

# Demonstration and Upscaling of CARbon dioxide MAnagement – Lösungen für eine Net-Zero Schweiz

Andreas Leemann, Empa, [andreas.leemann@empa.ch](mailto:andreas.leemann@empa.ch)

Frank Winnefeld, Empa, [frank.winnefeld@empa.ch](mailto:frank.winnefeld@empa.ch)



Materials Science and Technology



# Project DemoUpCARMA



Funded by BFE and BAFU, coordinator: ETH Zürich

## Project goals: Demonstration of CO<sub>2</sub> Management Solutions

### Domestic solution:

CO<sub>2</sub> utilization and storage in concrete - **CCUS**

CO<sub>2</sub> mineralization of demolished concrete aggregates and concrete mixing water to be used for the production of fresh concrete

**CO<sub>2</sub> stored permanently in concrete** used for building or road construction  
up to 500 tCO<sub>2</sub> in 2022/2023

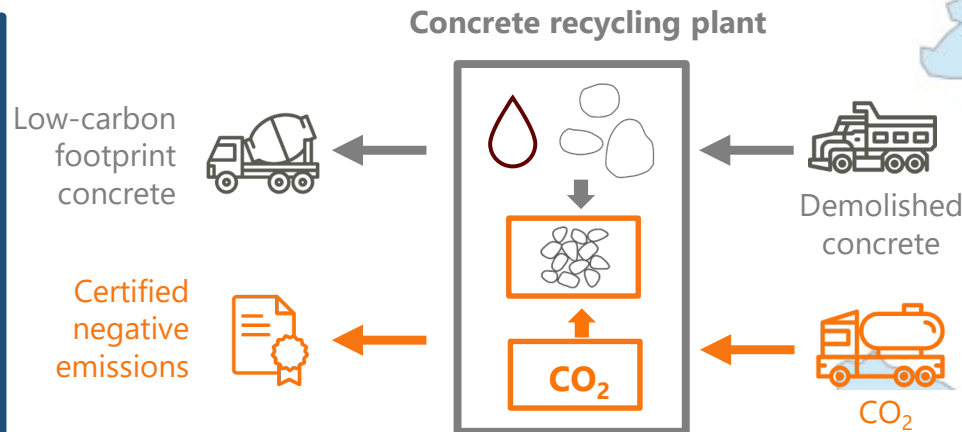
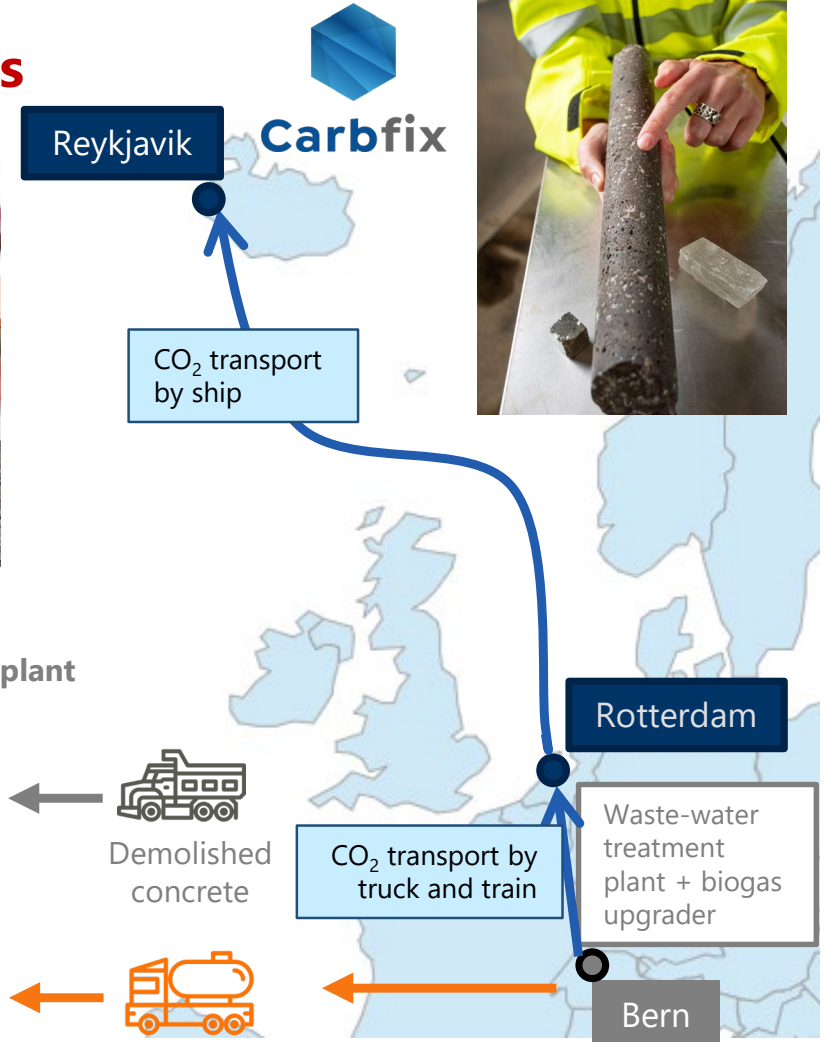
### International solution:

