 2009 b), findet die Aushärtung des Bindemittels in zwei Stufen statt:

- Die **Hydratation** von MgO läuft bei Anwesenheit eines speziellen (Hydro-)Magnesits ab. Es bilden sich Brucit-Kristalle ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), die höhere amorphe Anteile enthalten, also weniger kristallin sind. Sie weisen jedoch eine größere Oberfläche mit rosettenartiger Morphologie auf und können so die Anfangsfestigkeit innerhalb der ersten 6 Stunden erhöhen.
- In einem zweiten Schritt absorbiert das hydratisierte Material  $\text{CO}_2$  aus der Atmosphäre (**Carbonatisierung**) über eine oder mehrere Carbonatphasen, wie (Hydro-)Magnesit, Dypingit, Nesquehonit und Landsfordit, die alle nach der Patentschrift (Novacem 2009 b) die Festigkeit des Bauteils erhöhen sollen.
- Natriumchlorid, das bis zu 10 Massen-% im Bindemittel enthalten sein kann, würde die Reaktivität aufgrund seiner hygroskopischen Eigenschaften verbessern.

Es handelt sich also um einen speziellen *lufthärtenden Magnesiabinder*. Aussagen der Erfinder zur  $\text{CO}_2$ -Bilanz bestätigen die Carbonatisierung als wichtigen Schritt<sup>6</sup>. Die Magne-

---

<sup>6</sup> "Producing one tonne of Novacem creates about 200-400 kg of carbon dioxide per tonne, compared with about 700 kg for Portland cement" The setting process gives the largest environmental benefit. Portland cement can absorb some carbon dioxide during setting, between 100 kg and 500 kg per tonne, but Novacem can absorb 2.5 times as much"(Zitat Vlasopoulos Times 2009).

siumhydrocarbonate verhelfen dem Binder zu höherer Reaktivität: beim Lufthärten<sup>7</sup> wäre gegenüber herkömmlichen Magnesia-Bindermitteln eine schnellere Abbindung zu beobachten, so die Erfinder. (Hydro-)Magnesit scheint allerdings die Druckfestigkeit des Bauteils negativ zu beeinflussen (Novacem 2009 b), die erzielten Festigkeitswerte nach der Aushärtung sind mit 20-30 N/mm<sup>2</sup> relativ niedrig. Dadurch ist der Anwendungsbereich des Bindemittels begrenzt, das heißt, es kann Portlandzement nur in weniger anspruchsvollen Anwendungen substituieren, ist also kein wirklicher Ersatz für diesen Massenbaustoff. Insbesondere die Herstellung von Massivbauten und -bauteilen ist mit diesem Bindemittelkonzept erschwert. Je höher der Anteil des (Hydro-)Magnesits in den Formulierungen ist, desto besser ist die CO<sub>2</sub>-Bilanz des Bindemittels (bei der Erzeugung von (Hydro-)Magnesiten wird CO<sub>2</sub> aus der Atmosphäre aufgenommen) aber umso ungünstiger sind seine Eigenschaften.

Die Verwendung des hygroskopischen leichtlöslichen Natriumchlorids als Additiv in einem Bindemittel ist aus der Sicht der Zementchemie unverständlich, da die hohe Löslichkeit von NaCl dazu führt, dass bei Kontakt des Bauteils mit Wasser durch Auswaschung Hohlräume entstehen können, ein äußerst ungünstiger Sachverhalt. Zudem werden durch NaCl die korrosiven Eigenschaften des Bindemittels stark erhöht.

### 7.3 Informationen zu Novacem® ab Mitte 2010 bis heute

Seit 2010 ist in den Internetauftritten und Presseerklärungen, wie insbesondere im Abschnitt „CO<sub>2</sub>-Bilanzen zu Novacem®“ noch näher erläutert wird, ein Paradigmenwechsel zu beobachten. In den Aussagen zur CO<sub>2</sub>-Bilanz wird die Carbonatisierung des hydratisierten Produkts nicht mehr erwähnt. In Future Cement (2011) wird in Zusammenhang mit dem Aushärten ausschließlich von der *Hydratation* des Zements gesprochen. So würde die CO<sub>2</sub>-Bilanz nicht von der Carbonatisierung während der Nutzungsphase des Produkts bestimmt, sondern allein von den *Prozessschritten* bei der Herstellung von Novacem® (Future Cement 2011) und der Verwendung von (Hydro-)Magnesit. Seit Juni 2010 werden plötzlich für die Druckfestigkeit nach dem Aushärten höhere Werte erreicht, die bis Dezember 2010 nochmals ansteigen (vgl. Abb. 5). Ein weiteres wichtiges Indiz für einen Paradigmenwechsel ist auch der Hinweis, dass die *Aushärtung unter Wasser* durchgeführt wurde, was eine Carbonatisierung definitiv ausschließt.

Dies würde auf den ersten Blick implizieren, dass bei der Hydratation von Novacem® ein *Brucit-Zement* entsteht. In der Natur kommen rosettenartige Brucit-Zemente in Korallen-Skeletten vor (s. z. B. Nothdurft & Webb 2009); ausschließlich aus Brucit bestehende Zemente haben bisher wirtschaftlich nach Harrison (2005) aufgrund der langsamen Aushärtungsgeschwindigkeit keine Bedeutung. Ohnehin scheinen Brucit-Zemente nicht von größerem Interesse in der Forschung zu sein, da zu diesem Thema kaum Publikationen zu finden sind.

---

<sup>7</sup> Beim Lufthärten wird CO<sub>2</sub> aus der Atmosphäre absorbiert, dadurch entsteht aus Magnesiumhydroxid Magnesiumcarbonat.

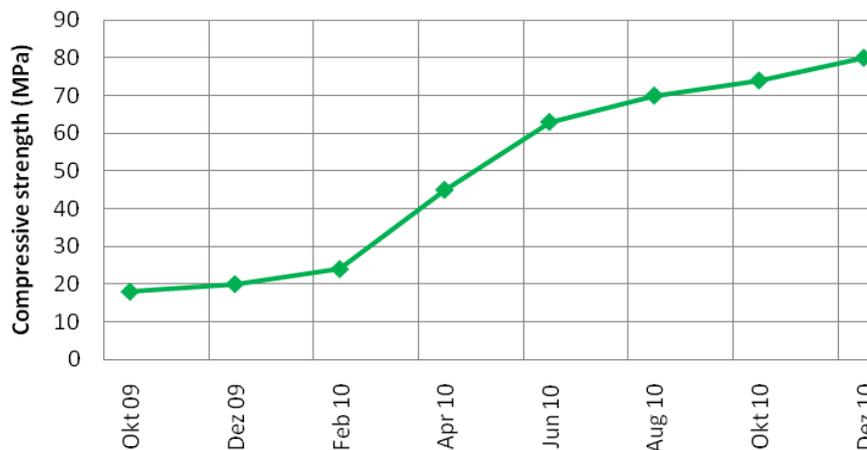


Abbildung 5: Die Entwicklung der Druckfestigkeiten von Novacem® Zement (Future Cement 2011).

Bei der Hydratation von  $MgO$  zu  $Mg(OH)_2$  kommt es zu einer Volumenvergrößerung auf 116 Prozent des Ausgangsvolumens. Dies benötigt entsprechenden Raum. Die Anwesenheit von (Hydro-)Magnesit beeinflusst wahrscheinlich aufgrund der rosettenartigen Morphologie das entstehende Gefüge günstig. In wie weit damit eine gute Formstabilität zu erzielen wäre, kann nicht abschätzt werden, da außer Angaben zu den Druckfestigkeiten keine weiteren Informationen zu den Eigenschaften hydratisierter Zemente bekannt sind. Wie die genannten hohen Druckfestigkeitswerte von  $80 \text{ N/mm}^2$  mit diesem rosettenartigen Brucit-System zustande kommen sollen, ist jedoch unklar. Vielmehr ist anzunehmen, dass Silikat- oder Aluminatsysteme für diese Festigkeit verantwortlich sind. Dies aber würde ebenfalls darauf hindeuten, dass Novacem seit 2010 bei seinen Entwicklungen ein gänzlich anderes Bindemittelsystem verfolgt.

#### 7.4 Die Lösung: Brucit / M-S-H-Gel

Neben  $MgO$  enthalten die Rohstoffe Olivin bzw. Serpentin in der Regel mehr als 40 Massen-%  $SiO_2$  und mehr als 5 Massen-% Eisenoxid (gerechnet als  $FeO$ ), die in Form amorpher Kieselsäure bzw. von Eisencarbonat ( $FeCO_3$ ) bei der Carbonisierung im Autoklaven als weitere Produkte anfallen. Auffallend ist, dass Novacem bisher mit keinem Wort die entstandene Kieselsäure erwähnt, die mengenmäßig beachtlich ist. Da von Novacem im Weiteren nur von Magnesiumverbindungen gesprochen wird, setzt dies implizit eine Abtrennung des Nebenprodukts Kieselsäure voraus, die verfahrenstechnisch einen wichtigen Schritt darstellt. Die Methoden, die sich theoretisch dafür anbieten würden, und die Problematik, die damit verbunden ist, werden im Abschnitt „Abtrennung der Nebenprodukte“ diskutiert.

Es stellt sich nun die Frage, welche Konsequenzen es hätte, wenn Novacem die Kieselsäure nicht abtrennen würde und diese mit dem  $MgCO_3$  in die weiteren Prozessstufen gelänge. Berücksichtigt man einschlägige Literatur, dürfte im Autoklav hochporöse, amorphe

Kieselsäure (z. B: King 2010; Bearat et al. 2006) anfallen, deren Reaktivität als sehr hoch einzuschätzen ist. Nach der Calcinierung läge ein Gemisch von reaktivem Magnesia und hoch poröser amorpher Kieselsäure vor. Dieses Gemisch dürfte vergleichbar mit dem sein, das unlängst in einer Veröffentlichung von Cheeseman et al. (2011) – einem der Erfinder von Novacem® – im Zusammenhang mit einer Methode genannt wird, mit der die Bildung von Zementen auf der Basis **MagnesiumSilikatHydrat-(M-S-H)-Gel** relativ einfach möglich wäre. Dieses Gel erhält Cheeseman sowohl aus wässriger Suspension oder aus Pasten, die MgO und Silicastaub (Kieselsäure) enthalten. Dieser Sachverhalt ist ebenfalls ein Indiz dafür, dass sich Novacem bei der Herstellung von Bindemitteln diesem Konzept zugewendet hat. Wenn Novacem die im Verfahren anfallende Kieselsäure in ihren Zementen vollständig verwertet, dürften die Zemente ein molares Mg/Si-Verhältnis um 1,4-1,5 enthalten, entsprechend dem Verhältnis in Serpentin und Olivin. Da sich nach Brew (2005) keine (M-S-H)-Phasen mit einem Mg/Si-Verhältnis größer 1 bilden, ist wahrscheinlich, dass ausgehärtete Novacem Zemente aus einem Gemisch von (nicht umgesetztem) *Brucit und (M-S-H)-Phasen* bestehen.

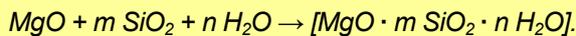
Wir halten eine solche Zusammensetzung der Zemente für recht wahrscheinlich. Es wird später gezeigt werden, dass die von Novacem vorgelegten Energie- und CO<sub>2</sub>-Bilanzen nur dann nachvollzogen werden können, wenn dieser neue Ansatz zu Grunde gelegt wird.

Ob die Reaktivität der hochporösen amorphen Kieselsäure genutzt werden kann, um waserglasähnliche Produkte zu erzeugen, ist schwierig zu beantworten. Diese Produkte würden Bindemittel auf der Basis von *Geopolymeren* ins Spiel bringen. Die Si-Löslichkeit der Kieselsäure ist bekanntlich eine Funktion des pH-Wertes: die Löslichkeit steigt mit zunehmendem pH-Wert der Lösung (Iler 1979). Im Autoklaven könnte aus einem Teil der Additive (Natriumhydrogencarbonat/NaCl) bei der Calcinierung Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> entstehen, auf dessen Basis lösliche Silikate gebildet werden können. Wir halten diesen „Geopolymer-Ansatz“ jedoch für wenig wahrscheinlich.

**Magnesium-Silikat-Hydrat-Gel (M-S-H)**

Unter Zementhydratation versteht man den gesamten komplexen Prozess der Reaktionen eines Zements mit Wasser (Erstarren und Erhärten). Bei der Hydratation der Klinkerphasen Alit (Tricalciumsilikat) und Belit (Dicalciumsilikat) des herkömmlichen Zements entstehen schlecht kristallisierte Calciumsilikathydrate (C-S-H-Phasen). Da es entsprechende Reaktionen von Magnesiumsilikaten mit Wasser nicht gibt, werden Magnesiumsilikathydrate (M-S-H-Phasen) üblicherweise im Labor aus wässrigen Lösungen von Magnesiumsalzen (z. B.  $\text{MgNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) und Natronwasserglas ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) hergestellt (klassischer Weg). Da die Produkte als kolloidale Partikel entstehen, spricht man von Gel-Bildung.

Formal sind Magnesiumsilikathydrate (M-S-H-Phasen) aufgebaut aus den Bausteinen:



In der Natur entstehen solche Verbindungen durch hydrothermale Reaktionen und lokale Metamorphosen von magnesiumreichen Gesteinen wie z. B. Dolomit, Pyroxenit, Amphibolit, Dunit und Chlorit. Bekannte (M-S-H)-Mineralien sind z. B.

<b>Sepiolith,</b>	$\text{Mg}_4[\text{Si}_2\text{O}_5]_3(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Mg/Si = 0.67),	ein meist sehr poröses Mineral;
<b>Talk,</b>	$\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2(\text{OH})_2$ (Mg/Si = 0.75),	einem Mineral sehr geringer Härte, bestehend aus massigen, blättrigen Mineral-Aggregaten und
<b>Serpentin,</b>	$\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ (Mg/Si = 1.0).	

Ein bisher wenig beachteter Weg, Magnesiumsilikathydrate zu gewinnen, besteht in der Möglichkeit, reaktives Magnesia mit Kieselsäure im wässrigen Medium umzusetzen. Brew (2005) weist darauf hin, dass die chemische und mineralogische Zusammensetzung der magnesiumhaltigen Phasen in solchen Systemen abhängig von der Reaktivität der Kieselsäure ist. Bei geringer Reaktivität der Kieselsäure scheint Brucit das bevorzugte Produkt zu sein. Bei höherer Reaktivität entstehen Mischungen aus Brucit und (M-S-H)-Phasen. Brucit kann hierbei vollständig umgesetzt werden. Bei höherer Reaktivität der Kieselsäure können auch (M-S-H)-Gele entstehen; deren Zusammensetzung stark vom Verhältnis Si/Mg abhängt. Die Zusammensetzung, Struktur und Beständigkeit von (M-S-H)-Phasen sind nach Brew in der Forschung wenig beachtet worden.

Cheeseman et al. (2011) und Jiangxiong et al. (2006) berichten von Reaktionen von MgO und Mikrosilica bei Raumtemperatur, bei denen Zemente entstehen, die primär aus  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und (M-S-H)-Phasen bestehen. Die Zusammensetzung der Produkte, insbesondere der (M-S-H)-Phase, hängt entscheidend von der Ausgangsmischung MgO und Mikrosilica (Mg/Si-Verhältnis) ab. Die Aushärtung verläuft über zwei Stufen: schnelle Bildung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , während die der M-S-H-Phase verzögert gebildet wird. Brew (2005) nimmt an, dass in (M-S-H)-Phasen das Mg/Si-Verhältnis den Wert von 1,0 nicht überschreitet. Er nimmt des Weiteren an, dass Systeme mit Mg/Si-Verhältnissen außerhalb 0,66-1,0 nicht stabil sind. Jiangxiong et al. (2006) geben für ihre (M-S-H)-Phase dagegen eine Zusammensetzung von  $\text{M}_{1,32}\text{-S-H}_{2,37}$  an.

Über die Eigenschaften der auf (M-S-H)-Gel basierenden Zemente kann von uns auf der Basis der verfügbaren Literatur keine Bewertung vorgenommen werden. Es sollte jedoch beachtet werden, dass viele natürliche Magnesiumsilikathydrate keine hohen Festigkeiten aufweisen.

## 8 Das Herstellungsverfahren von Novacem®

Nach der Diskussion der Zusammensetzung von Novacem® sollen im Folgenden die prinzipiell möglichen Herstellungsverfahren zu den verschiedenen Bindemitteltypen hergeleitet werden. Dabei sind zunächst einzelne Prozessschritte zu identifizieren und modellieren, um sie zu einer Prozesskette für eine Modellanlage definierter Größe zusammenzufassen. Auf dieser Basis können Einschätzungen zum Stoff- und Energieverbrauch hergeleitet werden. Vorab werden jedoch wieder die von den Erfindern bereitgestellten Informationen ausgewertet.

### 8.1 Skizzierung des Verfahrens nach Angaben von Novacem

Nur die elementarsten Verfahrensschritte zur Herstellung von Novacem® Zement sind von den Erfindern offen gelegt worden. Dies umfasst die Verwendung eines

- Autoklaven zur direkten wässrigen *Carbonisierung* der Magnesiumsilikate zu  $\text{MgCO}_3$  bei einer Temperatur von  $180^\circ\text{C}$  und einem Druck von maximal 150 bar,
- eines Ofens für die *Calcinierung* bei ca.  $650\text{-}700^\circ\text{C}$  zur Produktion von  $\text{MgO}$ ; hierbei wird das freigesetzte  $\text{CO}_2$  abgeschieden und rückgeführt,
- eines Reaktors zur *Erzeugung von (Hydro-)Magnesiten* aus einem Teil des  $\text{MgO}$ ,
- und eines Mischers für die *abschließende Formulierung des Produkts* aus  $\text{MgO}$ , (Hydro-)Magnesiten und  $\text{NaCl}$ .

Die Erfinder weisen deutlich darauf hin, dass ihr Verfahren auf bekannten Technologien der mineralischen Sequestrierung basiert. Nach ihren Angaben hat das Novacem-Verfahren gegenüber dem Stand des Wissens zur mineralischen Sequestrierung folgende Vorteile (Future Cement 2011):

- Das Verfahren ist äußerst zuverlässig; es läuft im kontinuierlichen Betrieb ohne Verschleiß (Abrieb) der Systemkomponenten.
- Es ist keine energieintensive Mahlung zur Vorbehandlung der Rohstoffe notwendig. Die Korngröße des Materials ist größer als die des Rohmehls zur Herstellung von Portlandzementklinker (90 % dieses Rohmehls ist kleiner als  $90\ \mu\text{m}$ ).
- Bei der hydrothermalen Behandlung der Magnesiumsilikate zu  $\text{MgCO}_3$  bei Drücken, die deutlich unter 150 bar liegen, werden die eingesetzten Magnesiumsilikate zu 100 % umgesetzt.

Wir gehen davon aus, dass diese Punkte eher den gesteckten Zielen entsprechen und in vielen Fällen noch nicht erreicht sind. Die folgenden Aussagen sind dem Proceeding entnommen, wurden auf der Veranstaltung „Future Cement“, die im Februar 2011 in London stattfand, jedoch nicht in allen Punkten so präsentiert:

- Auf der Präsentation wurde die gegenwärtige Pilotanlage (vermutlich nicht viel größer als im Labormaßstab) als im semi-continuous Betrieb laufend beschrieben. Nach Vlasopolous soll eine vollständig kontinuierliche Anlage frühestens im August/September

2011 in Betrieb gehen (Future Cement 2011). Von *Erfahrung* im kontinuierlichen Betrieb sollte also noch nicht gesprochen werden.

- Die in den Autoklaven eingegebenen Rohstoffe werden als „powder“ beschrieben; dies impliziert, dass die Korngröße wesentlich kleiner als 100µm sein sollte. Ein entsprechender Mahlvorgang würde also durchaus mit dem für die Vorbehandlung der Rohstoffe für die Klinkerproduktion vergleichbar sein.
- Sowohl in der Präsentation wie auch auf den Internetseiten wird für die Betriebsbedingungen im Autoklaven ein Druck von 150 bar angegeben. Ein Wert deutlich darunter wird wohl auch erst angestrebt und ist noch nicht erreicht. Von einer 100 %igen Umsetzung der Materialien bei niedrigerem Druck kann also auch noch nicht gesprochen werden.