CO<sub>2</sub> transport and geological storage abroad – **CCTS**

**CO<sub>2</sub> is dissolved in seawater and injected in basalt reservoirs**

**CO<sub>2</sub> is stored permanently via mineralization in the underground**

up to 1000 tCO<sub>2</sub> in 2022/2023



Viola Becattini, Marco Mazzotti - ETH Zurich

## Recyclingbeton und CO<sub>2</sub>-Speicherung in Beton

### Einführung

- Modul 1: Karbonatisierung von Betongranulat (RA) und Recyclingwasser
- Modul 2: Einfluss der Karbonatisierung auf die Verarbeitbarkeit und die mechanischen Eigenschaften von Recyclingbeton (RC)
- Modul 3: Potential für einen reduzierten Zementgehalt im Recyclingbeton
- Modul 4: Dauerhaftigkeit *und visco-elastische Eigenschaften des Recyclingbetons*

## Recyclingbeton und CO<sub>2</sub>-Speicherung in Beton

### Karbonatisierung

- CO<sub>2</sub> Absorption durch Zementhydrate führt zur Bildung von Calcit (CaCO<sub>3</sub>), decalcifiziertem Calcium-Silikat-Hydrat (C-S-H), Aluminium-Gel und Gips
- Natürlicher Prozess: Karbonatisierungsfront dringt nach einem Wurzel-Zeit-Gesetz in den Beton ein
- Geschwindigkeit abhängig von Betonqualität, relative Feuchte und CO<sub>2</sub>-Konzentration
- Beispiel: Zeit, um 20 mm Tiefe in einem üblichen Hochbaubeton zu erreichen
  - Unbewitterte Exposition: 16 Jahre
  - Bewitterte Exposition: 113 Jahre

20 mm



## Recyclingbeton und CO<sub>2</sub>-Speicherung in Beton

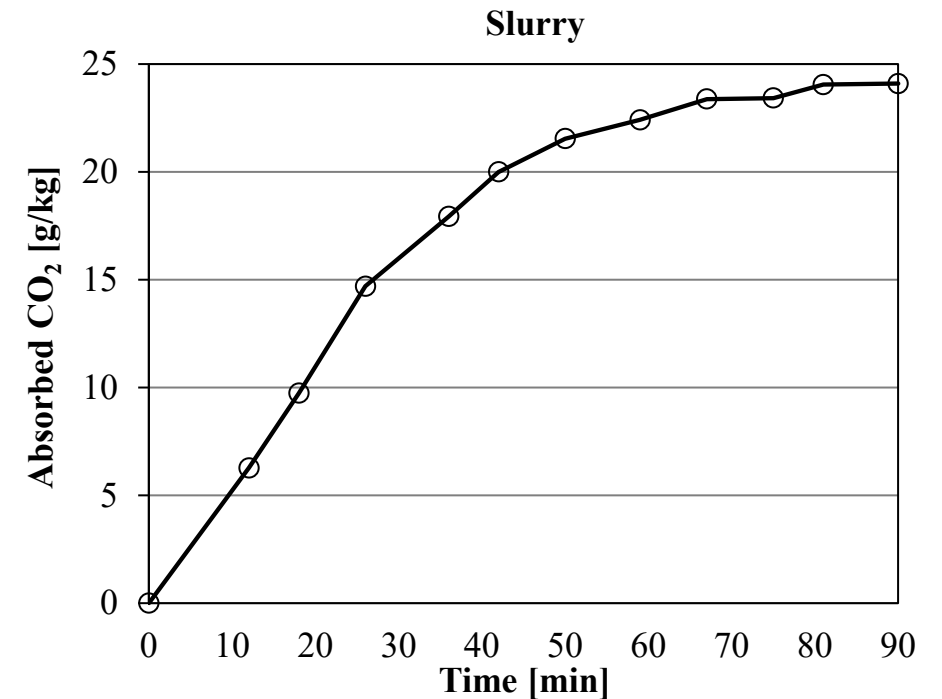
### Recycling

- Betongranulat (BG): hohe Oberfläche
- Idee: Behandlung des BG mit 100 % CO<sub>2</sub> (z. Bsp. von Bio-Gas Anlage)
- Recyclingwasser (Slurry): ebenfalls geeignet für Karbonatisierung



## Recyclingbeton und CO<sub>2</sub>-Speicherung in Beton

### Recyclingwasser (Slurry)

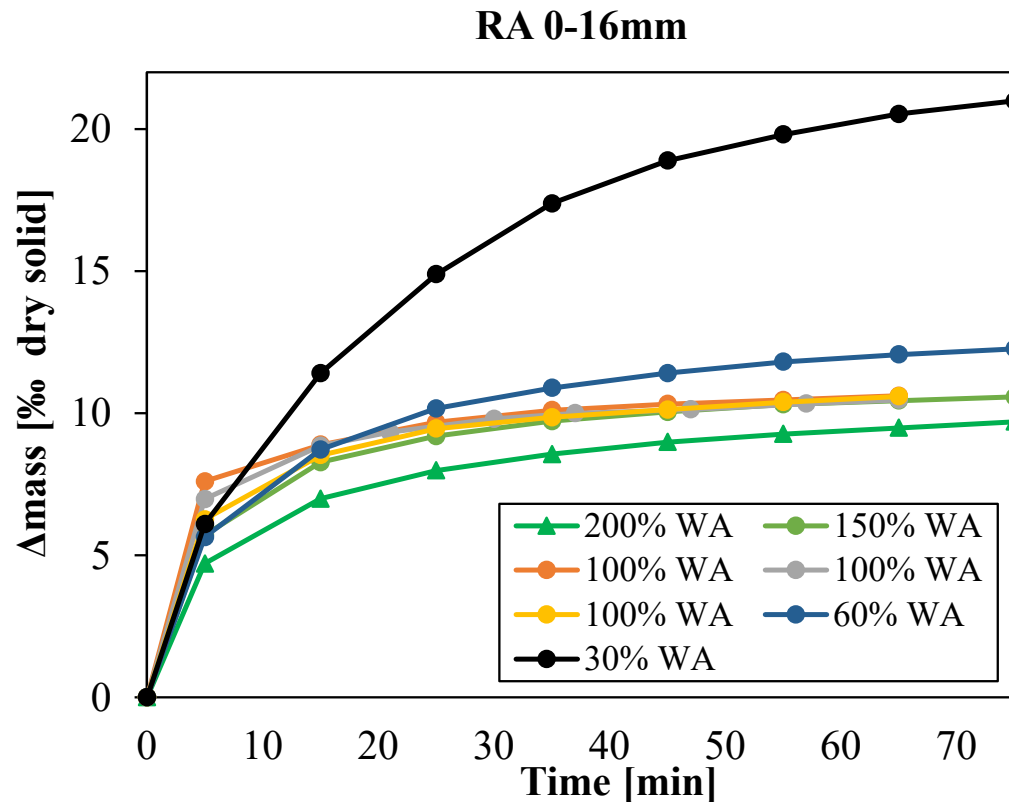


- Schnelle CO<sub>2</sub> Absorption durch Slurry
- Anteil absorbiertes CO<sub>2</sub> bestimmt durch Thermogravimetrie: ~ 14 g CO<sub>2</sub>/l, kann mit der Dichte der Slurry variieren
- Gebildete Produkte (bestimmt mit XRD and REM): Calcite, Gypsum and decalcifiziertes C-S-H