Wenn es Novacem bald gelingt, all das zu realisieren, wäre eine große Herausforderung bewältigt worden. Das Erreichen dieser Ziele würde einschlägige Institutionen, die seit mehr als zwei Jahrzehnten Forschungs- und Entwicklungsarbeit auf diesem Gebiet erbringen und somit umfangreiche Erfahrung und Know-how erworben haben, in den Schatten stellen.

## 8.2 Skizzierung der von ITAS angenommenen Prozessketten

Die wichtigsten Prozessschritte können aus den zur Verfügung stehenden Informationen erschlossen werden. Um jedoch die gesamten Prozessketten skizzieren zu können, nutzen wir zur Festlegung weiterer Verfahrensschritte die einschlägige Literatur zum Forschungsstand der mineralischen Sequestrierung und eigene Plausibilitätsannahmen. Dabei unterscheiden wir wie folgt:

- Prozessschritte, die *relativ gesichert* sind, das heißt zu denen Angaben aus vergleichbaren Prozessen zur Verfügung stehen oder die sich gut abschätzen lassen (in den Abbildungen 6 und 7 grün markiert), wie Brechen und Mahlen der Rohstoffe, die Calciniierung, die CO<sub>2</sub>-Verdichtung sowie das Abmischen der Novacem<sup>®</sup>-Komponenten zum Endprodukt.
- Prozessschritte, die *unbedingt erforderlich* sind, *von denen wir jedoch nicht wissen, wie sie konkret realisiert werden* (rot markiert). Dazu gehört die Herstellung der (Hydro-)Magnesite, die Trocknungsschritte<sup>8</sup> oder die CO<sub>2</sub>-Abscheidung im Abgas des Calciniierungs-Ofens. Für diese Fälle werden in der Literatur verschiedene technische Möglichkeiten beschrieben, zu denen z. T. umfangreiche Untersuchungen und Erfahrungswerte vorliegen. Zu dieser Gruppe zählen wir außerdem als optional eingestufte Schritte wie die Aktivierung der Ausgangsstoffe, die nach derzeitigem Wissensstand notwendig erscheint. Da Novacem daran arbeitet, auf diesen Schritt verzichten zu können, wird er diskutiert, das Ergebnis in der Endbilanz jedoch nicht mit berücksichtigt. Für alle diese Prozessschritte können Bandbreiten für den möglichen Energieaufwand abgeschätzt werden.

---

<sup>8</sup> Die eingesetzten Ofentypen können plausibel bestimmt werden. Der notwendige Energieeinsatz hängt nicht nur von der Feuchte des Materials ab, sondern ist auch durch die Menge des Kristallwassers in den Magnesiumcarbonaten (MgCO<sub>3</sub> xH<sub>2</sub>O, x=0-3) bestimmt.

- Schließlich sind Prozessschritte (blau markiert) zu diskutieren, die von den Erfindern explizit nicht erwähnt werden und von denen wir somit nicht wissen, ob sie überhaupt vorhanden bzw. für das Verfahren notwendig sind. Dies betrifft insbesondere die Abtrennung der Nebenprodukte Kieselsäure und Eisenoxid, zu deren technischer Realisierung Abschätzungen nur auf der Basis von Plausibilitätsannahmen getroffen werden können.

Prinzipiell sind zwei verschiedene Optionen möglich: Aufgrund der Patentschrift von Novacem ist davon auszugehen, dass das Bindemittel aus *reinen* magnesiumhaltigen Komponenten (MgO, (Hydro-)Magnesit) und einem hygroskopischen Additiv (NaCl) besteht und somit eine *Abtrennung der Nebenprodukte* notwendig ist.

Alternativ kann das Verfahren auch so konzipiert sein, dass kein Trennungsschritt durchgeführt wird, also ein Gemisch aus MgCO<sub>3</sub>, amorpher Kieselsäure, FeCO<sub>3</sub> und eventuell Additiven in den Calciniertofen gelangt. In diesem Fall würde ein Zement entstehen, der nach dem Anmachen mit Wasser (M-S-H)-Phasen bildet. Um zu dieser Komposition zu kommen wäre theoretisch auch ein weiterer Weg denkbar: Das Autoklavenprodukt wird zunächst in einzelne Fraktionen getrennt, um am Ende der Prozesskette MgO mit Kieselsäure vermischen zu können. Aufgrund von Argumenten, die nachfolgend diskutiert werden, erscheint uns eine Vorgehensweise ohne Auftrennung jedoch plausibler. Beide möglichen Verfahrenswege werden im Folgenden vorgestellt.

### **8.2.1 Verfahrensrouten 1 (Verfahren gemäß der Patentschrift)**

Der auf den veröffentlichten Informationen basierende Verfahrensablauf könnte sich wie in Abbildung 6 skizziert darstellen: Nach seinem Abbau im Steinbruch wird das serpentinit- bzw. olivinhaltige Rohgestein vor Ort zerkleinert, auch um nicht geeignete Materialien abtrennen zu können. Abhängig von der Güte der Olivin- bzw. Serpentin-Lagerstätten können dabei erhebliche Mengen Gangart anfallen. Die Förder- bzw. Transportwege für das Rohmaterial dürften bei einer Anlage für die Herstellung von Novacem® vergleichbar der eines konventionellen Zementwerks sein.

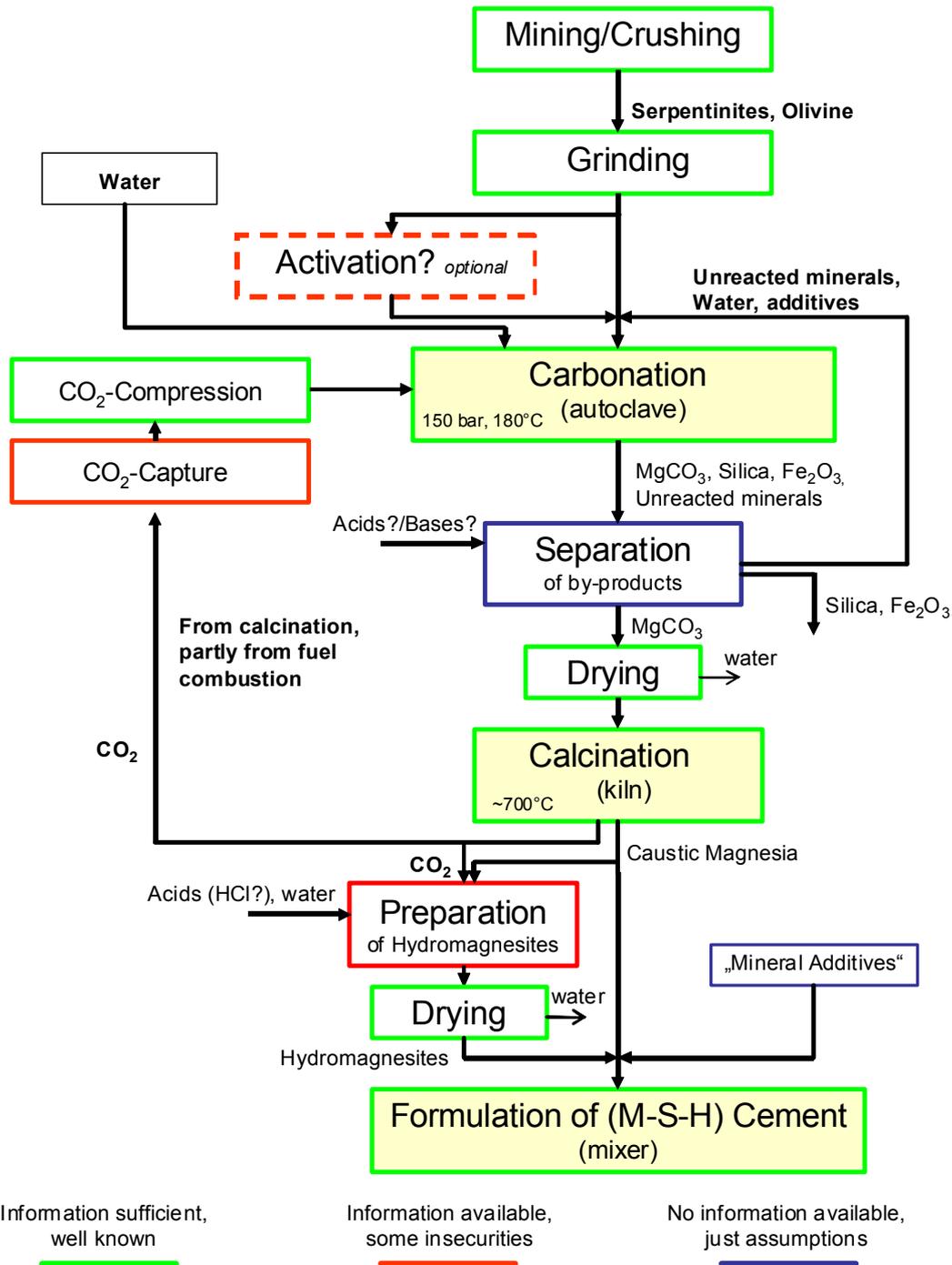


Abbildung 6: Angenommene Prozesskette für die Verfahrensrouten 1 zur Herstellung von 80/20- bzw. 50/50-Zementen.

Am eigentlichen Produktionsstandort erfolgt eine Aufmahlung der Magnesiumsilikate zu einem „Pulver“ („powder“). Enthalten die Magnesiumsilikate Eisen in Form von Magnetit, so könnte es sich lohnen, dieses durch ein magnetisches Verfahren aus dem „Pulver“ abzutrennen.

Da es fraglich erscheint, ob es gelingen wird, auf eine Aktivierung von Serpentin zu verzichten, wird sie als optionaler Vorbereitungsschritt mit berücksichtigt. Die eigentliche Umsetzung des „Pulvers“ in einer 10-30 %igen wässrigen Suspension erfolgt in einem Autoklaven

mit überkritischem CO<sub>2</sub> bei Temperaturen von 180 °C und einem Druck von maximal 150 bar. Für die Verweildauer nehmen wir eine Stunde an, da lange Reaktionszeiten für Massendurchsätze ungünstig sind. Bei diesen Reaktionsbedingungen fällt als Produkt MgCO<sub>3</sub> an.

Da die Suspension einen sehr hohen Anteil von gelösten Additiven enthält (insbesondere NaHCO<sub>3</sub> und eventuell NaCl) ist eine bestmögliche Filtration der Suspension nach Reaktionsende unbedingt notwendig, um die zu entsorgende Salzfracht zu minimieren und die wässrige Phase der Suspension recyceln zu können. Die Grobfraction möglicherweise nicht umgesetzten Serpentin/Olivin dürfte sich relativ einfach mechanisch abtrennen lassen, während die Separation des MgCO<sub>3</sub> von der Serpentin/Olivin-Feinfraktion und von den Nebenprodukten (Kieselsäure, Hematit) in nachgeschalteten Schritten problematischer ist, insbesondere wenn das Verfahren reine Magnesiumverbindungen erzeugen soll. Die Problematik der Abtrennung wird nachfolgend diskutiert.

Das vorgetrocknete Magnesiumcarbonat (MgCO<sub>3</sub>) wird anschließend in Öfen bei 650-700°C calciniert, dabei entsteht caustisches Magnesia (MgO). Dies ist die Hauptkomponente der Formulierung von Standard Novacem®. Ein Teil des MgO wird dazu verwendet, (Hydro-)Magnesit zu erzeugen. Auf welche Weise (Hydro-)Magnesit gewonnen wird, ist den zugänglichen Informationen nicht zu entnehmen. Literaturlauswertungen machen jedoch eine Synthese über Magnesiumhydroxid, CO<sub>2</sub> und Säuren bei einem pH-Wert um 9 wahrscheinlich.

In einem letzten Schritt wird MgO mit trockenem (Hydro-)Magnesit abgemischt. Das Endprodukt kann nach dem Patent bis zu 10 % Natriumchlorid enthalten.

### **8.2.2 Diskussion der Prozessschritte von Verfahrensroute 1**

Nach Novacem weist ihr Verfahren den Vorteil auf, keine energieintensiven Mahlstufen bei der Rohmaterialvorbereitung zu benötigen. Den vorliegenden Veröffentlichungen ist nicht zu entnehmen, ob dies schon den Tatsachen entspricht. Wie bereits erwähnt gehen wir davon aus, dass dies eher ein Forschungsziel darstellt. Die in der Literatur beschriebenen abrasiven Verfahren, die das Ziel haben, Alternativen zu den energieintensiven Mahlstufen zu entwickeln, führen naturgemäß zu einem hohen Verschleiß der Systemkomponenten. Ein Wert wird nicht angegeben, es ist nach diesen Aussagen aber anzunehmen, dass das aufbereitete Rohmaterial Korngrößen aufweisen müsste, die deutlich über dem Bereich von 40-75 µm liegen, der sich in der mineralischen Sequestrierung als relativ günstig erwiesen hat.

Wie bereits erwähnt, weist Novacem auf den Vorteil ihres Verfahrens hin, eine 100 %ige Umsetzung der Magnesiumsilikate zu ermöglichen. Nach Angaben von Zevenhoven et al. (2009) liegen die höchsten erreichbaren Umsetzungsraten von Serpentin zurzeit bei ca. 60 %. Sie werden nur erreicht, wenn die Rohstoffe zuvor thermisch aktiviert worden sind. Wird eine vollständige Umsetzung angestrebt, ist es daher fraglich, ob auf eine thermische Aktivierung wirklich verzichtet werden kann, insbesondere bei kontinuierlichem Betrieb des Autoklaven. Pending et al. (2004) und O'Connor et al. (2005) weisen darauf hin, dass schon im quasi-kontinuierlichen Betrieb ungünstigere Umsetzungsraten auftreten als im Batchbetrieb! Wir gehen davon aus, dass im Autoklaven unter realistischen Betriebsbedingungen eine vollständige Umsetzung eher unwahrscheinlich ist. Während der Verweilzeit im Autoklaven werden die Kornoberflächen der Magnesiumsilikate durch amorphe Kieselsäure-

schichten passiviert. Dies macht auch *während des Autoklavenprozesses* eine Reaktivierung der Magnesiumsilikate notwendig. Daher müssen diese Schichten mittels mechanischer Maßnahmen durch Turbulenzen (hohe Strömungsgeschwindigkeiten, Richtungswechsel, Stöße) abrasiv beseitigt werden.

Die Problematik der Umsetzung in einer wässrigen 10-30 %igen Suspension ist bereits erwähnt worden. Es sei aber hier nochmals auf die bestmögliche Kreislaufführung der wässrigen Phase und der in ihr gelösten Additive hingewiesen. Verschleppungen dieser Additive in das Produkt werden sich allerdings kaum vermeiden lassen.

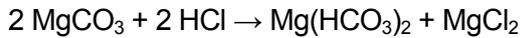
Wie bereits ebenfalls erwähnt, ist in dieser Verfahrensrouten eine Abtrennung des nicht umgesetzten Serpentin/Olivin und der während der Reaktion entstandenen Nebenprodukte (Kieselsäure, Hematit) notwendig. Die Abtrennung der Grobfraction nicht umgesetzter Ausgangsmaterialien dürfte bereits durch einen Klassierungsschritt der Suspension möglich sein, die der Feinfraktion dagegen nicht. Daher gehen wir davon aus, dass sie möglicherweise im Produkt verbleibt.

Die Morphologie des gebildeten kristallinen  $MgCO_3$  ist abhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen: bei 150 bar und 180 °C sowie Reaktionszeiten um eine Stunde fällt es feinkristallin ( $<20 \mu m$ ) an. Die Tatsache, dass die Korngröße der amorphen Kieselsäure unter  $10 \mu m$  liegt, dürfte eine mechanische Trennung sehr erschweren. Die Dichteunterschiede der Produkte dürften zu gering sein, um ein mechanisches Trennverfahren einzusetzen zu können. Bei deutlich längeren Verweilzeiten könnten größere  $MgCO_3$ -Kristalle entstehen, die eventuell einfacher abzutrennen wären. In der Literatur wird aber selbst für Zeiten um 48 Stunden angegeben, dass die Hauptfraktion der Magnesiumcarbonate Korngrößen unter  $10 \mu m$  aufweist (O'Connor et al. 2001 c). Für den Prozessablauf bei großen Massendurchsätzen wäre dies ohnehin nicht praktikabel.

Im Rahmen der mineralischen Sequestrierung durchgeführte Untersuchungen von Munz et al. (2009) weisen darauf hin, dass mit Hilfe hintereinander geschalteter Rührreaktoren (Autoklaven) im quasi-kontinuierlichen Betrieb, eine Trennung von Kieselsäure und  $MgCO_3$  möglich wäre, da die Abscheidung von  $MgCO_3$  und Kieselsäure unterschiedlich in Bezug auf pH-Wert und Temperatur erfolgt. Im Labormaßstab wurde Olivin bei relativ niedrigen Temperaturen mit der geringsten möglichen Menge Wassers bei Temperaturen um 130 °C und einem Druck von 150 bar in einem *ersten Autoklaven* „gelöst“; das Verhältnis Wasser zu Feststoff scheint jedoch extrem hoch zu sein ( $< 1,4 \text{ g Olivin pro kg Lösung!}$ ). In einem *nachgeschalteten zweiten Autoklaven* würde bei 180-250 °C ausschließlich  $MgCO_3$  abgeschieden werden, die Kieselsäure würde durch anschließendes Eindampfen ausgeschieden werden. Die Reaktionen verlaufen nach Angaben von Munz et al. (2009) weit entfernt von Gleichgewichtsbedingungen ab. Die notwendigen großen Wassermengen machen den Einsatz dieses Verfahren für eine großtechnische Anwendung mit hohen Massendurchsätzen allerdings sehr unwahrscheinlich.

Theoretisch könnte auch eine *nasschemische Trennung* durchgeführt werden, aufgrund der dabei anfallenden großen Salzmengen ist ein Einsatz dieses Verfahrens ebenfalls eher unwahrscheinlich (siehe Abbildung 7 „Stoffflüsse“).

Nach Abtrennung der additivhaltigen „Mutterlauge“ von den Feststoffen könnte  $\text{MgCO}_3$  durch Säure (z. B.  $\text{HCl}$ ) in lösliches  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  oder im Grenzfall bis zu  $\text{MgCl}_2$  überführt werden, wogegen Kieselsäure weitgehend als Rückstand verbleibt.



Auch Eisen könnte durch geeignete pH-Wert-Einstellungen als Hydroxid abgetrennt werden. Danach könnte in einem zweiten Schritt durch eine Base (z. B.  $\text{NaOH}$ ) wieder  $\text{MgCO}_3$  ausgefällt werden, wobei die Bildung von Natriumchlorid in Kauf genommen werden müsste. Abbildung 7 zeigt exemplarisch die abgeschätzten Stoffflüsse, die bei einer nasschemischen Abtrennung von Kieselsäure und Eisenoxid für eine Tonne Novacem zu erwarten wären.

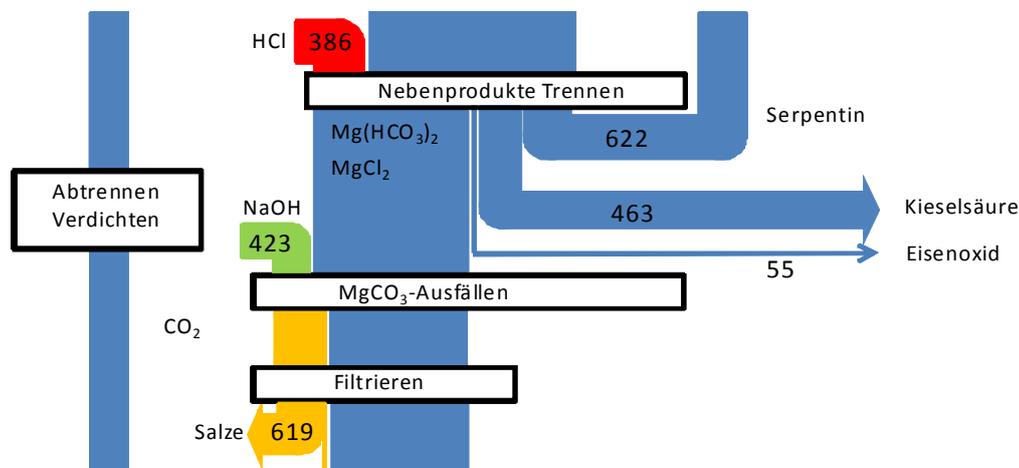


Abbildung 7: Angenommene Stoffflüsse bei einer nasschemischen Abtrennung von Kieselsäure und Eisenoxid bezogen auf eine Tonne Zement; alle Angaben in Kilogramm.

Goldberg et al. (2001) weisen darauf hin, dass das im Rahmen nasschemischer Aufschlüsse von Serpentin bzw. Olivin entstehende Kieselsäure-Gel bei der Abtrennung Schwierigkeiten bereiten kann. Die konventionellen nasschemischen Trennverfahren könnten den kumulierten Energieverbrauch der gesamten Prozesskette zur Herstellung von Novacem® signifikant erhöhen.

Die großtechnische Realisierung einer Abtrennung des  $\text{MgCO}_3$  von den Nebenprodukten stellt auf jeden Fall eine wirkliche Herausforderung dar. Nach Voormeij et al. (2004) könnte sich bestätigen, dass es keinen wirtschaftlich begehbaren Weg für die Trennung von  $\text{MgCO}_3$  und Kieselsäure gibt. Insbesondere die Probleme mit der Abtrennung sprechen dafür, dass eine großtechnische Umsetzung dieses Verfahren eher unwahrscheinlich ist.

Für die Diskussion der Calcinierung sei auf den Abschnitt „Energiebilanz von ITAS“ verwiesen.

Nach Angaben von Novacem wird ein Teil des im Prozess frei werdenden  $\text{CO}_2$  abgeschieden, verdichtet und dem Autoklavenprozess wieder zu geführt (Looping). Wie in Abschnitt „CCS“ angedeutet, werden gegenwärtig für Kraftwerke verschiedene Verfahren zur Abscheidung von  $\text{CO}_2$  entwickelt und erprobt. An diesen Verfahren dürften sich mit großer Wahr-

scheinlichkeit auch die Arbeiten von Novacem orientieren. In wie weit die Verdichtungsarbeit in den in Tabelle 1 aufgeführten Werten zum Energiebedarf der Abscheidung mit berücksichtigt ist, kann nicht beantwortet werden. Aus diesem Grund wurden zusätzlich eigene Abschätzungen zur Verdichtungsarbeit unter Berücksichtigung von Wirkungsgraden durchgeführt.

Bei der Erzeugung von (Hydro-)Magnesiten mit rosettenartiger Morphologie aus MgO orientieren wir uns an der einschlägigen Literatur (Botha & Sprydom 2001; Teir 2008; Teir et al. 2009). Eine nasschemische Herstellung in einer Magnesiumhydroxid-Suspension, in die CO<sub>2</sub> eingeleitet wird und bei der die Säuren (wie HCl, HNO<sub>3</sub>) den pH-Wert regulieren, scheint plausibel. Nach der Literatur scheint die Verwendung von HNO<sub>3</sub> in Bezug auf die gewünschte rosettenartige Morphologie die besten Ergebnisse zu erzielen. Eine Trocknung schließt die Herstellung der (Hydro-)Magnesite ab.

Die Ausführungen machen deutlich, dass insbesondere durch die Probleme einer Trennung ohne Nasschemie im großtechnischen Maßstab die gesamte Verfahrensrouten 1 in Frage gestellt wird.

### **8.2.3 Verfahrensrouten 2 („M-S-H-Verfahren“)**

Das Endprodukt dieser Verfahrensrouten ist ein Zement, der als wichtigste Komponenten MgO und hochporöse amorphe Kieselsäure enthält, die beim Aushärten unter Wasser M-S-H-Phasen bilden. Wir halten diesen Ansatz gegenwärtig für die wahrscheinlichste Konzeption von Novacem (Abb. 8).

In wie weit (Hydro-)Magnesite die Bildung von M-S-H-Gel günstig beeinflussen, kann nicht beantwortet werden. Es geht jedoch aus den zugänglichen Informationen von Novacem deutlich hervor, dass M-S-H-Gel in den Formulierungen der Endprodukte enthalten ist. Auch für die CO<sub>2</sub>-Bilanz von Novacem<sup>®</sup> spielen sie eine entscheidende Rolle. Wir gehen davon aus, dass in dieser Verfahrensrouten das Produkt aus dem Autoklaven nicht in Fraktionen zerlegt wird, sondern MgCO<sub>3</sub> und Kieselsäure gemeinsam in den Calcineröfen verbracht werden. Dies erscheint uns aufgrund der oben beschriebenen Schwierigkeiten mit der Trennung noch der einfachere Weg zu sein. Jedoch ist auch dieser Weg, wie unten erläutert, komplexer als auf den ersten Blick zu vermuten ist. Die Tatsache, dass damit die Möglichkeiten entfallen, das Mg/Si-Verhältnis zu modifizieren, könnte sich jedoch als nachteilig erweisen. Eine Abtrennung der Kieselsäure bei der (Hydro-)Magnesitherstellung würde es erlauben, diese in der Endabmischung gezielt beizumischen.

Die Prozesskette von *Verfahrensrouten 2* gleicht der von *Verfahrensrouten 1* bis zum Ende der hydrothermalen Behandlung im Autoklaven. Die weitere Beschreibung dieses Verfahrens erfolgt somit von dort ab.

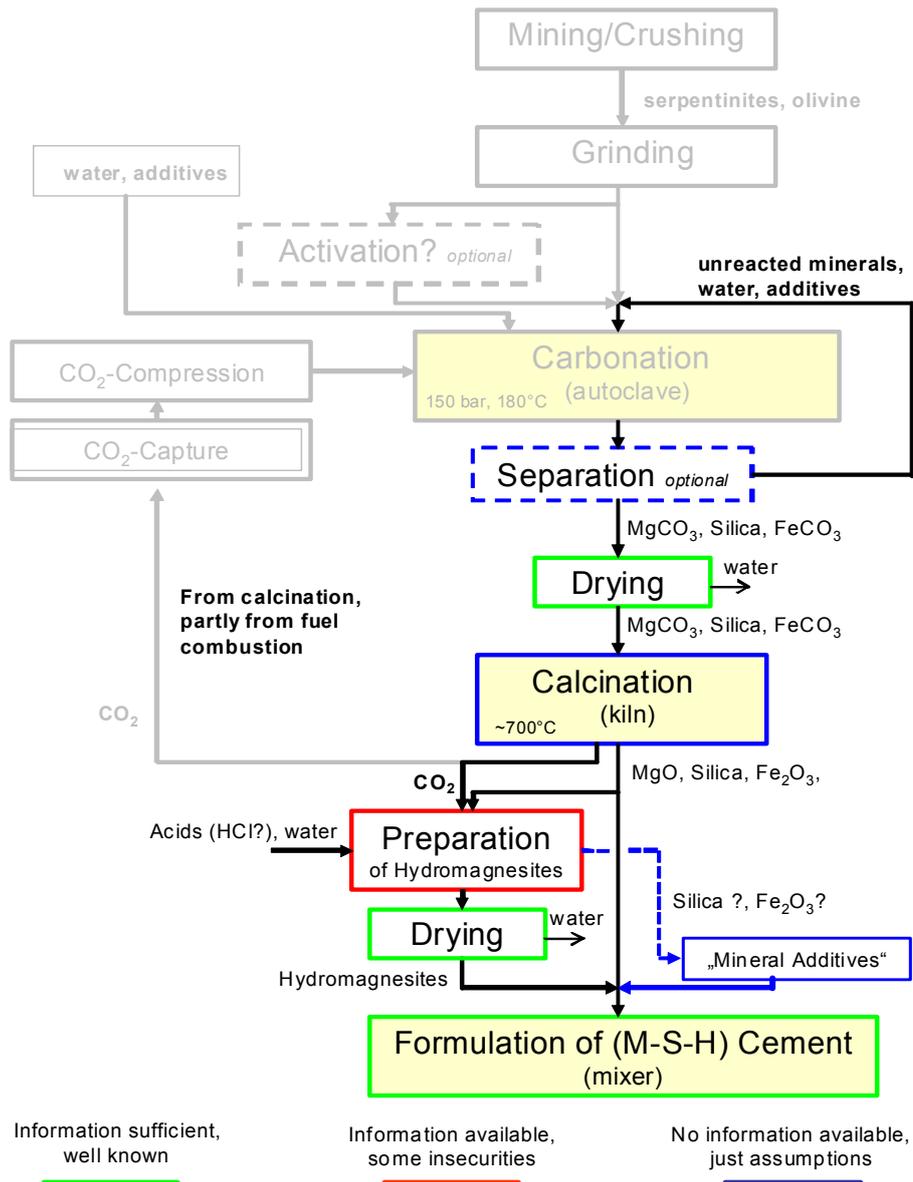


Abbildung 8: Angenommene Prozesskette für die Verfahrensrouten 2 zur Herstellung von Standard- bzw. High Carbonate (M-S-H)-Zementen.

Wir gehen davon aus, dass nach Verlassen des Autoklaven die Grobfraktion der nicht reaktierten Magnesiumsilikate mechanisch abgetrennt wird. Nach Abtrennung der flüssigen Phase mit Hilfe einer Filtration, eventuell auch durch Sedimentation, ist es unserer Einschätzung nach erforderlich, das feuchte Gemisch vor dem Calciniierungsschritt weitgehend vorzutrocknen: Dennoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Magnesiumcarbonate ( $\text{MgCO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ) bei Anwesenheit von hochreaktiver Kieselsäure, Eisenoxid, Restwasser und Alkalien (z. B. durch die Additive in der Suspension) bei 700 °C nicht in der gewünschten Weise reagieren und die „Zement“-Bildung weitgehend unterbunden wird. Unter diesen Bedingungen ist mit der Bildung von Gläsern (Schmelzen) zu rechnen. Dies würde eine ungewollte Rückbildung von Magnesiumsilikaten bedeuten. Weiterhin stellt sich die Frage, in wie weit Rekristallisationsprozesse der Kieselsäure stattfinden. Dies würde die *Reaktivität der Kieselsäure* vermindern, die für das Abbinden des Zements eine grundlegende Voraussetzung

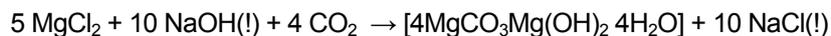
setzung ist. Die Ausführungen weisen darauf hin, dass der Calcinierungsschritt großtechnisch viel komplexer sein könnte – und damit auch energieintensiver –, als auf den ersten Blick zu vermuten ist.

Da eine vollständige Trocknung des Gemisches sehr energieintensiv und daher unökonomisch ist, gehen wir trotz der beschriebenen Problematik in unserem Ansatz davon aus, dass das Gemisch dem Calcinierungssofen mit einer Restfeuchte von ca. 10 % zugeführt wird, einem ökonomisch noch akzeptablen Wert. Die Nebenbestandteile müssen im Ofen zwar mit erhitzt werden, diese Tatsache beeinflusst den Energiebedarf für die Calcinierung jedoch nicht signifikant. Aus  $\text{MgCO}_3$  entsteht caustisches Magnesia, aus Eisencarbonaten und -hydroxiden werden Eisenoxide gebildet.

Für die Abscheidung und die Verdichtung des im Prozess frei werdenden  $\text{CO}_2$  sei hier ebenfalls auf die Ausführungen zu Verfahrensrouten 1 verwiesen.

Wie schon angedeutet, werden auch in der Verfahrensrouten 2 (Hydro-)Magnesite verwendet, das heißt, eine Teilmenge des Calcinierungsproduktes ( $\text{MgO}$ , Kieselsäure,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) muss für deren Herstellung abgetrennt werden. Daraus wird in einem Nassverfahren das benötigte spezielle (Hydro-)Magnesit mit rosettenartiger Morphologie hergestellt, das nicht verunreinigt ist und damit in den Novacem<sup>®</sup> Zement-Formulierungen eingesetzt werden kann. Diese Verfahrensweise würde möglicherweise die Abtrennung von Kieselsäure erforderlich machen. Theoretisch wäre es aber auch denkbar, bei Anwesenheit der Kieselsäure aus dem  $\text{MgO}$ -Bestandteil des Gemisches (Hydro-)Magnesit herzustellen, möglicherweise wäre jedoch die Kristallqualität beeinträchtigt.

Eine *Abtrennung der Kieselsäure* würde eine vollständige Überführung der Magnesiumbestandteile in die wässrige Phase bedeuten. Dazu wäre eine Neutralisation mit Hilfe von Säuren ( $\text{HNO}_3$  bzw.  $\text{HCl}$ ) notwendig. Die weitaus größere Menge der Kieselsäure würde als Rückstand verbleiben. Nach ihrer Abtrennung müsste mit Hilfe beträchtlicher Mengen von Basen (z. B. ca. 0,9 kg  $\text{NaOH}$  pro kg Produkt für pH 9) bei gleichzeitigem Einleiten von  $\text{CO}_2$  in die Lösung der pH-Wert auf 8-9 eingestellt werden (Teir et al. 2009).



Bei diesen Bedingungen fallen (Hydro-)Magnesite aus. Teir (2008) weist darauf hin, dass die Zusammensetzung der (Hydro-)Magnesite stark von den Reaktionsbedingungen und dem pH-Wert abhängt. Es wird später gezeigt werden, dass sich diese Vorgehensweise ungünstig auf die Energiebilanz auswirkt.

Um *alternativ* (Hydro-)Magnesit *ohne Abtrennung der Kieselsäure* herzustellen, wird in eine wässrige Suspension von Magnesia  $\text{CO}_2$  eingeleitet. Auch hier dürfte der pH-Wert zwischen 8 und 9 liegen.

Für die Fertigstellung des Produkts wird das Gemisch aus caustischem Magnesia und amorpher Kieselsäure mit (Hydro-)Magnesiten vermischt. Die bei der Herstellung eventuell abgetrennte Kieselsäure kann am Ende wieder zugemischt werden.  $\text{NaCl}$  dürfte jedoch nicht hinzugefügt werden, da dies zur Bildung von Magnesiumoxychloriden führen könnte.

## 9 Bilanz der Stoffströme

Um die mit der Herstellung von Novacem® verbundenen Stoffströme abzuschätzen, werden Modellrechnungen durchgeführt. Die Betrachtungen orientieren sich an Serpentin aus Ausgangsstoff, da er geologisch viel häufiger als Olivin vorkommt. Es wird angenommen, dass die Hauptbestandteile des Serpentins („Modellserpentin“) MgO (39 Massen-%) und SiO<sub>2</sub> (42 Massen-%) sind. Der Eisengehalt (als FeO gerechnet) beträgt 6 Massen-%, davon besteht die Hälfte aus Magnetit, der Anteil von Wasser liegt bei 13 Massen-%. Auch aktuell wird darauf hingewiesen, dass eine Umsetzungsrate > 50 % von Serpentin bei der Carbonisierung nur möglich ist, wenn das Mineral zuvor thermisch bei 615-630°C aktiviert worden ist (Zevenhoven 2011, Kelemen 2011), aber selbst eine Umsetzung von nur 65 % scheint unter diesen Bedingungen ambitioniert zu sein. Daher wird den folgenden Betrachtungen nur eine Umsetzungsrate von 60 % zugrunde gelegt.

### 9.1 Verfahrensrouten

In Tabelle 7 sind die errechneten Stoffströme für die Herstellung von einer Tonne 80/20- bzw. 50/50-Zement nach der Verfahrensrouten 1 aufgeführt.

Um eine Tonne 80/20- bzw. 50/50-Zement zu produzieren, sind 2.380 kg bzw. 1.920 kg Rohserpentin notwendig, davon haben sich 2.300 kg bzw. 1.860 kg Serpentin umgesetzt, im Kreislauf geführt werden müssen 1.375 kg bzw. 1.110 kg. Für eine Tonne 80/20-Zement würde demnach ca. 24 % mehr Serpentin benötigt werden, als für eine Tonne 50/50-Zement. Werden nach der hydrothermalen Reaktion die Nebenprodukte abgetrennt, gelangen 1.855 kg bzw. 1.498 kg MgCO<sub>3</sub> in den Calcinerungsöfen. Wie der Tabelle 7 entnommen werden kann, übersteigt die Menge der erzeugten Nebenprodukte die Menge des gewünschten Calcinerungsprodukts bei Weitem. Zur Herstellung einer Tonne 80/20-Zement müssen von den erzeugten 887 kg MgO 86 kg abgetrennt werden, um 200 kg „spezielles“ (Hydro-)Magnesit zu gewinnen. Im Falle von 50/50-Zement sind 216 kg MgO notwendig, um 500 kg (Hydro-)Magnesit zu erzeugen. Die Werte des absorbierten CO<sub>2</sub> weichen für beide Mischungsverhältnisse von den entsprechenden Mengen ab, die Novacem für ihren Standardzement bzw. High-Carbonate-Zement angibt: 32 kg bzw. 120 kg. Auch dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Zementzusammensetzungen nicht denen entsprechen, die sich aus den von Novacem bereitgestellten Informationen erschließen lassen.

Die Modellrechnungen zeigen, dass die Herstellung sehr rohstoffintensiv ist.

Tabelle 7: Modell der Stoffströme für die Herstellung einer Tonne 80/20- bzw. 50/50-Zement (Verfahrensrouten 1). Carbonisierungsrate: 60 %)

	<b>80/20-Zement</b>	<b>50/50-Zement</b>
Roh-Serpentin	2.378 kg	1.920 kg
Abgetrenntes Magnetit	75 kg	61 kg
Umgesetztes Serpentin	2.303 kg	1.859 kg
Im Autoklaven befindliches Serpentin	3.678 kg	2.979 kg
Rückzuführendes Serpentin (im Kreislauf verbleibend)	1.375 kg	1.110 kg
Mg-Autoklavenprodukt (MgCO <sub>3</sub> )	1855 kg	1498 kg
Nebenprodukte*	1078 kg	870 kg
Calcinierungsprodukt (Magnesia, MgO)) davon zur Erzeugung von (Hydro-)Magnesit:	887 kg 86 kg	716 kg 216 kg
(Hydro-)Magnesit	200 kg	500 kg
Im (Hydro-)Magnesit gebundenes CO <sub>2</sub>	68 kg	171 kg
Magnesia	800 kg	500 kg
<b>Novacem<sup>®</sup></b>	<b>1000 kg</b>	<b>1000 kg</b>

\* Nebenprodukte sind SiO<sub>2</sub>, Eisen als FeO gerechnet

## 9.2 Verfahrensrouten 2

Eine deutlich bessere Ausbeute des Rohserpentin liefert die Verfahrensrouten 2, bei der ein Bindemittel hergestellt wird, das beim Aushärten unter Wasser neben Brucit M-S-H-Gel bildet – es ist das Verfahren, das wir für wahrscheinlicher halten. Nach unseren Abschätzungen kann aus wenig mehr als einer Tonne Rohserpentin eine Tonne dieses Zementtyps hergestellt werden. Wir nehmen an, dass bei der Herstellung dieses Zements nach dem (M-S-H)-Ansatz die Nebenprodukte, die bei der Carbonisierung im Autoklaven anfallen, nicht abgetrennt werden. Tabelle 8 zeigt die errechneten Werte für den Stofffluss dieser Verfahrensrouten. Die dort aufgeführten Werte für die CO<sub>2</sub>-Absorption liegen sehr nah bei den Angaben, die Novacem 2011 für ihre beiden Zementvarianten angibt (Future Cement 2011).