## Recyclingbeton und CO<sub>2</sub>-Speicherung in Beton

### Resultate Betongranulat

- CO<sub>2</sub> Absorption bei verschiedenen Feuchtigkeitsgehalten (Anlieferungszustand: 115% WA<sub>24</sub>)

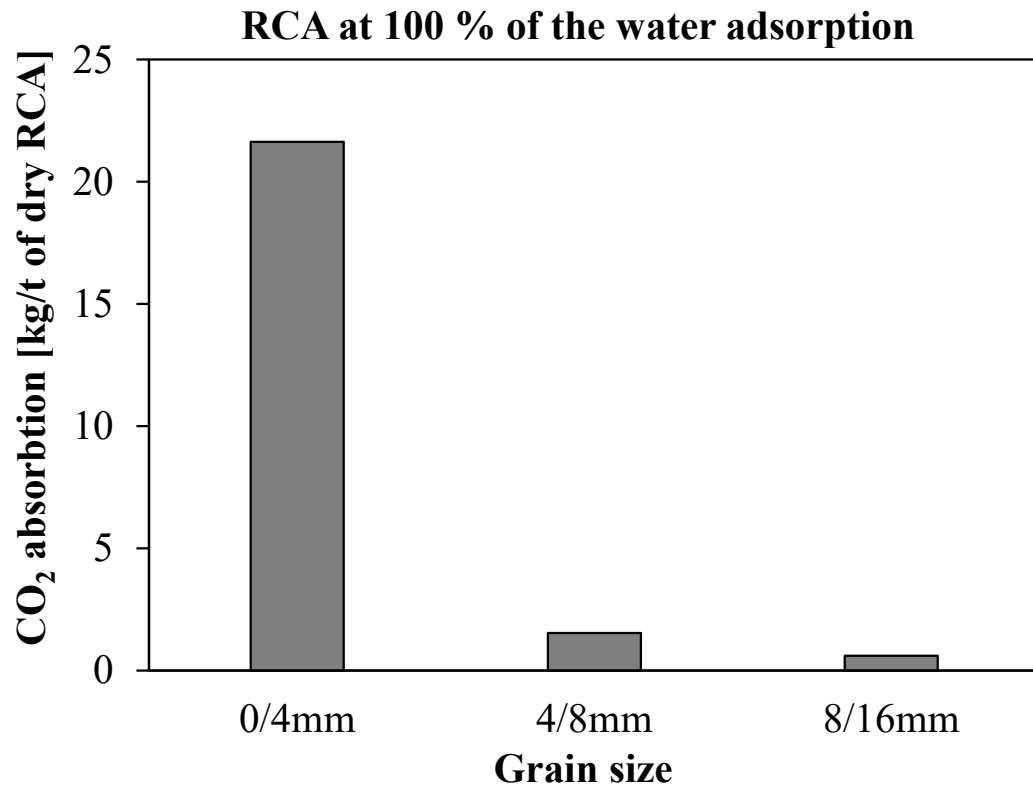


- Signifikante Zunahme der CO<sub>2</sub> Absorption nur bei tiefer Feuchte  $\leq 30\%$  WA<sub>24</sub>
- Tiefe Feuchten ( $\sim 30\%$  RH) in Betonwerken typischerweise nicht erreichbar

## Recyclingbeton und CO<sub>2</sub>-Speicherung in Beton

### Resultate Betongranulat

- CO<sub>2</sub> Absorption verschiedener Fraktionen (100% WA<sub>24</sub>)



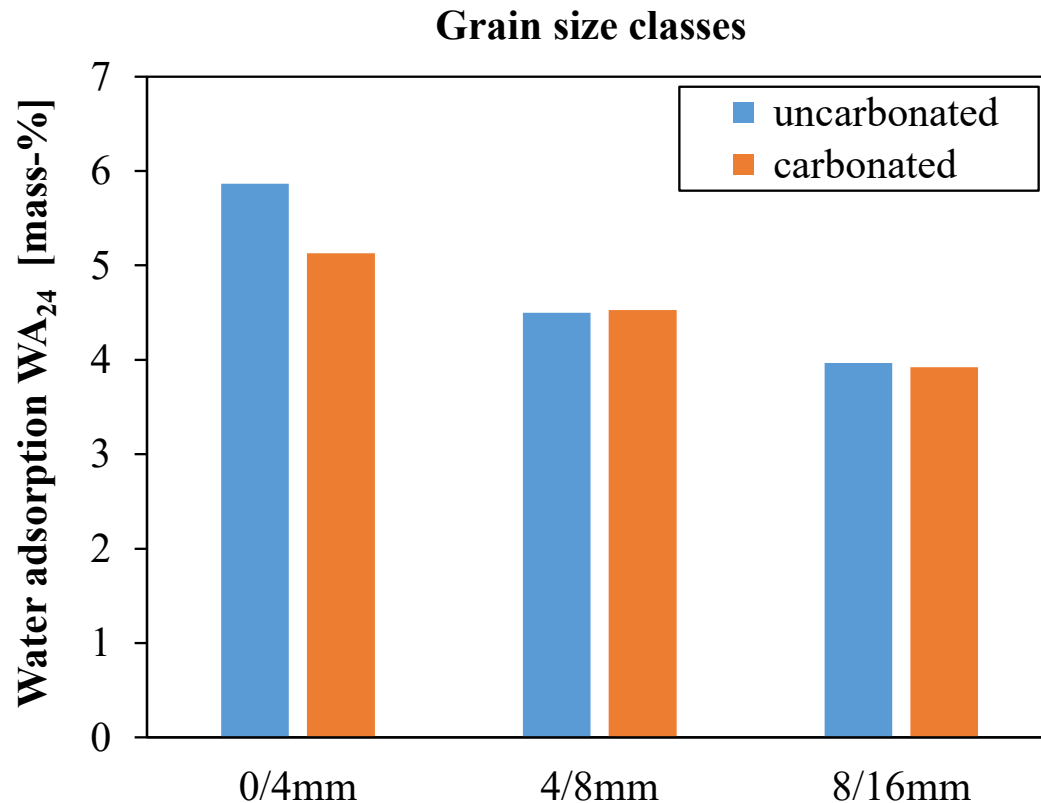
- Mit Abstand grösste Absorption durch Sand 0/4 mm