Tabelle 8: Modell der Stoffströme für die Herstellung von (M-S-H)-Zementen, die hochporöse amorphe Kieselsäure enthalten

	Standard (M-S-H)-Zement	High Carbonate (M-S-H)-Zement
	[kg]	[kg]
Rohserpentin	1.145	1.027
Abgetrenntes Magnetit	36	32
Umgesetztes Serpentin	1.109	995
Im Autoklaven befindliches Serpentin	1.771	1.589
Nicht umgesetztes Serpentin (Kreislauf)	662	801
Wasser	10.037	9.003
Additiv NaHCO <sub>3</sub>	538	484
Additiv NaCl	587	526
Mg-Autoklavenprodukt (MgCO <sub>3</sub> )	893	801
Nebenprodukte*	518	465
<i>davon amorphe Kieselsäure</i>	463	
Calcinierungsprodukt (Magnesia)	427	383
Magnesia	385	267
(Hydro-)Magnesit	96	267
Im (Hydro-)Magnesit gebundenes CO <sub>2</sub>	36	100
Mineralische Additive (amorphe Kieselsäure)	518	465
<b>Novacem®</b>	<b>1000</b>	<b>1000</b>

\* Nebenprodukte sind SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



## 10 Betrachtungen zum Energieeinsatz

### 10.1 Angaben zum Energieeinsatz von Novacem

#### 10.1.1 Zeitraum 2008 bis 2010

Im Zeitraum 2008-2010 wurden von Novacem keine Angaben zum Energieeinsatz veröffentlicht. Es liegen lediglich Informationen zu den CO<sub>2</sub>-Emissionen für die Herstellung einer Tonne Novacem vor.

#### 10.1.2 Angaben ab 2011

Erst im Jahr 2011 wurden von Novacem Angaben zum Energieeinsatz für die Herstellung von einer Tonne ihrer Zemente veröffentlicht. Danach werden für die thermischen Prozesse beider Entwicklungslinien 2,1 GJ und für die elektrische Energie 74 kWh benötigt (Future Cement 2011). Darüber hinaus werden auch konkrete Angaben zu den spezifischen CO<sub>2</sub>-Emissionen bestimmter Prozessschritte gemacht und es wird darauf hingewiesen, dass sich die thermischen Emissionen auf die Verwendung von Erdgas beziehen.

### 10.2 Diskussion der Angaben von Novacem

Wir gehen davon aus, dass die Zemente nach dem Paradigmenwechsel magnesiumhaltige Bestandteile und Kieselsäure im Verhältnis 1:1 enthalten. Standard Novacem<sup>®</sup> setzt sich weiterhin aus MgO und (Hydro-)Magnesiten im Verhältnis 80:20 zusammen, allerdings bezieht sich dies auf die Zusammensetzung des magnesiumhaltigen Anteils. Unter diesen Annahmen muss sich allein der thermische Energieverbrauch für die Calcinierung in der Größenordnung um 2 GJ pro Tonne Zement bewegen.

Um den Energieverbrauch für die von Novacem ausgewiesenen Prozessschritte herzuleiten, haben wir zunächst versucht, die in Future Cement (2011) veröffentlichten Aussagen zu den spezifischen CO<sub>2</sub>-Emissionen nachzuvollziehen. Dies soll dazu dienen, den Energieeinsatz abzuschätzen, der diese Emissionen verursacht hat. Die in Tabelle 9 zusammengestellten errechneten Energieverbräuche für die einzelnen Prozessschritte weisen darauf hin, dass bei dem Energieeinsatz für die thermischen Prozesse nur die Calcinierung berücksichtigt worden ist.

Tabelle 9: Errechneter Energiebedarf für die Herstellung einer Tonne Novacem<sup>®</sup> Zemente

Prozessschritte	Thermisch [GJ/t]	Elektrisch [kWh/t]	Nicht näher spezifiziert [kWh/t]
Bereitstellung der Rohmaterialien („Mining“)			14
Transport der Rohmaterialien			5
Thermische Prozesse	2,1		
Elektrische Prozesse		74	
<b>Summe</b>	<b>2,1</b>	<b>74</b>	<b>19</b>

Die Angaben für die Bereitstellung und den Transport der Rohmaterialien sind von der Größenordnung her plausibel, auch wenn sich keine eindeutige Zuordnung zu thermischer bzw. elektrischer Energie treffen lässt. Die Zuweisung von 14 kWh pro Tonne Zement für die Bereitstellung der Rohmaterialien („Mining“), also Brechen, Zerkleinern, Mahlen erscheint uns von der Größenordnung her gesehen plausibel. Dies trifft prinzipiell auch für den Transport der Rohmaterialien zu, der mit 5 kWh pro Tonne angegeben wird. Dieser Wert deckt sowohl die Möglichkeit des Transports über Förderbänder als auch per Lkw größenordnungsmäßig ab. Dieses Thema wird vertieft im Abschnitt „*Diskussion des Energieeinsatzes*“ behandelt.

Um die für sonstige elektrische Prozesse genannten 74 kWh pro Tonne Zement bewerten zu können, muss die gesamte Prozesskette betrachtet werden: Dies umfasst die Mess- und Regeltechnik, die Förder- und Rührtechnik der „Carbonisierung“, den Betrieb der Wärmetauscher, die mechanischen Trennschritte, die Nasschemie für die (Hydro-)Magnesit-Herstellung sowie die CO<sub>2</sub>-Abscheidung und -Verdichtung nach der Calcinierung. Die Frage, inwieweit bei der Errechnung dieses Wertes alle diese Prozesse wirklich berücksichtigt worden sind, wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

### **10.3 Eigene Abschätzungen zum Energiebedarf des Verfahrens**

Für *unsere* Abschätzung des Energiebedarfs des Verfahrens wird die gesamte Prozesskette betrachtet, die die von Novacem spezifizierten Prozessschritte enthält, erweitert durch weitere uns notwendig erscheinende, plausible Schritte. Abbildung 9 zeigt die von uns angenommene Prozesskette zur Herstellung von M-S-H-Zementen. Dabei wird zwischen Prozessschritten, die thermische Energie benötigen, und denen, die elektrische Energie benötigen, unterschieden.

#### **10.3.1 Abbau, Transport und Vorbereitung des Serpentin zur Aufgabe im Autoklaven**

Die Gewinnung der für die Herstellung von (M-S-H)-Zementen eingesetzten Rohstoffe orientiert sich an den aufgeführten Prozessen zum Thema „Gewinnen, Brechen und Mahlen der Ausgangsstoffe“ im Abschnitt „*Diskussion ausgewählter Prozessschritte der wässrigen direkten CO<sub>2</sub>-Sequestrierung*“. Für das Brechen können Energieverbräuche von 1-2 kWh pro Tonne Rohgestein angesetzt werden. Wir nehmen an, dass nur 70 % dieses Gesteins aus verwertbarem Serpentin bestehen. Den Energiebedarf für die Anreicherung des Serpentin schätzen wir mit 4 kWh pro Tonne ab. Für die Transportlogistik werden die gleichen Transportmethoden und -wege zu Grunde zu gelegt wie für ein konventionelles Zementwerk, d.h. es werden ca. 2,5 kWh pro Tonne benötigt. Für die Magnetabscheidung von Magnetit wird unter der Annahme, dass 50 % des Eisens als Magnetit vorliegen, ein Energieeinsatz von 2 kWh pro Tonne angenommen.

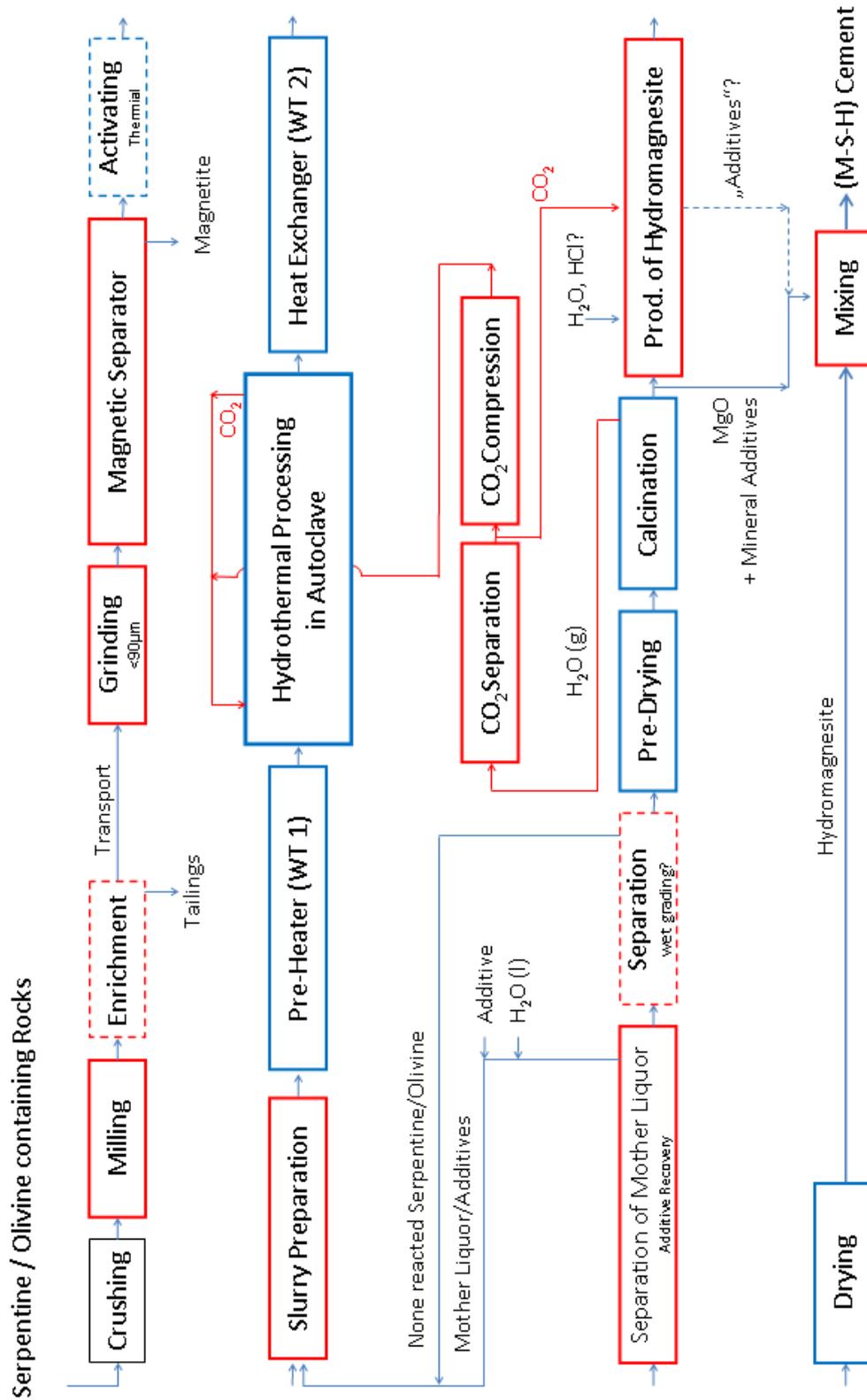


Abbildung 9: Angenommene Prozesskette für die Bilanzierung. Prozessschritte mit überwiegend thermischem Energieeinsatz sind blau markiert; die mit überwiegend elektrischem Energieeinsatz sind rot markiert.

### 10.3.2 Die hydrothermale Behandlung im Autoklaven

Ein zentraler Prozess innerhalb der gesamten Kette ist die *hydrothermale Behandlung der Suspension im Autoklaven*. In vielen Veröffentlichungen zur mineralischen Sequestrierung gehen die Autoren davon aus, dass die notwendige thermische Energie im *kontinuierlichen* Autoklavenbetrieb ohne zusätzliche Energiezufuhr („autogen“) bereitsteht, da die Carbonisierung des Serpentin exotherm ist ( $-64 \text{ kJ/mol MgCO}_3$ ) und die dort freigesetzte Energie ausreichen würde, um die Temperatur auf  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  zu halten. Wir werden zeigen, dass diese Aussage nicht für die praktische Umsetzung gelten muss, worauf auch Herzog hingewiesen hat (Herzog 2002).

Zunächst sollen einige grundlegende Überlegungen zur Konzeption und zum Energiebedarf solcher Reaktoren geführt werden. Wie schon erwähnt, ist die Kinetik der Reaktion so gehemmt, dass zu einer weitgehenden Umsetzung im kontinuierlichen Betrieb nach Penner et al. (2004) ein Rohrreaktor extremer Dimensionierung (1 km Rohrlänge!) notwendig wäre. Für die technische Umsetzung würden sich hier Flow-Loop-Reaktoren anbieten, wie sie Penner et al. (2004) bei ihren Laborversuchen zur mineralischen Sequestrierung eingesetzt haben. In wie weit es jedoch möglich ist, mit ihnen einen ökonomisch vertretbaren großtechnischen Betrieb zu realisieren, kann hier nicht beantwortet werden.

Wir wissen nicht, wie die Entwickler von Novacem den Autoklavenprozess konzipiert haben und realisieren wollen. Unsere Überlegungen zur hydrothermalen Reaktion beziehen sich daher auf einen Rohrreaktor, von dem wir annehmen, dass er im kontinuierlichen Betrieb läuft (Abb. 10) und großtechnisch realisiert werden kann – dieser Reaktortyp könnte nach unserer Ansicht Bestandteil der von Novacem konzipierten Anlage sein. Ein wesentlicher Punkt unserer Analyse ist die Abschätzung, in wie weit sich der Wärmehalt des im Autoklaven enthaltenen Wassers nutzen lässt und mit welchem Aufwand eine bestmögliche Rückgewinnung der Hilfschemikalien ( $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ), die in großer Menge in der wässrigen Suspension gelöst sind, umgesetzt werden kann.

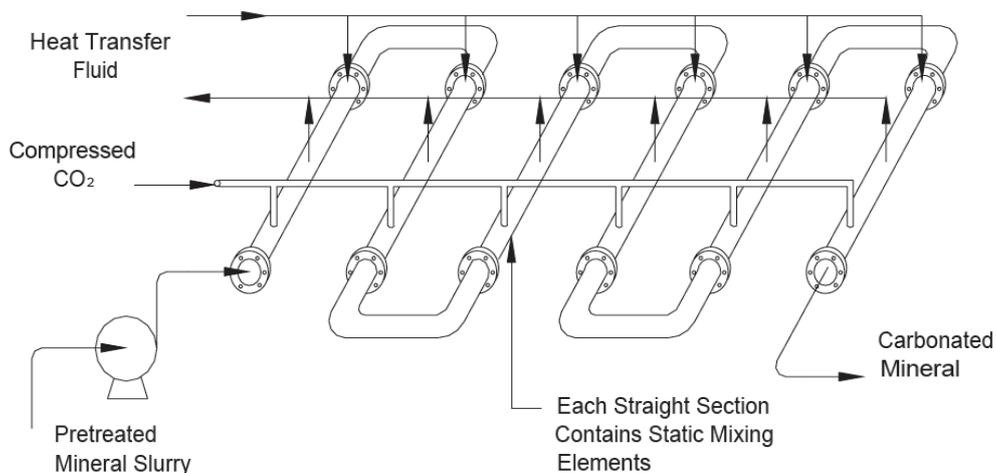


Abbildung 10: Rohrreaktor im kontinuierlichen Betrieb (flow-through-reactor) für die Carbonisierung nach Gerdemann/Penner (2003).

Im Gegensatz zum Batchbetrieb, bei dem der Reaktor nach jedem Zyklus neu bestückt werden muss und somit ein erheblicher Teil der im System vorhandene Energie (Wärme) verloren geht, besteht beim *kontinuierlichen* Prozess die Möglichkeit, die im System vorhandene Energie zum großen Teil zu erhalten. Um für eine großtechnische Umsetzung ökonomisch vertretbare Durchsätze zu erzielen, orientieren sich unsere energetischen Abschätzungen an einem Rohrreaktor von 30 Metern Länge und einem Durchmesser von einem Meter, das theoretische Reaktorvolumen beträgt  $23 \text{ m}^3$ . Bei der Konzeption lehnen wir uns an das von Penner et al. (2004) vorgeschlagene System (Abbildung 10) an, stattdessen den Autoklaven jedoch noch zusätzlich mit zwei Wärmetauschern (Thermoöl-Kreislauf) aus, die vor (WT1) und nach (WT2) dem eigentlichen Reaktor eingebaut werden. Die mit WT2 gewonnene Wärme wird WT1 zugeführt, um dort die Suspension vorzuwärmen. Wir nehmen des Weiteren an, dass die Verweilzeit im Autoklaven eine Stunde beträgt. Alle Stoffbetrachtungen beziehen sich auf Frachten pro Stunde (Masse/h).

Wir gehen davon aus, dass in den Reaktor eine 15 %ige Suspension eingebracht wird, in der 3.200 kg feingemahlene Serpentin (ca.  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ) mit 18.500 Litern Mutterlauge vermischt worden sind, von der wir annehmen, dass sie noch eine Temperatur von ca.  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  aufweist. Für die Reaktion werden ca. 840 kg  $\text{CO}_2$  neu benötigt, dessen Temperatur maximal Raumtemperatur beträgt. Bei der Aufheizung auf  $180^\circ\text{C}$  nimmt das System ca. 8.300 MJ auf. Erst nach Aufheizung wird die Wärmetönung (exotherm) der Carbonisierung von ca. 1.200 MJ frei, die vollständig vom System genutzt werden kann. Abbildung 11 zeigt die errechneten Werte in einer Übersicht.

Nach Ende der Reaktion muss die additivhaltige wässrige Phase – deren Volumen dann auf ca. 19.000 l angewachsen ist – von den feinkristallinen Feststoffen (insgesamt ca. 2.600 kg, davon ca. 1600 kg  $\text{MgCO}_3$ ) abgetrennt werden, um die Additive (ca. 560 kg  $\text{NaHCO}_3$  und ca. 610 kg  $\text{NaCl}$ ) für die folgenden Zyklen weitestgehend wieder verwenden zu können. Diese Separation (Filtration) dürfte nach unserer Einschätzung wahrscheinlich am günstigsten bei Normaldruck und Temperaturen unter  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt werden. Um den Wärmeinhalt der Suspension bestmöglich nutzen zu können, wird ihr im Wärmetauscher 2 (WT 2) soviel Wärme entzogen, dass ihre Temperatur auf etwa  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  zurückgeht. Wir gehen davon aus, dass dadurch etwa 6.300 MJ (ca. 66 %) im Vorwärmer WT 1 genutzt werden können. Nach den Berechnungen müssten dem System stündlich ca. 2.000 MJ Primärenergie zugeführt werden. Bezogen auf eine Tonne (M-S-H)-Zement wären dies ca. 1,1 GJ. Dies macht deutlich, dass eine Rückgewinnung der wässrigen Suspension *unter Normaldruck* einen zusätzlichen Energieaufwand bedeutet. Der Autoklav lässt sich unter diesen Bedingungen energetisch somit *nicht autogen* betreiben.

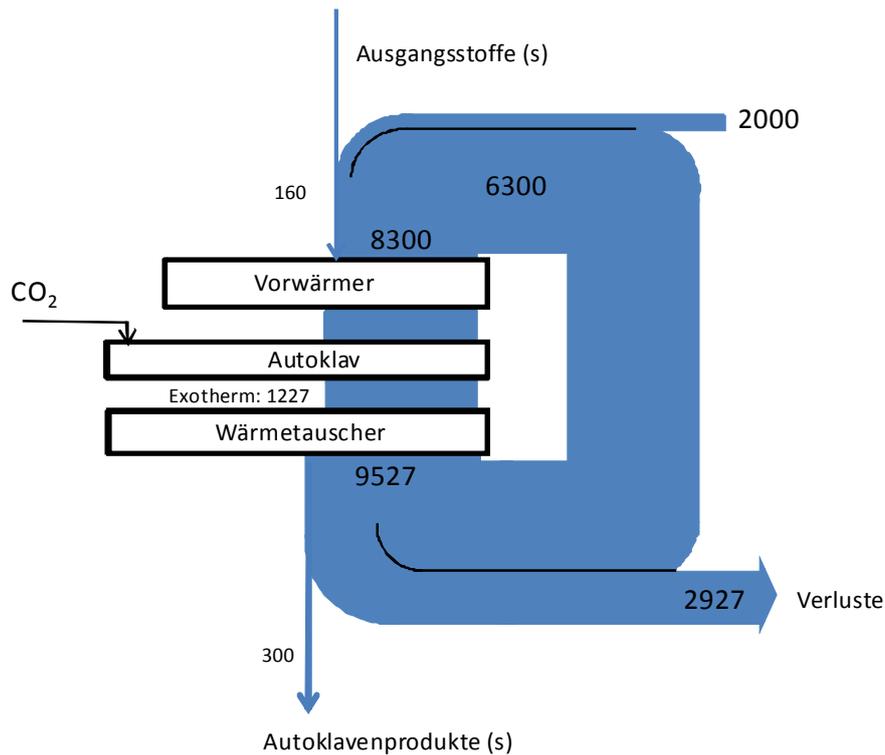


Abbildung 11: Wärmebilanz des Autoklaven (Angaben in MJ) bezogen auf einen kontinuierlichen Rohrreaktor für die Carbonisierung von 3.200 kg Serpentin in einer 15 %igen wässrigen Suspension

### 10.3.3 Die Calcinierung

Für die Calcinierung von Magnesiumcarbonat (Magnesit) zu Magnesia im großtechnischen Maßstab werden Drehrohröfen (Lepol oder Langdrehrohr), Schacht- sowie Wirbelschichtöfen eingesetzt. Für die Herstellung von caustischem Magnesia, kommen die beiden zuletzt genannten Ofentypen nicht in Betracht, da das Ausgangsmaterial viel zu fein sein dürfte. Bei der Bilanzierung der für Verfahrensrouten 2 skizzierten Prozesskette berücksichtigen wir die möglicherweise sehr komplexen Reaktionsabläufe im Calcinierungs-ofen nicht, da deren großtechnische Abbildung die Modellierung des Prozesses so aufwändig gestalten würde, dass sie nicht mehr sinnvoll erscheint. Wir beschränken uns daher auf einen „einfachen“ und damit energetisch günstigeren Verfahrensablauf in einem Drehrohr-Ofen. Die Bilanzen geben somit eher eine untere Grenze für den Energieaufwand an.