## Recyclingbeton und CO<sub>2</sub>-Speicherung in Beton

### Resultate Betongranulat

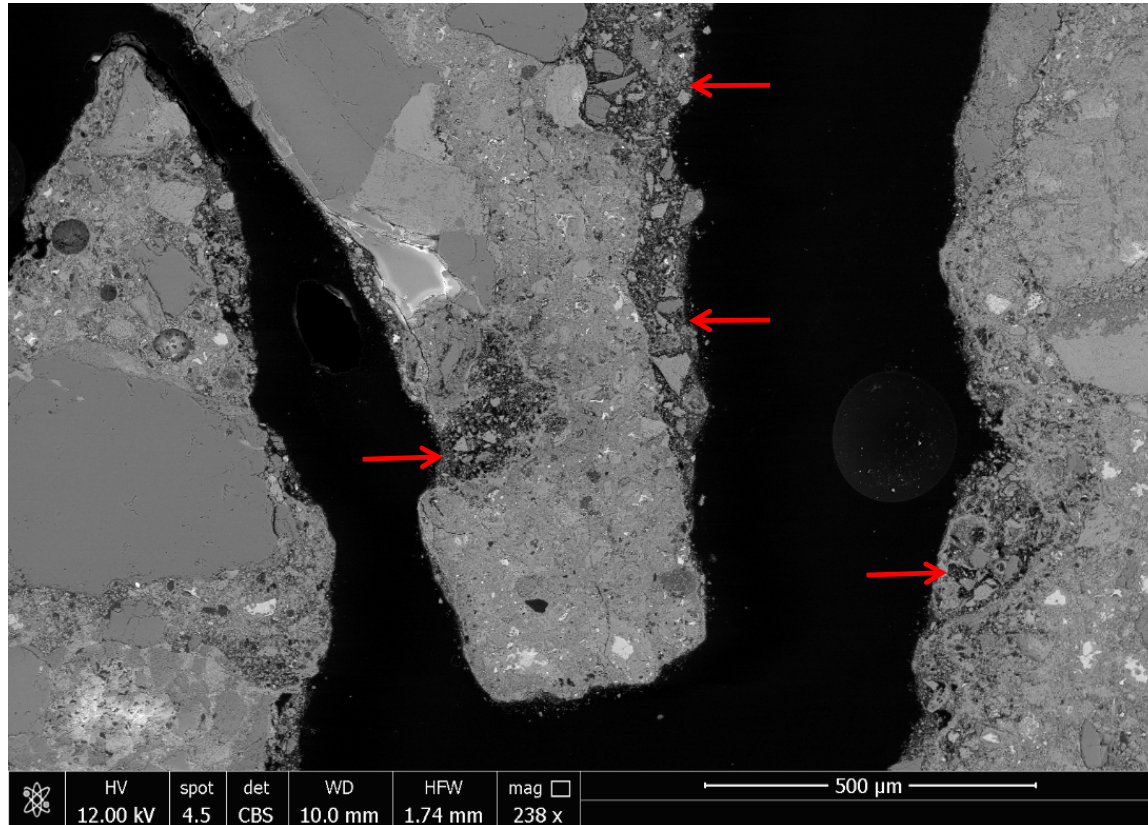
- Wasserabsorption



- Wasserabsorption wird durch Karbonatisierung nur unwesentlich reduziert → keine Reduktion der Porosität resp. Verdichtung