Als Brennstoff wird überwiegend Erdgas verwendet, der Temperaturbereich von 600-700 °C lässt jedoch auch Brennstoffe mit geringem Heizwert zu, wie z. B. Altholz. Theoretisch beträgt der thermische Energiebedarf für die Entsäuerung von Magnesit 2.803 MJ pro Tonne MgO, der tatsächliche Wert dürfte jedoch deutlich über 4 GJ pro Tonne MgO liegen (weco-bis 2011). Von diesem Wert gehen wir auch bei unseren Abschätzungen des Energiebedarfs für die Calcinierung aus, dabei wird als Brennstoff Erdgas angenommen. Der Einsatz von Sekundärbrennstoffen und Biomasse wird nicht berücksichtigt, da deren Nutzung in der globalen Zementindustrie regional sehr unterschiedlich sein kann. Wie in Achternbosch et al. (2011) dargestellt, werden Sekundärbrennstoffe global derzeit nur im geringen Maße

verwendet. Insbesondere vor dem Hintergrund, dass die Zementindustrie bezüglich der Verwendung solcher Brennstoffe in Konkurrenz zu andern Industriebereichen steht, ist hier auch längerfristig nur im begrenzten Umfang eine Änderung zu erwarten, des Weiteren können bei der Nutzung von Sekundärbrennstoffen auch verfahrenstechnische Probleme auftreten, wie Ascheablagerungen, oder Korrosion z.B. durch chloridhaltige Bestandteile.

Bei der Abschätzung des Energiebedarfs für die Calcinierung muss auch das „Mitaufheizen“ der Nebenprodukte Kieselsäure und Eisenoxide im Ofen mit berücksichtigt werden. Hier sind ca. 330 MJ pro Tonne Produkt zu veranschlagen. Auch die Restfeuchte dürfte einen nicht zu vernachlässigbaren zusätzlichen Energieaufwand notwendig machen. In wie weit bei einem energetisch optimierten Ofen noch ausreichend Abwärme vorhanden ist, um für Trockenschritte nach dem Autoklaven Verwendung zu finden, kann nicht beantwortet werden.

Es ist schwierig zu beantworten, in welchem Maße das Magnesiumcarbonat (Magnesit) nach der Vortrocknung als hydratisiertes Magnesit  $\text{MgCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  mit  $x=0-2$  vorliegt. Bei der Aufheizung des hydratisierten Materials auf  $700^\circ\text{C}$  würde vor der Entsäuerung eine vollständige Dehydratation stattfinden und das freiwerdende (Kristall)-Wasser verdampfen.

#### **10.3.4 Die Trocknungsprozesse**

Für beide in der Prozesskette (siehe Abbildung 9) angenommenen Trocknungsschritte wird der Einsatz von Rohrtrocknern mit Schneckenanschub oder Drehrohr angenommen. Die erste Trocknung betrifft den Filterkuchen, das Ausgangsprodukt des Autoklaven, der nach Abtrennung der Suspension der Calcinierung zugeführt wird. Um eine 10 Volumen-% Restfeuchte im vorgetrockneten Produkt zu erhalten, werden ca. 420 MJ thermische Energie pro Tonne (M-S-H)-Zement benötigt. Liegen die Magnesite in Form von  $\text{MgCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  mit  $x=0-3$  vor, dürfte vom dem Anteil des Nesquehonit beim Trocknungsprozess schon 1  $\text{H}_2\text{O}$  Molekül abgespalten werden (Ballirano 2010). Ein entsprechender Energiebedarf für die Dehydratation und Verdampfung des Wassers wäre zu berücksichtigen.

Die zweite Trocknung betrifft das (Hydro-)Magnesit, das möglicherweise unter Zusatz von Säuren nasschemisch aus  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CO}_2$  und Wasser abgeschieden wird. Bezogen auf eine 80/20-Zusammensetzung von  $\text{MgO}$  zu (Hydro-)Magnesit im Endprodukt, ist für die Trocknung ca. 20 MJ/t thermische Energie pro Tonne Endprodukt erforderlich.

#### **10.3.5 Sonstige Prozesse, die elektrische Energie benötigen, wie Pumpen, Rühren sowie Mess- und Regeltechnik**

In der Prozesskette werden bei verschiedenen Schritten Pumpen und Rühraggregate eingesetzt. Gemeinsam mit dem für die Mess- und Regeltechnik benötigten Aufwand schätzen wir den Energieeinsatz (elektrisch) für die Herstellung *einer Tonne (M-S-H)-Zement* pauschal mit 5 kWh ab.

### 10.3.6 CO<sub>2</sub>-Abtrennung und Verdichtung

Um den Energiebedarf für die CO<sub>2</sub>-Abtrennung abzuschätzen, werden die derzeit in der CCS-Forschung diskutierten Methoden berücksichtigt. Für die derzeit diskutierten Werte sei auf Tabelle 1 Abschnitt „Carbon Capture and Storage – CCS“ verwiesen. Da nicht klar ist, ob in den dortigen Angaben die Verdichtung mit berücksichtigt worden ist, wird sie hier explizit mittels eines thermodynamischen Ansatzes abgeschätzt. Tabelle 10 zeigt die von uns angenommenen Werte für die CO<sub>2</sub>-Freisetzung und -Aufnahme, die der Berechnung der benötigten Energie zu Grunde liegen.

Tabelle 10 kann entnommen werden, dass bei der hydrothermalen Reaktion im Autoklaven ca. 470 kg CO<sub>2</sub> bei der Bildung von Magnesit aufgenommen werden, um bei der Calcinierung wieder freigesetzt zu werden. Durch den Brennstoffbedarf bei der Entsäuerung werden mindestens 1.620 kg CO<sub>2</sub> emittiert. Aus dem Rauchgas, das nach unserem Ansatz somit ca. 2.100 kg CO<sub>2</sub> enthält, müssen mindestens 470 kg CO<sub>2</sub> abgeschieden und verdichtet werden. Dafür wären bezogen auf eine Tonne (M-S-H)-Zement 40-280 kWh elektrische Energie anzusetzen.

Für die Aufnahme von CO<sub>2</sub> bei der Herstellung von (Hydro-)Magnesit muss CO<sub>2</sub> nicht verdichtet werden. Das Gas wird dem Abgasstrom der Calcinierung entnommen; da es jedoch nicht verunreinigt sein sollte, könnte eine zusätzliche Reinigungsstufe erforderlich sein.

Tabelle 10: CO<sub>2</sub>-Aufnahme und Freisetzung während der Herstellung von (M-S-H)-Zement

Prozessschritt	kg CO <sub>2</sub> pro Tonne (M-S-H)-Zement
<b>Aufnahme</b> bei der Carbonisierung	470
<b>Freisetzung</b> bei der Calcinierung	470 (aus Magnesit) >1620 (aus Erdgas)
<b>Aufnahme</b> bei der Herstellung von (Hydro-)Magnesit	38

Für die einzelnen Schritte der von ITAS angenommenen Prozesskette zur Herstellung von (M-S-H)-Zement sind in Tabelle 11 die Werte für den Strombedarf und für die thermische Energie aufgeführt. Dabei wird zu Grunde gelegt, dass bei den thermischen Prozessen als Energieträger Erdgas eingesetzt wird, für die Stromerzeugung wird der globale bzw. für Großbritannien typische Strommix zu Grunde gelegt.

Tabelle 11: Abschätzung des Energieaufwands für die Herstellung einer Tonne (M-S-H)-Zement im kontinuierlichen Betrieb auf der Basis der von ITAS angenommenen Prozesskette.

	kWh <sub>el</sub>	MJ
<b>1. Vorbereitung</b>		
Brechen Serpentin	3	
eventuell Anreicherung	5	
Transport *		25
Mahlen <90 µm	12	
Magnetische Abscheidung	2	
<b>2. Aktivierung optional</b>		
<i>Thermische Behandlung bei 630 °C</i>		670
<i>Mahlen 32 µm</i>	78	
<b>3. Hydrothermale Reaktion</b>		
Energiebedarf **		1.100
Verlust NaHCO <sub>3</sub>		
Verlust NaCl		
<b>4. Trennen/Trocknen</b>		
Filtration/Klassieren	3	
Trocknung des Autoklavenprodukts		420-620
<b>5. Calcinieren 700 °C</b>		2.300-2.900*
<b>6. CO<sub>2</sub>-Abtrennen und Verdichten</b>		40 – 320
<b>7. (Hydro-)Magnesit-Herstellung</b>		
Trocknung (Hydro-)Magnesit		20
<b>8. Sonstiges</b>		
Pumpen, Rühren, Mess- und Regeltechnik	< 5	
<b>Summe ***</b>	<b>70 – 350</b>	<b>3.900 – 4.700</b>

\* Einsatz von Lkw oder Förderbändern

\*\* Kontinuierlicher Prozess mit Recycling der additivhaltigen wässrigen Phase bei Normaldruck; Wärmetönung von -64 kJ/mol MgCO<sub>3</sub> berücksichtigt. Wärmerückgewinnung von ca. 66 %.

\*\*\* Summenbildung ohne Berücksichtigung der optionalen Aktivierung.



## 11 Betrachtungen zur CO<sub>2</sub>-Bilanz des Verfahrens

### 11.1 Die Angaben von Novacem

Ein wesentliches Ziel der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten von Novacem ist es, einen Zement zu entwickeln, der eine signifikant günstigere CO<sub>2</sub>-Bilanz aufweist als Portlandzement und gleichzeitig mit dessen Performance konkurrieren kann. Somit sind vergleichende Angaben zur CO<sub>2</sub>-Bilanz von Novacem<sup>®</sup> und Portlandzement in Presseerklärungen, Medienberichten und Internetauftritten meist ein wesentlicher Bestandteil der Meldungen von Novacem. Die Aussagen dazu haben sich jedoch seit 2008 ebenfalls geändert. Es wurde zwar eine Fülle von Informationen zu diesem Thema veröffentlicht, jedoch waren die darin enthaltenen Angaben häufig wenig präzise. So war es für Fachkreise schwierig, die Aussagen zu interpretieren, da sie teilweise voneinander abwichen. Um dies zu illustrieren, werden im Folgenden die Angaben von Novacem chronologisch vorgestellt. Da auf einige Link-Adressen nicht mehr zugegriffen werden kann, bitten wir bei Interesse darum, mit uns (den Autoren) Kontakt aufzunehmen.

#### 11.1.1 Angaben zur CO<sub>2</sub>-Bilanz von Novacem im Zeitraum 2008-2010

Wie den Angaben in der nachfolgenden Box entnommen werden kann, werden die mit der Produktion von einer Tonne Novacem<sup>®</sup> verbundenen CO<sub>2</sub>-Emissionen mit 200-400 kg angegeben und es wird darauf hingewiesen, dass der Aushärtungsprozess, nämlich die Carbonatisierung, den größten positiven Effekt für die CO<sub>2</sub>-Bilanz ausmachen würde.

##### **Angaben von Novacem zur CO<sub>2</sub>-Bilanz bis Mitte 2010**

1. *Compared to Portland cement, we have an advantage of approx 1 tonne of CO<sub>2</sub> per tonne of cement" (Novacem 2008).*
2. *"Producing a tonne of Novacem creates about 200 kg-400 kg of carbon dioxide per tonne, compared with about 700 kg for Portland cement" The setting process gives the largest environmental benefit. Portland cement can absorb some carbon dioxide during setting, between 100 kg and 500 kg per tonne, but Novacem can absorb 2.5 times as much" (Vlasopoulos in Times 2009).*
3. *"Novacem estimates that for every tonne of ordinary Portland cement replaced by Novacem cement, around 0.75 tonne of CO<sub>2</sub> could be captured and stored indefinitely in construction products" (Novacem 2009 a)*
4. *"...for every ton of Portland cement replaced by Novacem, production stage CO<sub>2</sub> emissions are reduced by up to 850 kg" (Novacem 2010 b).*
5. *"For every ton of ordinary Portland cement replaced by Novacem, CO<sub>2</sub> emissions will be reduced by around 0.75 tonne" (Novacem 2010 a).*

Wie bereits erwähnt, war die Carbonatisierung in diesem Zeitraum ein wesentlicher Bestandteil des Konzepts von Novacem. Es scheint so, als würde sich die positive Bilanz für eine Tonne Novacem<sup>®</sup> bezüglich Portlandzement mit zunehmender Entwicklungszeit verringern, denn sie geht von ca. einer Tonne CO<sub>2</sub> auf 0,75 Tonnen CO<sub>2</sub> zurück. Eine Aufstellung, die 2008 veröffentlicht wurde, in der die Herstellung und Nutzung von Portlandzement der von Novacem vergleichend gegenübergestellt wird, ist Tabelle 12 zu entnehmen. Die CO<sub>2</sub>-Absorption zur Nutzungsphase von Portlandzement muss kritisch hinterfragt werden, denn den dort angegebenen Werten scheinen Annahmen zu Grunde zu liegen, die auf die Berücksichtigung einer Verwitterung des Bauteils hinweisen. Eine solche Bilanzierung erscheint uns nicht seriös.

Tabelle 12: Vergleich der CO<sub>2</sub>-Bilanzen von Portland Zement und Novacem<sup>®</sup> nach der Patentschrift (Novacem 2008; Novacem 2009 b).

	<b>Herstellung</b> [t CO <sub>2</sub> /t Zement]	<b>Nutzungsphase</b> [t CO <sub>2</sub> /t Zement]	<b>Bilanz</b> [t CO <sub>2</sub> /t Zement]
<b>Portlandzement</b>	0,8 / 1,1	-0,2 / -0,5	0,4
<b>Novacem<sup>®*</sup></b>	0,2 / 0,4	-0,9 / -1,1	-0,6
<b>Novacem<sup>®</sup> Vorteil</b>			1,0

\* Zemente bestehen ausschließlich aus magnesiumhaltigen Komponenten.

### 11.1.2 Angaben zur CO<sub>2</sub>-Bilanz von Novacem ab 2010

Seit Frühjahr 2010 steht für die CO<sub>2</sub>-Bilanzen nicht die Aushärtung sondern der Herstellungsprozess von Novacem<sup>®</sup> im Vordergrund, eine Carbonatisierung wird nicht mehr erwähnt (siehe Zitate in der folgenden Box).

#### **Angaben von Novacem zur CO<sub>2</sub>-Bilanz ab Mitte 2010**

1. "Overall, the **production** process to make 1 tonne of Novacem cement absorbs up to 100 kg more CO<sub>2</sub> than it emits, making it, on balance, a carbon negative product (Novacem 2010 b).
2. "-0.11 tonne of CO<sub>2</sub> is produced **manufacturing** one tonne of Novacem cement – compared to 0.8 tonnes of Portland cement (EPSRC 2010).
3. **Production** of 1 tonne of Ordinary Portland Cement emits 800 kg of CO<sub>2</sub> on average, whereas production of 1 tonne of Novacem cement absorbs up to 50 kg of CO<sub>2</sub> (Novacem 2010 c).
4. "The new cement's ability to absorb CO<sub>2</sub> varies according the ratio of carbonates to magnesium oxide (the material extracted from the magnesium silicate) used. Assuming 25 % carbonates, final emissions are estimated to -0.06 tons CO<sub>2</sub> absorbed per ton of cement **created**. If biomass is used, emissions drop to -0.27 tons of CO<sub>2</sub> per tonne of cement manufactured (Deloitte 2010)"

Die Angaben sind auf den ersten Blick schwer zu interpretieren, insbesondere wenn man bedenkt, dass im Zeitraum zuvor ausdrücklich von CO<sub>2</sub>-Emissionen zwischen 200 kg und 400 kg bei der Herstellung von einer Tonne Novacem<sup>®</sup> gesprochen wurde. Geht man von den basierend auf der Patentschrift (Novacem 2009 b) von uns definierten 80/20- bzw. 50/50-Zementen aus, würden – wie in Tabelle 7 aufgeführt – 68 kg bzw. 171 kg CO<sub>2</sub> im (Hydro-)Magnesit gebunden sein. Die Werte von -50 kg bzw. -110 kg CO<sub>2</sub> in der Bilanz von Novacem sind so nicht verständlich.

### 11.1.3 Angaben zur CO<sub>2</sub>-Bilanz von Novacem 2011

Die in Future Cement (2011) veröffentlichten Informationen zu Novacem<sup>®</sup> beziehen sich auf beide Zementtypen – den Standard Novacem<sup>®</sup> und den High Carbonate Novacem<sup>®</sup>. Die in dieser Veröffentlichung enthaltenen Informationen entsprechen zwei Szenarien für die CO<sub>2</sub>-Bilanz bei der Herstellung dieser beiden Zementvarianten. Im ersten Szenario wird angenommen, dass für die thermischen Prozesse und die Erzeugung elektrischer Energie ausschließlich Biomasse eingesetzt wird und die zugehörigen CO<sub>2</sub>-Emissionen daher nicht berücksichtigt werden müssen. Dieses „Herausrechnen“ beruht auf einer klimapolitischen Vereinbarung. Grundlage für diese Vorgehensweise, die in letzter Zeit immer häufiger nicht nur von uns hinterfragt wird (Raupach et al. 2009), ist die Annahme, dass biogene Materialien während ihrer Wachstumsphase der Atmosphäre genauso so viel CO<sub>2</sub> entnehmen, wie sie bei ihrer Verbrennung wieder abgeben (Looping). Des Weiteren ist anzumerken, dass die Verwendung von Biomasse keinesfalls mit „Nullemissionen“ verbunden ist, da die Biomasse bereitgestellt (Intensivwirtschaft) und transportiert werden muss. Die *damit verbundenen Emissionen dürfen nicht weggelassen* werden. Ein wichtiger Gesichtspunkt ist zudem, dass ein solches Szenario nur lokal bzw. regional von Relevanz ist, da entsprechende Energieträger global nicht überall zur Verfügung stehen.

Die Angaben in Tabelle 13 sind ansonsten nachvollziehbar, wenn man annimmt, dass ca. 50 Massen-% des Standard Novacem<sup>®</sup> aus magnesiumhaltigen Komponenten bestehen, also aus MgO und (Hydro-)Magnesit. Darauf weist u. a. die Absorption von 31,7 kg CO<sub>2</sub> pro Tonne Standard Novacem<sup>®</sup> klar hin. Die andere Hälfte des Zements dürfte nach unserer Einschätzung weitgehend aus hochreaktiver amorpher Kieselsäure bestehen, wie sie bei der hydrothermalen Reaktion im Autoklaven als Nebenprodukt erzeugt wird.