## Recyclingbeton und CO<sub>2</sub>-Speicherung in Beton

### Mikrostruktur im Rasterelektronenmikroskop

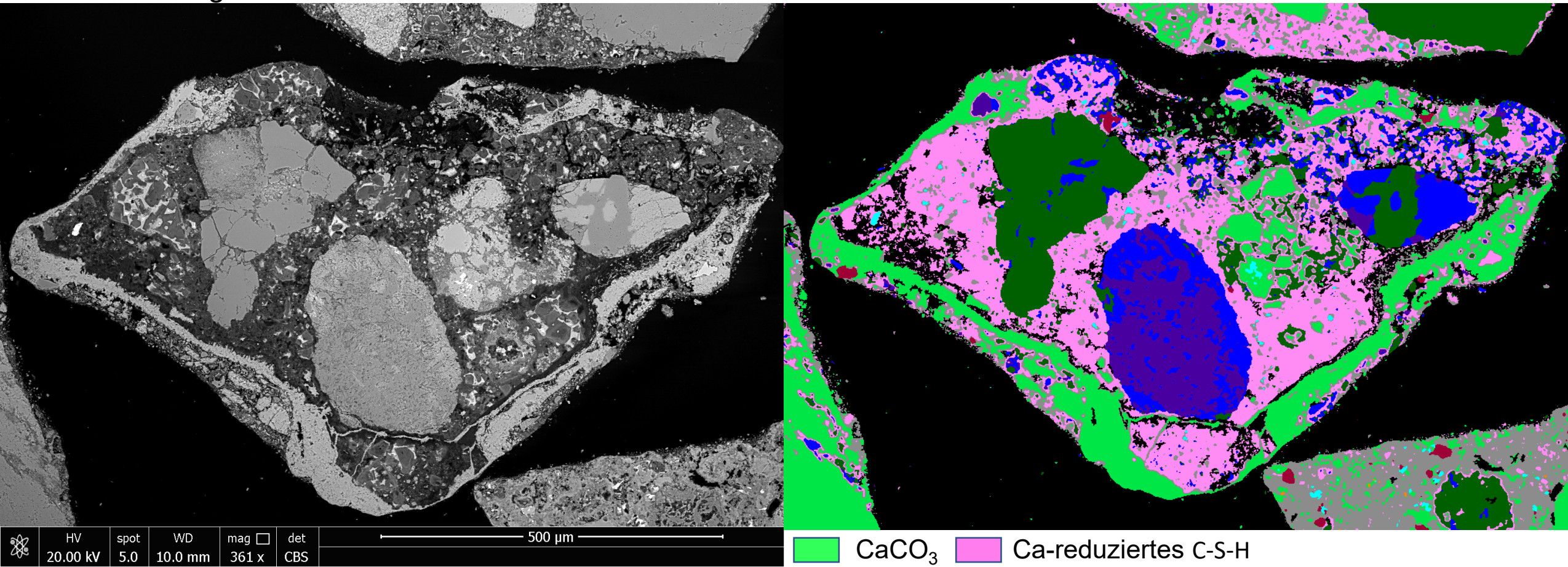


- Veränderte Bereiche an der Oberfläche von karbonatisiertem Betongranulat

## Recyclingbeton und CO<sub>2</sub>-Speicherung in Beton

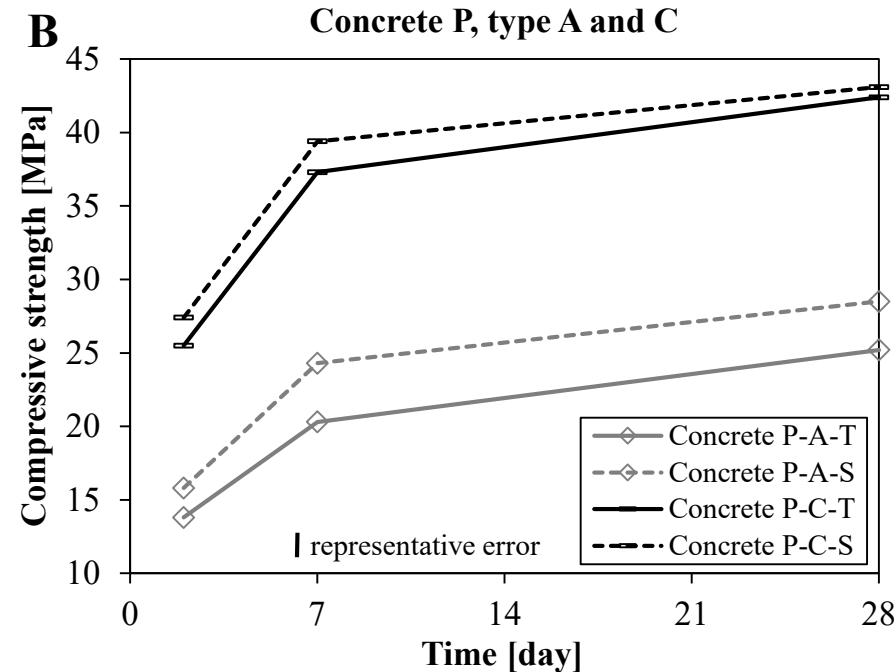
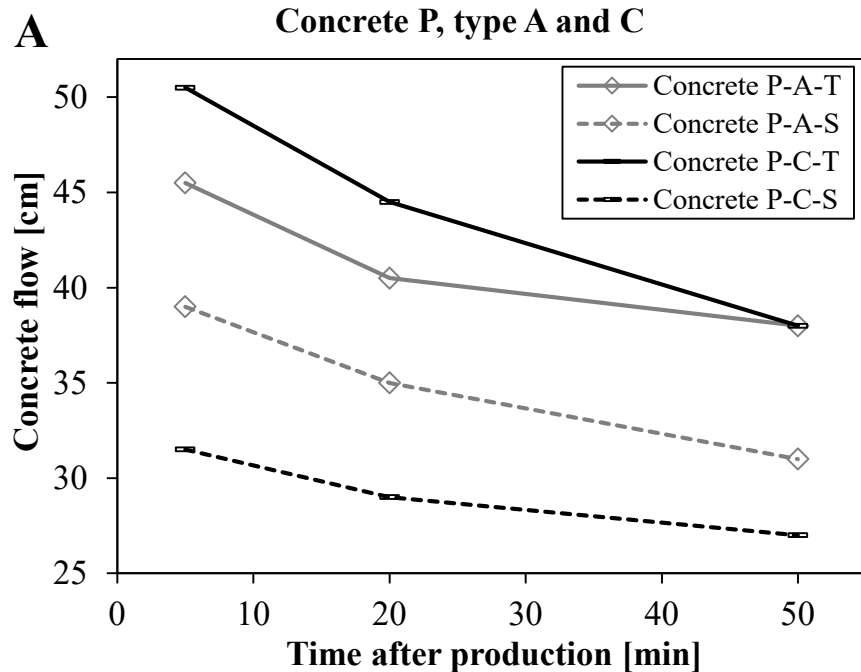
### Veränderten Randzone beim Betongranulat