Tabelle 13: CO<sub>2</sub>-Bilanz für die Herstellung einer Tonne Standard Novacem<sup>®</sup> (Future Cement 2011)

Prozessschritte Herstellung von Standard Novacem <sup>®</sup>	Szenario 1 – Biomasse [kg CO <sub>2</sub> / t ]	Szenario 2 - Erdgas [kg CO <sub>2</sub> / t ]
<b>Bereitstellung der Rohmaterialien</b>	8,4	8,4
<b>Transport der Rohmaterialien</b>	3,2	3,2
<b>Thermische Prozesse</b>	0	116,4
<b>Elektrische Prozesse *</b>	0	44,4
<b>Absorption durch (Hydro-)Magnesite</b>	-31,7	-31,7
<b>Summe</b>	<b>-20,1</b>	<b>140,8</b>

\* In Szenario 1 wird der Strom regenerativ erzeugt, in Szenario 2 wird der UK-Strommix zu Grunde gelegt (600g/kWh)

In Szenario 2 wird berücksichtigt, dass die thermischen Prozesse mit Erdgas betrieben werden, dabei wird für den Emissionsfaktor der Stromgewinnung der Energiemix von Großbritannien (600 g CO<sub>2</sub>/kWh) zu Grunde gelegt.

Die CO<sub>2</sub>-Emissionen, die nach Novacem mit der Bereitstellung und dem Transport der Rohstoffe sowie dem thermischen Energiebedarf verbunden sind, können von uns in ihrer Größenordnung bestätigt werden, wenn die thermische Energie sich ausschließlich auf die Calciniierung bezieht. Andere *notwendige* Prozessschritte, die nach unserer Einschätzung ebenfalls thermische Energie benötigen, können *nicht* berücksichtigt sein.

Für die zweite Formulierung, den High Carbonate Novacem<sup>®</sup>, gibt Novacem höhere Gehalte an (Hydro-)Magnesiten an. Es werden keine konkreten Werte angegeben, jedoch weist die hohe CO<sub>2</sub>-Absorption darauf hin, die direkt mit dem (Hydro-)Magnesitgehalt von Novacem<sup>®</sup> korreliert: in einer Tonne High Carbonate Novacem<sup>®</sup> sind 120,1 kg CO<sub>2</sub> gebunden statt 31,7 kg CO<sub>2</sub> im Standard Novacem<sup>®</sup>. Nehmen wir als (Hydro-)Magnesit den typischen Vertreter  $4 \text{ MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  an, enthält eine Tonne dieses Zements ca. 320 kg dieser Verbindung. Für die gleichen Energieszenarien, wie sie für den Standard Novacem<sup>®</sup> in Tabelle 13 definiert wurden, liefert der High Carbonate Novacem<sup>®</sup> erwartungsgemäß günstigere CO<sub>2</sub>-Gesamtbilanzen: Szenario 1 liefert mit ca. -110 kg CO<sub>2</sub> pro Tonne einen „carbon negative“-Zement; für das realistischere Szenario 2 ergeben sich ca. 50 kg CO<sub>2</sub> pro Tonne Zement, ein immer noch sehr geringer Wert (Tabelle 14). Trotz des möglichen Nachteils, dass High Carbonate Novacem<sup>®</sup> niedrigere Festigkeitswerte aufweisen könnte und sein Anwendungsspektrum somit begrenzt wäre, hätte er den Vorteil, mehr CO<sub>2</sub> binden zu können.

Tabelle 14: Angaben von Novacem zu den CO<sub>2</sub>-Emissionen bei der Herstellung einer Tonne High Carbonate Novacem<sup>®</sup> (Future Cement 2011).

<b>Prozessschritte</b> Herstellung von High Carbonate Novacem <sup>®</sup>	<b>Szenario 1 - Biomasse</b> [kg CO <sub>2</sub> / t]	<b>Szenario 2 - Erdgas</b> [kg CO <sub>2</sub> / t]
<b>Bereitstellung der Rohmaterialien</b>	8,4	8,4
<b>Transport der Rohmaterialien</b>	3,2	3,2
<b>Thermische Prozesse</b>	0	116,4
<b>Elektrische Prozesse *</b>	0	44,4
<b>Absorption durch (Hydro-)Magnesite</b>	-120,1	-120,1
<b>Summe</b>	<b>-108,5</b>	<b>52,3</b>

\* In Szenario 1 wird der Strom regenerativ erzeugt, in Szenario 2 wird der UK-Strommix zu Grunde gelegt (600g/kWh)

Auf Grund seiner Zusammensetzung scheint der Standard Novacem<sup>®</sup> von beiden Formulierungen am ehesten die Performance für einen möglichen Ersatz von Portlandzement zu haben. Obwohl die Herstellung dieser Zemente mit relativ geringen CO<sub>2</sub>-Emissionen verbunden ist, dürften sie kaum als „carbon negative“ eingestuft werden können: Biomasse-Szenarien sind aus den bereits genannten Gründen unter globalen Aspekten eher als unrealistisch einzustufen, der Einsatz umweltfreundlicherer Energieträger wie Erdgas genügt nicht, um dieses Ziel zu erreichen.

## 11.2 Eigene Abschätzungen zur CO<sub>2</sub>-Bilanz

Wie bereits im Abschnitt „Eigene Abschätzungen zur Energiebilanz“ diskutiert, berücksichtigen die von Novacem präsentierten Angaben zu CO<sub>2</sub>-Emissionen vermutlich nicht alle für eine Bilanz notwendigen Prozessschritte. Tabelle 15 enthält die spezifischen CO<sub>2</sub>-Emissionen für die Herstellung einer Tonne (M-S-H)-Zement auf Basis der von uns angenommenen Prozesskette. Hierbei wird für die elektrische Energie sowohl der Energiemix von Großbritannien (Spalte 2) als auch der Mittelwert des globalen Energiemix (670 g/kWh) verwendet (Spalte 3); die Emissionen aus thermischen Prozessen beziehen sich auf den Einsatz von Erdgas (56 g CO<sub>2</sub>/MJ). In beiden Fällen liegen die Gesamtemissionen größenordnungsmäßig bei Werten zwischen 250-500 kg CO<sub>2</sub> pro Tonne Zement, wobei die thermische Aktivierung des Serpentin nicht berücksichtigt worden ist.

Tabelle 15: Abschätzung der CO<sub>2</sub>-Emissionen, die bei der Herstellung einer Tonne (M-S-H)-Zement im kontinuierlichen Betrieb auf Basis der von ITAS angenommenen Prozesskette anfallen.

	kg CO <sub>2</sub> /t Strommix UK	kg CO <sub>2</sub> /t global
<b>1. Vorbereitung</b>		
Brechen Serpentin	2,0	2,2
eventuell Anreicherung	2,7	3,1
Transport*	1,7	1,9
Mahlen <90 µm	7,3	8,2
Magnetische Abscheidung	1,4	1,5
<b>2. Aktivierung optional</b>		
<i>Thermische Behandlung bei 630 °C</i>	<i>38,0</i>	<i>38,0</i>
<i>Mahlen 32 µm</i>	<i>46,6</i>	<i>52,0</i>
<b>3. Hydrothermale Reaktion</b>		
Energiebedarf	62,5	62,5
Verlust NaHCO <sub>3</sub>		
Verlust NaCl		
<b>4. Trennen/Trocknen</b>		
Filtrationen/Klassieren	1,7	1,9
Trocknung des Autoklavenprodukts	23,6-34,5	23,6-34,5
<b>5. Calcinieren 700 °C</b>	130,0-163,5	130,0-163,5
<b>6. CO<sub>2</sub>-Abtrennen und Verdichten</b>	25,4-190,4	28,4-212,6
<b>7. (Hydro-)Magnesit-Herstellung</b>		
Trocknung (Hydro-)Magnesit	1,0	1,0
Dosierung/Mess- und Regel-Technik/Rühren	3,0	3,4
<b>Summe**</b>	<b>258-472</b>	<b>264-496</b>

\* Einsatz von Lkw oder Förderbändern

\*\* Summenbildung ohne Berücksichtigung der optionalen Aktivierung



## 12 Gegenüberstellung von Portlandzement und Novacem<sup>®</sup> bezüglich der CO<sub>2</sub>-Emissionen

In den Presseerklärungen, Medienberichten, Präsentationen und Internetauftritten von Novacem werden die CO<sub>2</sub>-Emissionen bzw. CO<sub>2</sub>-Absorptionen bei der Herstellung von Portlandzement denen von Novacem<sup>®</sup> vergleichend gegenüber gestellt. Dabei werden die Vergleiche auf der Basis der Kriterien „*rohstoffliche Emissionen*“, „*brennstofflichen Emissionen*“ und „*Absorption von CO<sub>2</sub>*“ durchgeführt. Obwohl zu den Eigenschaften ihres Bindemittels noch nichts bekannt gegeben worden ist, wird eine Tonne Portlandzement mit einer Tonne Novacem<sup>®</sup> gleichgestellt. Die dort getroffenen Aussagen sollen im Folgenden kritisch hinterfragt werden.

Beim Vergleich der „*rohstofflichen Emissionen*“ scheint Novacem mit „Portlandzement“ ein Bindemittel zu bezeichnen, das aufgrund seiner rohstofflichen CO<sub>2</sub>-Emission von 400 kg kein der CEM I-Norm<sup>9</sup> entsprechender „reiner“ Portlandzement<sup>10</sup> ist, sondern ein „Blend“ mit einem Klinkerfaktor von 0,75. Dem gegenüber steht Novacem<sup>®</sup>, der aufgrund seiner magnesiumsilikathaltigen Rohstoffe keine rohstofflichen CO<sub>2</sub>-Emissionen erzeugt.

Die Bildung calciumreicher Mineralphasen bei der Klinkerherstellung im Drehrohrofen erfordert hohe Temperaturen von 1450°C, wofür Brennstoffe eingesetzt werden müssen, die *im Mittel* einen Heizwert von mindestens 22 MJ/kg haben (ecra 2009). Von Novacem werden für die *brennstofflichen Emissionen* 350 kg CO<sub>2</sub> pro Tonne Zement angegeben, was gut zur Herstellung von reinem Portlandzement passt. Jedoch bezieht sich diese Angabe nach unseren Berechnungen auf die gesamten Emissionen von fossilen und biogenen Brennstoffen (Achterbosch et al 2011). Novacem setzt in seinem Calcinierungsprozess, der bei 700°C durchgeführt wird, ausschließlich Biomasse ein und nutzt damit die prinzipiellen Vorteile eines Niedertemperaturprozesses. Bei der Gegenüberstellung mit Portlandzement wird daher eine „*Null*“-Emission angenommen, ein Vorgehen, das aus unserer Sicht *nicht haltbar* ist, da, wie bereits erwähnt, die Bereitstellung und der Transport dieser Ressourcen unberücksichtigt bleiben. Unabhängig von der Frage, nach der grundsätzlichen globalen Verfügbarkeit dieser Brennstoffe – hier ist auch die Nachfragekonkurrenz mit anderen Industriezweigen zu berücksichtigen –, und den Problemen, die diese Brennstoffe im großtechnischen Betrieb erzeugen können, kann der Vergleich so nicht gezogen werden. Bei Verwendung typischer Brennstoffe ist für den thermischen Energieeinsatz mit Emissionen von ca. 120 kg CO<sub>2</sub> und mehr zu rechnen. Wird bei einem solchen Vergleich für Novacem<sup>®</sup> ausschließlich der Einsatz von 100 % Biomasse angenommen, dann sollte bei der Herstellung von Portlandzement wenigstens eine BAT-Anlage mit Vorcalcinator und bester Energieausnutzung berücksichtigt werden. Der Vorcalcinator, dessen Energiebedarf bis zu 60 % des gesamten Brennstoffbedarfs ausmachen kann, lässt auch Brennstoffe mit niedrigeren Heizwerten zu (im Prinzip auch Biomasse). Rechnerisch wären so Emissionswerte unter 70 kg

---

<sup>9</sup> CEM I-Zement besteht neben Gips zu mindestens 95 % aus Portlandzementklinker.

<sup>10</sup> Bei Portlandzement würde man eine rohstoffliche Emission von ca. 477 kg bis 500 kg CO<sub>2</sub> erwarten.

CO<sub>2</sub> machbar. Den so von Novacem durchgeführten Vergleich kann man in vielerlei Hinsicht fast als unseriös bezeichnen.

Das Vergleichskriterium „Absorption von CO<sub>2</sub>“ geht klar zu Gunsten von Novacem<sup>®</sup> aus, hier sind für eine Tonne Standard Novacem<sup>®</sup> ca. 32 kg CO<sub>2</sub> einzurechnen. Bei der Herstellung von Portlandzement wird kein CO<sub>2</sub> absorbiert.

Ordinary Portland Cement (OPC)	Novacem
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Carbonate feedstock – stored carbon in form of limestone is dug from the ground and processed. 400 kg of CO<sub>2</sub> created from limestone for each ton of cement.</li> <li>2. High temp thermal process (1.450 °C) requires large amounts of fossil fuel. 350 kg of CO<sub>2</sub> created from limestone for each tonne of cement</li> <li>3. No absorption of CO<sub>2</sub> in cement production.</li> </ol>	<p style="text-align: center;"><b>Vs.</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Non-carbonate feedstock – uses magnesium silicates with reserves of 10,000 billion tonnes. No CO<sub>2</sub> from the raw material. Limestone and its stored carbon is left in the ground.</li> <li>2. Lower temperature chemical process (700 °C) can utilize biomass fuel. No CO<sub>2</sub> from fuel.</li> <li>3. Cement composition includes a carbonate created during process by absorbing CO<sub>2</sub>, making the whole production process carbon negative.</li> </ol>
<p>Quelle: (Novacem 2010 d)</p>	

Da uns zu den Eigenschaften und der Funktionalität von Novacem<sup>®</sup> keinerlei Informationen vorliegen, halten wir es auf der Basis des gegenwärtigen Kenntnisstandes nicht für sinnvoll, den Vergleich, die CO<sub>2</sub>-Emissionen für die Herstellung einer Tonne Portlandzement denen einer Tonne Standard-Novacem<sup>®</sup> gegenüberzustellen, durchzuführen. Es ist fraglich, ob Novacem<sup>®</sup> schon jetzt bezüglich seiner Eigenschaften und Funktionalität Portlandzement entspricht. Trotzdem gehen wir aufgrund der fehlenden rohstofflichen Emissionen bei der Herstellung von Novacem<sup>®</sup> davon aus, das die CO<sub>2</sub>-Bilanz deutlich günstiger sein dürfte als die für Portlandzement.

### 13 Zusammenfassende Bewertung von Novacem® aus Sicht der Autoren

Die Entwickler von Novacem® haben sich das Ziel gesetzt, ein marktfähiges zementäres Bindemittel auf der Basis von Magnesiumoxid (MgO) zu entwickeln, dessen Herstellung rohstoffliche CO<sub>2</sub> Emissionen vermeidet, die mit der Herstellung herkömmlichen Zements verbunden sind. Dieser neue Zement soll auf Grund seiner Eigenschaften das Potential haben, Portlandzement zu substituieren und als universeller Massenbaustoff weltweit eingesetzt werden zu können.

Technologisch basiert das Verfahren zur Herstellung von Novacem® auf der mineralischen Sequestrierung, einem seit 1990 diskutierten Ansatz der künstlichen Verwitterung vorwiegend magnesiumsilikathaltiger Gesteine, auf dem aktuell im Rahmen des „Climate Engineering“ große Erwartungen ruhen. Die Gesteine werden mit überkritischem CO<sub>2</sub> zu Magnesium(hydro)carbonaten umgesetzt, um anschließend eingelagert zu werden. Bei den umfangreichen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zu diesem Ansatz sind insbesondere die Arbeiten des National Energy Technology Laboratory, Albany und des Los Alamos National Laboratory zu nennen.

Als Hauptbestandteil des oberen Erdmantels sind Magnesiumsilikate die am häufigsten vorkommenden Silikate und gesteinsbildenden Minerale. Olivin (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ist Hauptbestandteil des Peridotit, eisenfreies Olivin (oder Dunit) ist selten. Umgewandelter, das heißt verwitterter Peridotit bildet Serpentin (Mg,Fe,Ni)<sub>6</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>. Auf Serpentin konzentriert sich die Forschung zur mineralischen Sequestrierung, da es häufiger vorkommt als Olivin. Allerdings ist sein Aufkommen regional sehr unterschiedlich, am häufigsten ist es in Regionen mit ultramafischen, magmatischen Gesteinen zu finden. Es kann chemisch und mineralogisch sehr heterogen zusammengesetzt sein und ist mit anderen Mineralien vergesellschaftet. Der nutzbare Magnesiumgehalt und damit die Reaktivität für eine Carbonisierung können daher sehr unterschiedlich sein. Unter dem Gesichtspunkt einer globalen Nutzung dieses Ansatzes zur Herstellung eines *Massenbaustoffs* kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Gewinnung geeigneter Rohstoffe sich aufwändiger gestaltet, als vermutet. Ob Peridotit oder Serpentin für die Zementindustrie vergleichbar universell nutzbare Rohstoffe darstellen wie Kalkstein und Mergel, ist schwer abzuschätzen.

Trotz großer Fortschritte in der Grundlagenforschung, insbesondere zum Verständnis der chemischen Abläufe, ist bisher keine großtechnische Umsetzung realisiert, die auf einem tragbaren ökonomischen Konzept basiert. Ein Knackpunkt ist u. a. die große kinetische Hemmung der Carbonisierung, die bisher eine sehr energieaufwändige Aktivierung der Rohstoffe notwendig macht, um akzeptable Umsetzungsraten zu erreichen. Novacem steht somit vor der großen Herausforderung, die von der internationalen Forschung bisher nicht gelösten Probleme meistern zu müssen.

Als Schlüsselschritt setzt Novacem eine Hydrothermal-Synthese von MgCO<sub>3</sub> in einem Autoklaven ein, eine Technologie, die von Experten als ein eher günstiger Ansatz gesehen

wird. Sie ist allerdings mit einer Reihe schwerwiegender in der Forschung bisher ungelöster Probleme verbunden:

- Energieintensive Vorbehandlung der Rohstoffe, bei Serpentin wird eine thermische Vorbehandlung bei 630°C favorisiert.
- Hochdruckreaktion bei 150 bar und 180°C, dabei ist eine intensive Durchmischung der Suspension notwendig. Ein *kontinuierlicher* Betrieb im großtechnischen Maßstab ist bisher noch nicht realisiert.
- Eine nahezu vollständige Umsetzung bei der Hydrothermal-Synthese ist ohne eine aufwändige Vorbehandlung der Rohstoffe bisher nicht realisiert.
- Für die Systemkomponenten sind hohe korrosive und abrasive Probleme zu erwarten.

Erschwerend kommt hinzu, dass die Hydrothermal-Synthese wässrige Suspensionen einsetzt, deren Verhältnis Feststoff zu Wasser stofflich wie energetisch ungünstig sind (oft 15 Massen-%).

Aus *Gründen des Schutzes vor Nachahmern* hat Novacem bisher nur wenige Informationen zum Prinzip und zum Herstellungsverfahren dieses Zements veröffentlicht. Es liegt zwar eine Patentschrift aus dem Jahr 2009 vor, ihr Inhalt entspricht jedoch nicht mehr dem gegenwärtigen Entwicklungsstand. Es gibt viele Indizien dafür, dass ab 2010 ein Paradigmenwechsel in Bezug auf den Aufbau des Bindemittels und das Prinzip seines Aushärtens stattgefunden hat.

Bis Ende 2009 ließen die zugänglichen Informationen den Schluss zu, dass es sich bei Novacem<sup>®</sup> um einen *speziellen lufthärtenden Magnesiabinder* handelt, der ausgehärtet als carbonatisiertes rosettenartiges Brucit vorliegt. Der Zement selbst bestand nach der Patentschrift aus einem Gemisch von caustischem Magnesit, einem speziellen (Hydro-)Magnesit mit rosettenartiger Morphologie, und mineralischen Additiven. Ausdrücklich wird im Patent darauf hingewiesen, dass die Aushärtung in zwei Stufen verläuft: auf eine Hydratation folgt eine Carbonatisierung. In Interviews und Präsentationen wurde der große Umweltvorteil der Absorption von ca. 900 kg bis 1.100 kg CO<sub>2</sub> pro Tonne Novacem<sup>®</sup> herausgestellt. Bis Mitte 2010 war es wegen der sich häufig ändernden und wenig konsistent erscheinenden Informationen schwer, ein Bild über den Aufbau des Bindemittels, das Konzept zu seiner Herstellung sowie etwaige Eigenschaften des Zements zu gewinnen. Die im Patent ausgewiesenen Festigkeitswerte von höchstens 30 N/mm<sup>2</sup> wiesen darauf hin, dass der damalige Entwicklungsstand keine Bauteile mit höheren Anforderungen an die Festigkeit zuließ.

Ab Mitte des Jahres 2010 sind folgende Änderungen in Bezug auf den Aufbau des Bindemittels und das Prinzip seines Aushärtens zu nennen:

- In Zusammenhang mit der Aushärtung wird nur noch die Hydratation erwähnt. Es wird explizit von einer *Aushärtung unter Wasser* gesprochen, was eine Carbonatisierung ausschließt.
- Die CO<sub>2</sub>-Bilanz bezieht sich nur noch auf den Herstellungsprozess von Novacem Zementen.
- Die Druckfestigkeitswerte bewegen sich plötzlich in Bereichen von 70 – 80 N/mm<sup>2</sup>.

- Die im Jahr 2011 ausgewiesenen Energie- und CO<sub>2</sub>-Bilanzen sind nur nachvollziehbar, wenn Novacem® Zemente etwa 50 Massen-% magnesiumhaltige Bestandteile enthält.
- Christopher R. Cheeseman, der in der Patentschrift gemeinsam mit Nikolaos Vlasopoulos als Erfinder aufgeführt ist, weist in einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung darauf hin, dass aus MgO und Silicastaub relativ einfach Zemente erzeugt werden können, die nach dem Aushärten aus Magnesiumsilikathydraten (M-S-H)-Phasen bestehen. Hierbei wären Mischungen günstig, die MgO und Microsilica zu gleichen Anteilen enthalten (Cheeseman 2011).

Wir sind davon überzeugt, dass die hohen Festigkeitswerte der ausgehärteten Novacem® Zemente auf der Bildung von (M-S-H)-Phasen beruhen. Die im Autoklaven als Nebenprodukt anfallende hochporöse Kieselsäure dürfte reaktiv genug sein, um beim Anmachen mit Wasser mit reaktivem MgO zu reagieren.

Nur ein Teil von Novacem® (ca. 50 Massen-%) dürfte aus MgO und (Hydro-)Magnesit bestehen, ein weiterer wesentlicher Bestandteil ist mit großer Wahrscheinlichkeit amorphe Kieselsäure, die Novacem als „mineralisches Additiv“ ausweist. Wenn die bei der Herstellung von Novacem® anfallende Kieselsäure vollständig genutzt wird, dürften die Zemente ein molares Mg/Si-Verhältnis zwischen 1,4 und 1,5 aufweisen; dies sind Werte, die dem Verhältnis in Serpentin und Olivin entsprechen. Da sich nach Brew (2005) keine (M-S-H)-Phasen mit einem Mg/Si-Verhältnis größer 1 bilden, ist wahrscheinlich, dass ausgehärtete Novacem® Zemente ein Gemisch aus (nicht umgesetztem) *Brucit* und (M-S-H)-Phasen sind.

Novacem geht nach unserer Einschätzung von zwei Zementformulierungen aus, bei beiden liegt das Verhältnis von magnesiumhaltigen Bestandteilen zu Kieselsäure bei 1:1. Vom Standard Novacem® nehmen wir an, dass die magnesiumhaltigen Bestandteile zu ca. 80 Massen-% aus reaktivem Magnesia bestehen, die verbleibenden 20 Massen-% aus (Hydro-)Magnesiten. Der High Carbonate Novacem® sind die magnesiumhaltigen Bestandteile anders verteilt: mehr als 50 Massen-% (Hydro-)Magnesite und der Rest MgO.

Explizit wird die für die Herstellung dieser Zemente notwendige Prozesskette von Novacem nicht offengelegt. Folgende Prozessschritte sind in Future Cement (2011) genannt, jedoch nicht näher erläutert:

- Feinmahlung der Rohstoffe,
- hydrothermale Reaktion mit CO<sub>2</sub> bei 150 bar und 180 °C,
- Calcinierung des Autoklavenprodukts MgCO<sub>3</sub> bei Temperaturen von ca. 700 °C,
- partielle Abscheidung und Verdichtung des CO<sub>2</sub>,
- anschließende Herstellung der (Hydro-)Magnesite,
- Abmischung der Produkte.

Mit Hilfe dieser Vorgaben und eigener Plausibilitätsannahmen zu weiteren Prozessschritten wurde eine schlüssige Prozesskette aufgestellt, die die Herstellung dieser Zemente unter großtechnischen Bedingungen abbildet. Hierbei wurden auch potenzielle Wärmerückgewinnungsmöglichkeiten berücksichtigt. Ziel dieser systemanalytischen Arbeiten ist es nicht, die Kompetenz der Erfinder bezüglich der technischen Realisierung ihrer Entwicklung in Frage zu stellen oder gar den Anspruch zu erheben, den optimalen Verfahrensablauf zu kennen. Die Technikfolgenabschätzung setzt sich vielmehr das Ziel, dem Wissenstand ent-

sprechend auch in Anbetracht von Unsicherheiten *erste Einschätzungen* zu dem Potenzial einer Technologie treffen zu können. Dies schließt hier auch Untersuchungen zum Energieeinsatz des Verfahrens und zu seiner CO<sub>2</sub>-Bilanz mit ein.

Bei den von Novacem angegebenen Werten zum Energiebedarf und zur CO<sub>2</sub>-Bilanz ist zu beachten, dass die Erfinder bei ihren Bilanzierungen nicht auf technische Erfahrungen mit dem kontinuierlichen Betrieb eines Autoklaven zurückgreifen können: Eine entsprechende Pilotanlage soll erst August 2011 in Betrieb gehen (Novacem 2011).

Wir haben einen kontinuierlichen Betrieb des Autoklaven unter Berücksichtigung großtechnischer Realisierungsbedingungen modelliert. Ein wesentlicher Punkt der Untersuchung war, in welchem Umfang sich die in der wässrigen Suspension enthaltene Wärme wieder nutzen lässt und wie eine bestmögliche Wiederverwendung der in der Flüssigkeit gelösten großen Mengen von Hilfschemikalien (NaHCO<sub>3</sub>, NaCl) gewährleistet werden kann. Die Rückgewinnung von Wärme und Chemikalien nach der Carbonisierung im Autoklaven ist sowohl aus ökonomischen insbesondere aber aus ökologischen Gründen unbedingt notwendig. Wir gehen davon aus, dass für diese Rückgewinnung eine Abtrennung der wässrigen Phase unter Normaldruck durchgeführt wird. Allerdings ist davon auszugehen, dass die Wärmetönung der Carbonisierung (exotherme Reaktion) nicht ausreicht, um die dabei entstehenden Wärmeverluste auszugleichen, es muss also thermische Energie zugeführt werden. Des Weiteren sind in der Prozesskette auch Trocknungsschritte zu berücksichtigen. Sie erfordern ebenfalls zusätzliche thermische Energie, insbesondere wenn man annimmt, dass der Ofen für die Calcinierung energetisch so optimiert ist, dass keine nutzbare Abwärme mehr vorhanden ist.

Welche Methode von den Erfindern gewählt wird, um das im Rauchgas enthaltene CO<sub>2</sub> abzuscheiden und zu verdichten, wissen wir nicht. Wir können nur die Bandbreite für den Energieaufwand angeben, den Verfahren benötigen, die derzeit im Rahmen von CCS entwickelt werden.

Die Analyse der Prozesskette weist darauf hin, dass der Herstellungsprozess deutlich komplexer einzustufen ist, als die Informationen von Novacem implizieren. Die von uns aufgestellten Energie- und CO<sub>2</sub>-Bilanzen weisen gegenüber denen von Novacem deutliche Unterschiede auf (siehe Tabellen 16 und 17). Während sich aus den Angaben der Erfinder für die Herstellung einer Tonne Standard Novacem® ein Primärenergiebedarf von ca. 3 GJ herleiten lässt, errechnen wir auf Basis unserer Annahmen für eine Tonne Standard (M-S-H)-Zement – der der Novacem®-Formulierung weitgehend entspricht – ca. 5-8 GJ, abhängig vom Wasser- und Kristallwassergehalt der zu trocknenden Materialien. Im Vergleich hierzu beträgt der Primärenergieverbrauch für Portlandzement ca. 4 GJ.

Novacem zieht für seine Abschätzung auch Szenarien in Betracht, die sowohl für die thermische als auch für die elektrische Energie ausschließlich Biomasse als Energieträger einsetzen. Dies ermöglicht ihnen, sogenannte „carbon negative cements“ auszuweisen, da die Absorption von CO<sub>2</sub> bei der Herstellung des (Hydro-)Magnesits auf der Basis ihrer Systemauslegung zu CO<sub>2</sub>-Bilanzen führt, die negativ sind (vgl. Tabelle 17) Für den High Carbonate Novacem® mit deutlich höherem (Hydro-)Magnesit-Anteil (Absorption: -120,1 kg CO<sub>2</sub> pro

Tonne Novacem<sup>®</sup>) wird von der Erfindern sogar eine Negativ-Bilanz von ca. -110 kg CO<sub>2</sub> pro Tonne Novacem<sup>®</sup> errechnet!

Tabelle 16: Vergleich des Energiebedarfs für die Herstellung einer Tonne Standard Novacem<sup>®</sup> mit dem der Herstellung des der Novacem<sup>®</sup>-Formulierung weitgehend entsprechenden Standard (M-S-H)-Zements.

Prozesse bezogen auf eine Tonne	Standard Novacem <sup>®</sup>	Standard (M-S-H)-Zement
<b>Vorbereitung</b>	14 kWh *	23 kWh
<b>Transport</b>	5 kWh *	3 kWh *
<b>Thermische Energie</b>	2,1 GJ	3,9 – 5,2** GJ
<b>Elektrische Energie</b>	74 kWh †	45-287 kWh †:
<b>Summe Primärenergie GJ</b>	3 GJ	4,5 – 7,9 GJ

\* nicht als elektrische Energie gerechnet (1kWh = 3,6 MJ)

\*\* Bandbreite ergibt sich durch Trocknungsprozesse, Energiebedarf z. B. abhängig vom Wasser und Kristallwassergehalt des MgCO<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O, x = 0 - 3

† gerechnet als 1 kWh = 8,77 MJ Primärenergie (für Deutschland, im Jahr 2008)

Wir halten dieses Vorgehen für nicht zulässig: Zunächst dürfte der ausschließliche Einsatz von Biomasse für die Produktion eines *Massenbaustoffs* unter Nachhaltigkeitsgesichtspunkten ein nicht realistisches Szenario sein, das bestenfalls lokal unbedenklich umsetzbar wäre. Ohnehin stehen entsprechende Energieträger global nicht überall zur Verfügung. Auch darf die Konkurrenzsituation mit anderen Industriezweigen im Hinblick auf den Einsatz dieser Ressource nicht übersehen werden. Die Zuweisung von „Null“-Emissionen basiert auf klimapolitischen Konventionen, bei denen angenommen wird, dass biogene Materialien während ihrer Wachstumsphase der Atmosphäre genauso so viel CO<sub>2</sub> entnehmen, wie sie bei ihrer Verbrennung wieder abgeben (Looping). Die Zulässigkeit dieses Herausrechnens von CO<sub>2</sub>-Emissionen wird aus unterschiedlichen Gründen von der Fachwelt immer häufiger hinterfragt. Zudem wird der Energieeinsatz, der mit der Bereitstellung (Intensivwirtschaft) und dem Transport dieser Ressource verbunden ist, von Novacem nicht berücksichtigt.

Im Rahmen unserer Abschätzungen halten wir es nicht für sinnvoll, die CO<sub>2</sub>-Emissionen für die Herstellung von einer Tonne Portlandzement (OPC) denen einer Tonne Standard Novacem<sup>®</sup> gegenüber zu stellen, da wir die Eigenschaften und die Funktionalität der Novacem<sup>®</sup> Zemente nicht genügend einschätzen können. Damit lässt sich auch das Potential dieser Zemente derzeit noch nicht abschätzen. Außer Werten für die Druckfestigkeiten nach 28 Tagen und Angaben zum Erstarrungsverlauf wurden von Novacem keine Informationen zu weiteren Eigenschaften offengelegt. Um Novacem<sup>®</sup> mit Portlandzement vergleichen zu können, müssten Angaben insbesondere zu Formbeständigkeit, Hydratationswärme und Dauerhaftigkeit (Angaben zur Porosität und der Porengrößenverteilung, der Carbonatisierung, zum Widerstand gegen eindringende Chloride sowie zum Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand) vorliegen. Generell muss eine Tonne OPC nicht unbedingt einer Tonne Novacem Zement entsprechen. Aufgrund der fehlenden rohstofflichen Emissionen dürften die CO<sub>2</sub>-Emissionen, die bei der Herstellung einer Tonne Novacem<sup>®</sup> entstehen, auf jeden Fall deutlich niedriger sein.

Tabelle 17: Vergleich der CO<sub>2</sub>-Emissionen für die Herstellung einer Tonne Standard Novacem<sup>®</sup> mit denen der Herstellung des der Novacem<sup>®</sup>-Formulierung weitgehend entsprechenden Standard (M-S-H)-Zements.

Prozesse	kg CO <sub>2</sub> Standard Novacem <sup>®</sup>	kg CO <sub>2</sub> Standard (M-S-H)-Zement
Vorbereitung	8,4	13,8
Transport	3,2	1,8
Thermische Energie	0 oder 116,4	193 – 259
Elektrische Energie	0 oder 44,4	28,5 – 173
Absorption	-31,7	-36
<b>Summe</b>	<b>-20 oder 141</b>	<b>201 – 411</b>

Der Paradigmenwechsel von der Carbonatisierung hin zur Hydratation ermöglicht prinzipiell eine Ausweitung des Anwendungsspektrums für dieses neue Bindemittel. Gegenüber den in der Patentschrift skizzierten Formulierungen sind mit dem neuen Ansatz höhere Festigkeitswerte erzielbar. Damit stünde ein Bindemittel zur Verfügung, das die Perspektive bietet, die Kapazität für eine Erstellung von Massivbauten zu haben. Damit verbunden wäre allerdings eine geringe Kapazität zur CO<sub>2</sub>-Absorption.

## Literaturverzeichnis

- Achternbosch, M.; Kupsch, C.; Nieke, E.; Sardemann, G. **2011**. *Klimaschonende Produktion von Zement: eine Utopie?* GAIA 20/1 (2011) 31-40.
- Alexander, G.; Maroto-Valer, M.; Gafarova-Aksoy, P. **2007**. Evaluation of reaction variables in the dissolution of serpentine for mineral carbonation. *Fuel* 86 (2007) 273-281.
- Ballirano, P.; De Vito, C.; Ferrini, V.; Mignardi, S. **2010**. *The thermal behavior and structural stability of nesquehonite,  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ , evaluated by in situ laboratory parallel-beam X-ray powder diffraction: New constraints on  $CO_2$  sequestration within minerals*, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 178, Issues 1-3, 15 June 2010, 522-528.
- Bearat, H.; McKelvy, M.; Chizmeshya, A.; Gormley, D.; Nunez, R.; Carpenter, R.; Quires, K.; Wolf, G. **2006**. *Olivine Mineral Carbonation: Role of Passivating Layer Formation*, *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 4802-4808.
- Beard, J.; Frost, B.; Fryer, B.; McCaig, A.; Searle, R.; Ildefonse B.; Zinin, P.; Sharma, S. **2009**. *Onset and Progression of Serpentinization and Magnetite Formation in Olivine-rich Troctolite from IODP Hole U1309D*, *Journal of Petrology*, Volume 50, No. 3, 387-403.
- Bikbov, M.; Karmazin, V.; Bikbov, A. **2004**. *Low-intensity magnetic separation: Principal stages of a separator development*, *Physical Separation in Science and Engineering* Vol. 13, No. 2, June 2004, pp. 53-67.
- Bosoaga, A.; Masek, O.; Oakey, J. **2009**.  *$CO_2$ -capture technologies for cement industry*. *Energy Procedia* 1/1: 133-140. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B984K-4W0SFYG-N/2/b12d3f1bfb9f3f039dde18885b822023> (abgerufen 13. April 2011).
- Botha, A.; Strydom, C. **2001**. Preparation of a magnesium hydroxy carbonate from magnesium hydroxide. *Hydrometallurgy* 62 (2001), 175-183.
- Brew, D.; Glasser, F. **2005**. *Synthesis and characterization of magnesium silicate hydrate gels*. *Cement and Concrete Research* 35 (2005) 85-98.
- Cement Plant Forum **2010**: *Magnesium-based cement*. Published 06/05/2010. <http://www.cementplant.com/cpf/posts/list/1457.page> (abgerufen 13. April 2011).
- Chen, Z.; O'Connor, W.; Gerdemann, S. **2006**. Chemistry of Aqueous Mineral Carbonation for Carbon Sequestration and Explanation of Experimental Results. *Environmental Progress* Vol.25, No.2, 161-166.

- Chizmeshya, A.; McKelvy, M.; Wolf, G.; Béarat, H.; Marzke, R.; Soignard, E.; Diefenbacher, J. **2006**. *Development of an in situ "window" into below-ground geological sequestration reaction processes*, Fifth Annual Conference on Carbon Capture & Sequestration, May 8-11, 2006. Alexandria, Virginia.  
<http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/06/carbon-seq/Tech%20Session%20203.pdf> (abgerufen 13. April 2011).
- Chizmeshya, A.; McKelvy, M.; Gormley, D.; Wolf, G. **2003**. *First principles studies of mineral carbonation reaction processes in serpentine minerals*. Arizona State University; Tempe, U.S.A.  
<http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/03/carbon-seq/PDFs/146.pdf> (abgerufen 13. April 2011).
- Clark, M.; **2010**. *Is there another option?*, International cement review, Technical Forum, January 2010, 53-55
- Deloitte **2010**. *From gray to green – technology reinvents cement*. In: Technology predictions 2010.  
[https://www.deloitte.com/assets/Dcom-Canada/Local%20Assets/Documents/TMT/ca\\_en\\_tmt\\_tmtpredictions2010Technology\\_011910.pdf](https://www.deloitte.com/assets/Dcom-Canada/Local%20Assets/Documents/TMT/ca_en_tmt_tmtpredictions2010Technology_011910.pdf) (abgerufen 13. April 2011).
- ecra (European Cement Research Academy). **2009**. *Development of state of the art-techniques in Cement Manufacturing: Trying to look ahead*.  
<http://www.wbcscement.org/pdf/technology/Technology%20papers.pdf> (abgerufen 13. April 2011).
- EPSRC (Engineering and Physical Sciences Research Council). **2010**. *New Cement set to reduce Carbon Emissions. Case Study 30*.  
<http://www.impactworld.org.uk/pdfs/newcement.pdf> (abgerufen 13. April 2011).
- Feely, R. A., C. L. Sabine, K. Lee, W. Berelson, J. Kleypas, V. J. Fabry, and F. J. Millero. **2004**. *Impact of anthropogenic CO<sub>2</sub> on the CaCO<sub>3</sub> system in the oceans*, Science, 305, 362-366.
- FFE (Forschungsstelle für Energiewirtschaft e.V.). **1999**. *Ganzheitliche Bilanzierung von Grundstoffen und Halbzeugen, Teil II Baustoffe*, München.  
[http://www.ffe.de/download/langberichte/FfE\\_GaBiE\\_Bilanzierung\\_Halbzeugen\\_Grundstoffen.pdf](http://www.ffe.de/download/langberichte/FfE_GaBiE_Bilanzierung_Halbzeugen_Grundstoffen.pdf) (abgerufen 13. April 2011).
- Future Cement Conference & Exhibition. **2011**. *Proceedings*. 8 February 2011 London, UK. Pro Publications International Ltd.  
<http://www.propubs.com/futurecem/> (abgerufen 13. April 2011).
- Gartner, E. **2009**. *Are there any practical alternatives to the manufacture of Portland cement clinker?* Glasser Conference, Aberdeen, June 18, 2009  
[http://www.abdn.ac.uk/chemistry/uploads/files/cement-symposium/presentations/Thursday\\_AM/Gartner.pdf](http://www.abdn.ac.uk/chemistry/uploads/files/cement-symposium/presentations/Thursday_AM/Gartner.pdf) (abgerufen 13. April 2011).

- Gerdemann, S.; Penner, L. **2001**. *Design, Construction and Operation of a High Pressure Flow Loop Reactor for Carbon Sequestration*. AIChE Annual Meeting, November 16-21, San Francisco  
<http://www.osti.gov/bridge/purl.cover.jsp;jsessionid=1534032615C8CEE983251DC64A7A40E5?purl=/903233-K1lvsD/> (abgerufen 13. April 2011).
- Gerdemann, S.; O'Connor, W.; Dahlin, D.; Penner, L.; Krush, H. **2007**. *Ex Situ Aqueous Mineral Carbonation*, Environ. Sci. Technol., 41, 2587-2593.
- Goldberg, P. **2001**. *CO<sub>2</sub> mineral sequestration studies*. Mineral Carbonation Workshop, U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, August 8, 2001.
- Guthrie, G.; Carey, J.; Bergfeld, D.; Byler, D.; Chipera, S.; Ziock, H.; Lackner, K. **2001**. *Geochemical aspects of the carbonation of magnesium silicates in an aqueous medium*, NETL Conference on Carbon Sequestration.
- Hänchen, M.; Prigiobbe, V.; Baciocchi, R.; Mazzott, M. **2008**. *Precipitation in the Mg-carbonate system—effects of temperature and CO<sub>2</sub> pressure*; Chemical Engineering Science 63 (2008) 1012-1028
- Harder, J. **2010**. *Zementindustrie 2013 mit substanziellen Veränderungen*, Zement – Kalk – Gips International 63/2: 20-26.
- Herzog, H. **2002**. *Carbon Sequestration via Mineral Carbonation: Overview and Assessment*, MIT Laboratory for Energy and the Environment; 14 May 2002.  
<http://sequestration.mit.edu/pdf/carbonates.pdf> (abgerufen 13. April 2011).
- Huijgen, W.J.J.; Ruijg, G.J.; Comans, R.N.J.; Witkamp, G.J. **2006**. *Energy consumption and net CO<sub>2</sub> sequestration of aqueous mineral carbonation*. Ind. Eng. Chem. Res. (45), 9184-9194.
- IEA (International Energy Agency) **2008**. *CO<sub>2</sub> Capture and Storage. A key carbon abatement option*.  
[http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2008/CCS\\_2008.pdf](http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2008/CCS_2008.pdf)  
(abgerufen 13. April 2011).
- IPCC (International Panel on Climate Change). **2005**. *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Jiangxiong, W.; Yimin, C.; Yongxin, L. **2006**. *The reaction mechanism between MgO and microsilica at room temperature*. Journal of Wuhan University of Technology-- Materials Science Edition, Volume 21, Number 2, 88-91.

- Kelemen, P.; Matter, J.; Streit, E.; Rudge, C.; Blusztajn, J. **2011**. Rates and Mechanisms of Mineral Carbonation in Peridotite: Natural Processes and Recipes for Enhanced in situ CO<sub>2</sub> Capture and Storage. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 2011, 39, 545-576.
- Khoo, H.; Tan, R. **2006**. *Life Cycle Investigation of CO<sub>2</sub> Recovery and Sequestration*; Sci. Technol. 2006, 40, 4016-4024.
- King, H.; Plümpner, O.; Puntis, A. **2010**. *Effect of Secondary Phase Formation on the Carbonation of Olivine*, *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, 6503-6509.
- Kodama, S.; Taiki Nishimoto, T.; Yamamoto, N.; Yogo, K.; Yamada, K. **2008**. *Development of a new pH-swing CO<sub>2</sub> mineralization process with a recyclable reaction solution*, *Energy* 33 (2008) 776-784.
- Lackner, K.; Wendt, C.; Butt, D.; Joyce, E.; Sharp, D. **1995**. *Dioxide Disposal in Carbonate Minerals*, *Energy* 20, 1153-1170.
- Lackner, K.; Butt, D.; Wendt, C.; Goff, F.; Guthrie, G. **1997**. *Carbon dioxide disposal in mineral form Keeping coal competitive*, Los Alamos National Laboratory, LA-UR-97-2094, November 1997.
- Lackner, K. **2002**. *Carbonate Chemistry for sequestering fossil carbon*, *Annu. Rev. Energy Environ.* 2002, 27:193-232.
- Li, Q.; Ding, Y.; Yua, G.; Lia, C.; Lib, F.; Qiana, Y. **2003**. Fabrication of light-emitting porous hydromagnesite with rosette-like architecture, *Solid State Communications* 125 (2003) 117-120.
- Macphee, D.; Sinthupinyo, S.; Lodeiro, G. **2009**. *Alternative cementitious binders*; Fred Glasser Cement Symposium, Juny 17-19, 2009, Aberdeen.  
[http://www.abdn.ac.uk/chemistry/uploads/files/cement-symposium/presentations/Thursday\\_AM/Macphee.ppt](http://www.abdn.ac.uk/chemistry/uploads/files/cement-symposium/presentations/Thursday_AM/Macphee.ppt) (abgerufen 13. April 2011).
- Maroto-Valer, M.; Fauth, D.J.; Kuchta, M.E.; Zhang, Y.; Andrésen, J.M. **2005**. *Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO<sub>2</sub> sequestration*. *Fuel Processing Technology.* (86), 1627-1645.
- Maroto-Valer, M.; Kuchta, M.; Zhang, Y.; Andrésen, J.; Fauth, D. **2004**. *Comparison of physical and chemical activation of serpentine for enhanced CO<sub>2</sub> sequestration*; *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 2004, 49 (1), 373-375.
- Matthews, H. D.; Cao, L.; Caldeira, K. **2009**. *Sensitivity of ocean acidification to geoengineered climate stabilization*. *Geophys. Res. Lett.*, 36, L10706, 1-5.

- McKelvy, M.; Chizmeshya, A.; Squires, K.; Carpenter, R.; Béarat, H. **2006**. *A novel approach to mineral carbonation while avoiding mineral pretreatment process cost*. DE-FG26-04NT42124, Arizona State University.  
<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/895921-jaL5Vq/895921.pdf>  
(abgerufen 13. April 2011).
- Metso Minerals. **2003**. *Continuous HGMS High Gradient Magnetic Separation*.  
[http://metso-bulgaria.com/files/separacia/Broschura\\_HGMS\\_neprekasnati\\_separatori.pdf](http://metso-bulgaria.com/files/separacia/Broschura_HGMS_neprekasnati_separatori.pdf) (abgerufen 13. April 2011).
- Munz, I.; Kihle, J.; Brandvoll, Ø.; Machenbach, I.; Carey, J.; Haug, T.; Johansen, H.; Eldrup, N. **2009**. *A continuous process for manufacture of magnesite and silica from olivine, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O*. Energy Procedia 1 (2009) 4891-4898.
- Novacem. **2008**. Novacem – Carbon negative cement to transform the construction industry.  
<http://www3.imperial.ac.uk/pls/portallive/docs/1/50161701.PDF> (abgerufen 13. April 2011).
- Novacem. **2009 a**. *Novacem raises over £1 million – commercialisation of carbon negative cement will tackle challenge of climate change*.  
Novacem Press Release vom 6. Aug. 2009.  
[http://novacem.com/wp-content/uploads/2010/03/novacem\\_press\\_release\\_6\\_aug\\_2009.pdf](http://novacem.com/wp-content/uploads/2010/03/novacem_press_release_6_aug_2009.pdf) (abgerufen 13. April 2011).
- Novacem. **2009 b**. *Binder Composition*. Patentschrift. International Publication Number WO 2009/156740 A1. Datum der Veröffentlichung 30. Dezember 2009.  
<http://www.wipo.int/pctdb/en/ia.jsp?ia=GB2009/001610> (abgerufen 26.01.2011)
- Novacem. **2010 a**. Novacem Corporate Profile – April 2010; Carbon negative cement to transform the construction industry.
- Novacem. **2010 b**. *The Novacem Solution*. (erster Zugriff Mai 2010)  
<http://novacem.com/technology/novacem-technology/> (letzter Zugriff 13. April 2011)
- Novacem. **2010 c**. *Novacem media pack - June 2010*.  
<http://novacem.com/wp-content/uploads/2010/06/Latest-media-pack.pdf>  
(abgerufen 13. April 2011).
- Novacem. **2010 d**. *A short technical presentation - June 2010*.  
<http://www.fehrl.org/upload/forum/latesttechnicalpresentation.pdf>  
(abgerufen 13. April 2011).
- Novacem. **2010 e**. *Novacem Media Pack – December 2010; Frequently asked Questions*.  
<http://novacem.com/wp-content/uploads/2010/12/Latest-media-pack.pdf>  
(abgerufen 13. April 2011).

- Novacem. **2010 f.** *A TSB success story: Transforming construction with carbon negative cement.*  
[http://novacem.com/wp-content/uploads/2010/12/Novacem-TSB-case-study\\_vF.pdf](http://novacem.com/wp-content/uploads/2010/12/Novacem-TSB-case-study_vF.pdf)  
(abgerufen 13. April 2011).
- O'Connor, W.; Dahlin, D.; Nilsen, D.; Walters, R.; Turner, P. **2000.** *Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation with carbonic acid.* Proceedings of the 25th International Technical Conf. On Coal Utilization & Fuel Systems, Coal Technology Assoc., Clear Water, FL, March 6-9, 2000, Albany Research Center, USA DOE/ARC-2000-008.
- O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Nilsen, D.N., Rush, G.E., Walters, R.P., Turner, P.C. **2001 a.** *Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation: Results from recent studies and current status.* First National Conference on Carbon Sequestration, May 14-17, Washington, DOE/ARC-2001-029, National Energy Technology Laboratory, U.S. Department of Energy  
[http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/01/carbon\\_seq/6c2.pdf](http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/01/carbon_seq/6c2.pdf)  
(abgerufen 13. April 2011).
- O'Connor, W.; Dahlin, D.; Nilsen, D.; Rush, G.; Gerdemann, S.; Walters, R.; Turner, P. **2001 b.** *Carbon Dioxide Sequestration: Aqueous Mineral Carbonation Studies Using Olivine and Serpentine.* National Energy Technology Laboratory. Mineral Carbonation Workshop, Pittsburgh, PA, August 8, 2001.
- O'Connor, W.; Dahlin, D.; Dahlin, C.; Collins, W. **2001 c.** *Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation: Process mineralogy of feed and products.* Preprint, 2001 SME Annual Meeting & Exhibit, February 26-28, Denver, Colorado. DOE/ARC-2001-027.
- O'Connor, W.; Dahlin, D.; Rush, S.; Gerdemann, S.; Penner, L. **2004.** *Energy and economic considerations for ex-situ aqueous mineral carbonation.* U.S. Department of Energy, Albany Research Center, Albany, Oregon. DOE/ARC-2004-028.
- O'Connor, W.; Dahlin, D.; Rush, G.; Gerdemann, S.; Penner, L.; Nilsen, R. **2005.** *Aqueous mineral carbonation: Mineral availability, pretreatment, reaction parametrics, and process studies.* Albany Research Center, Albany, New York. DOE/ARC-TR-04-002.
- Orr, J. C. et al. **2005.** Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature*, 437, 681-686.
- Penner, L; Gerdemann, S. **2001.** *Design, Construction and Operation of a High Pressure Flow Loop Reactor for Carbon Sequestration.* AIChE Annual Meeting, November 16-21, 2001, San Francisco.  
<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/903233-K1lvsD/903233.pdf>  
(abgerufen 13. April 2011).

- Penner, L.; O'Connor, W.; Dahlin, D.; Gerdemann, S.; Rush, G. **2004**. *Mineral Carbonation: Energy Costs of Pretreatment Options and Insights Gained from Flow Loop Reaction Studies*. Albany Research Center, DOE/ARC-2004-042.
- Plasynski, S. **2008**. *A Novel Approach to Mineral Carbonation: Enhancing Carbonation While Avoiding Mineral Pre-treatment Process Cost*. Carbon Sequestration, 4/2008, project facts, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, Albany.  
<http://www.netl.doe.gov/publications/factsheets/project/Proj304.pdf>  
(abgerufen 13. April 2011).
- POF (Parliament of Australia, Parliament Library). **2011**. Carbon sequestration  
<http://www.aph.gov.au/library/pubs/ClimateChange/responses/mitigation/carbon.htm#mineral> (abgerufen 13. April 2011).
- Price, W. **2009**. *Cementitious materials for the twenty-first century*. Civil engineering 162, 64-69, May 2009.
- Royal Society. **2009**. *Geo-engineering the climate. Science, governance and uncertainty*. The Royal Society, London  
<http://royalsociety.org/Geoengineering-the-climate/> (abgerufen: 13. Juli 2010)
- Seifritz, W. **1990**. *Der Treibhauseffekt – Technische Maßnahmen zur CO<sub>2</sub>-Entsorgung*. Carl Hanser Verlag, München, Wien.
- Sipilä, J.; Teir, S.; Zevenhoven, R. **2008**. *Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. Literature review update 2005–2007*. Åbo Akademi University, Faculty of Technology, Heat Engineering Laboratory, Report VT 2008-1.  
<http://users.abo.fi/rzevenho/MineralCarbonationLiteratureReview05-07.pdf>  
(abgerufen 13. April 2011).
- Spliethoff, H. **2009**. *Moderne Kohlekraftwerke – Effizienzerhöhung und CO<sub>2</sub>-Abscheidung*. Vortrag zur Frühjahrssitzung des Arbeitskreis Energie AKE2009F der Universität des Saarlandes, 23.-24. April 2009 in Bad Honnef.  
[http://www.uni-saarland.de/fak7/fze/AKE\\_Archiv/AKE2009F/Links\\_AKE2009F.htm](http://www.uni-saarland.de/fak7/fze/AKE_Archiv/AKE2009F/Links_AKE2009F.htm)  
(abgerufen 13. April 2011).
- Teir, S.; Kuusik, R.; Fogelholm, C.; Zevenhoven, R. **2007**. *Production of magnesium carbonates from serpentinite for long-term storage of CO<sub>2</sub>*. Int. J. Miner. Process. 85 (2007), 1-15.
- Teir, S. **2008**. *Fixation of Carbon Dioxide by Producing Carbonates from Minerals and Steelmaking Slags*. TKK Dissertations 119, Espoo.  
<http://lib.tkk.fi/Diss/2008/isbn9789512293537/isbn9789512293537.pdf>  
(abgerufen 13. April 2011).
- Teir, S.; Eloneva S.; Fogelholm, C.; Zevenhoven, R. **2009**. *Fixation of carbon dioxide by producing hydromagnesite from serpentinite*. Applied Energy 86 (2009) 214-218.

- Times. **2009**. *Green pioneers: Nikolaos Vlasopoulos and Stuart Evans*. The Sunday Times May 10<sup>th</sup> 2009. <http://www.timesonline.co.uk/tol/news/environment/article6255962.ece> (abgerufen 13. April 2011).
- UBA (Umweltbundesamt). **2010**. *Merkblatt über die Besten Verfügbaren Techniken in der Zement-, Kalk- und Magnesiumoxidindustrie*. Berlin, Dessau. [http://www.bvt.umweltbundesamt.de/archiv/bvt\\_zement-kalk-magnesiumoxidindustrie\\_vv.pdf](http://www.bvt.umweltbundesamt.de/archiv/bvt_zement-kalk-magnesiumoxidindustrie_vv.pdf) (abgerufen 13. April 2011).
- USGS (U.S. Geological Survey). **2009**. *Cement 2009*. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cement/mcs-2009-cemen.pdf> (abgerufen 13. April 2011).
- Voormeij, D.; Simandl, D.; O'Connor, B. **2004**. *A systematic assessment of ultramafic rocks and their suitability for mineral sequestration of CO<sub>2</sub>*. University of Victoria, British Columbia, Canada. <http://uregina.ca/ghgt7/PDF/papers/poster/458.pdf> (abgerufen 13. April 2011).
- WBCSD (World Business Council of Sustainable Development). **2009**. *Cement Technology Roadmap: Carbon emissions reductions up to 2050*. <http://www.wbcSD.org/Plugins/DocSearch/details.asp?DocTypeId=25&ObjectId=MzY3NDI> (abgerufen 13. April 2011).
- Wecobis. **2011**. *Ökologisches Baustoffinformationssystem des Bundesministeriums für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung*. [http://www.wecobis.de/jahia/Jahia/Home/Grundstoffe/Bindemittel\\_GS/Mineralische\\_Bindemittel\\_GS/Magnesia\\_GS](http://www.wecobis.de/jahia/Jahia/Home/Grundstoffe/Bindemittel_GS/Mineralische_Bindemittel_GS/Magnesia_GS) (abgerufen 13. April 2011).
- Yogo, K.; Eikou, T.; Tateaki, Y. **2005**. *Method for fixing carbon dioxide*. Patent, JP2005097072, 14.4.2005. <http://www.wikipatents.com/JP-Patent-2005097072/method-for-fixing-carbon-dioxide> (abgerufen 13. April 2011).
- Zevenhoven, R.; Kohlmann, J. **2001**. *CO<sub>2</sub> sequestration by magnesium silicate mineral carbonation in Finland*. Second Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage, Göteborg, October 26, 2001. <http://www.entek.chalmers.se/~anly/symp/symp2001.html> (abgerufen 13. April 2011).
- Zevenhoven, R.; Fagerlund, R.; Wiklund, A.; Nduagu, E.; Forsman, A.; Fält, M.; Mattila, H. **2009**. *CO<sub>2</sub> emissions mitigation in Finland by carbonisation of silicate minerals and industrial wastes*. International Flame Research Foundation Finnish-Swedish Flame Days January 28-29, 2009. Naantali, Finland.
- Zevenhoven, R.; Johan Fagerlund, J.; Songok, J. **2011**. *CO<sub>2</sub> mineral sequestration: developments toward large-scale application*. *Greenhouse Gas Sci. Technol.* 1, 48-57.

Zhang, T.; Cheeseman, C., Vandeperre, L. **2011**. *Development of low pH cement systems forming magnesium silicate hydrate (M-S-H)*. Cement and Concrete Research 41 (2011) 439-442.

In die Entwicklung neuer zementärer Bindemittel, deren Herstellung mit deutlich weniger CO<sub>2</sub>-Emissionen verbunden ist als die des konventionellen Portlandzements, werden große Hoffnungen gesetzt.

In loser Folge wird ITAS in dieser Reihe verschiedene innovative Bindemittel vorstellen und auf Basis der aktuellen allgemein zugänglichen Informationen und dem Stand der Entwicklung untersuchen. Schwerpunkte der Systemanalyse werden sein:

- der Ressourcenbedarf vor dem Hintergrund der globalen Verfügbarkeit;
- die großtechnische Realisierbarkeit;
- der für das großtechnische Verfahren zu erwartende Energiesatz;
- das CO<sub>2</sub>-Einsparpotential verglichen mit den CO<sub>2</sub>-Emissionen, die mit der Herstellung konventionellen Portlandzements verbunden sind;
- das Potential, den etablierten Portlandzement weltweit zu ersetzen.

In dieser Publikation wird Novacem® vorgestellt, eine Entwicklung des Imperial College London, die international auf großes Interesse gestoßen ist und nun von dem Start-Up Unternehmen gleichen Namens weiter vorangetrieben wird.

Bei Novacem® handelt es sich um ein Bindemittel auf der Basis von Magnesiumoxid und reaktiver Kieselsäure, dessen Herstellungsverfahren technologisch auf der mineralischen Sequestrierung beruht, einem seit 1990 im Rahmen des „Climate Engineering“ diskutierten Ansatz der künstlichen Verwitterung vorwiegend magnesiumsilikathaltiger Gesteine. Da nur wenige Informationen zu dem Verfahren vorlagen, wurde ein Teil der Untersuchungen mittels der Analyse einer eigens dafür aufgestellten Prozesskette durchgeführt. Hergeleitet wird auch der Mitte 2010 stattgefundenen Paradigmenwechsel, der von einem ursprünglich lufthärtenden Magnesiabinder (Carbonatisierung) zu einem Magnesiumsilikathydrat (M-S-H) haltigen Bindemittel (Aushärtung durch Hydratation) wechselte.

ISSN 1869-9669

ISBN 978-3-86644-683-0