- Bildung einer CaCO<sub>3</sub> Schicht (nicht-reaktiv) und von Ca-reduziertem Calcium-Silicate-Hydrat (C-S-H)  
→ Bildung von neuem C-S-H durch Reaktion mit Portlandit



## Recyclingbeton und CO<sub>2</sub>-Speicherung in Beton

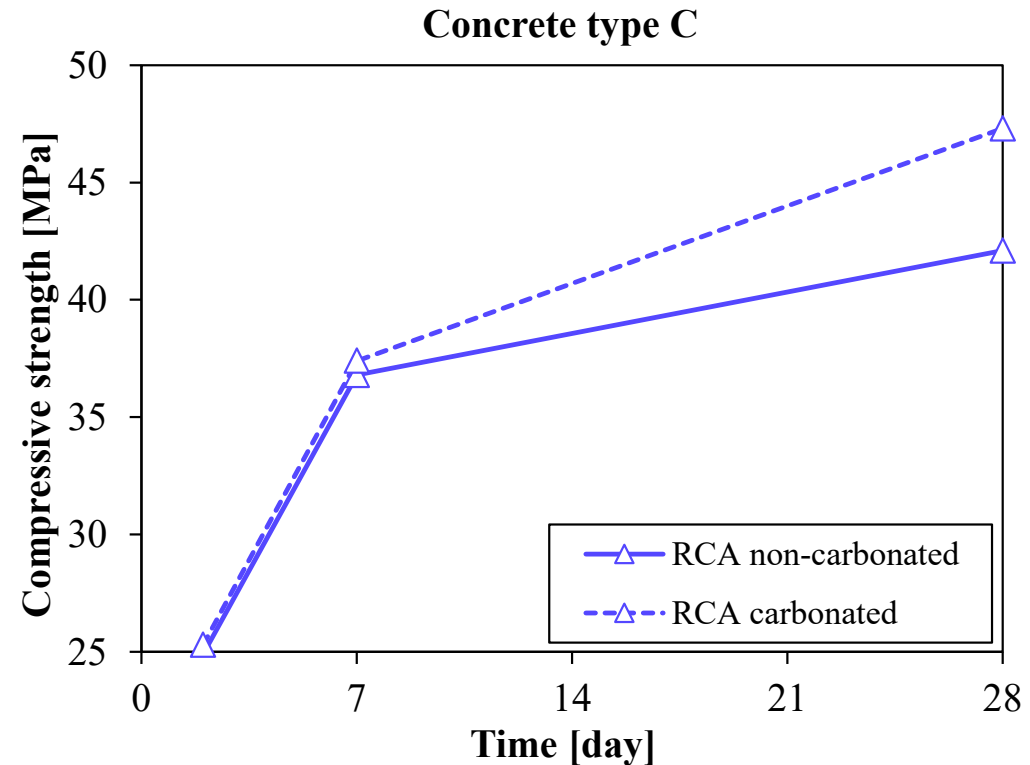
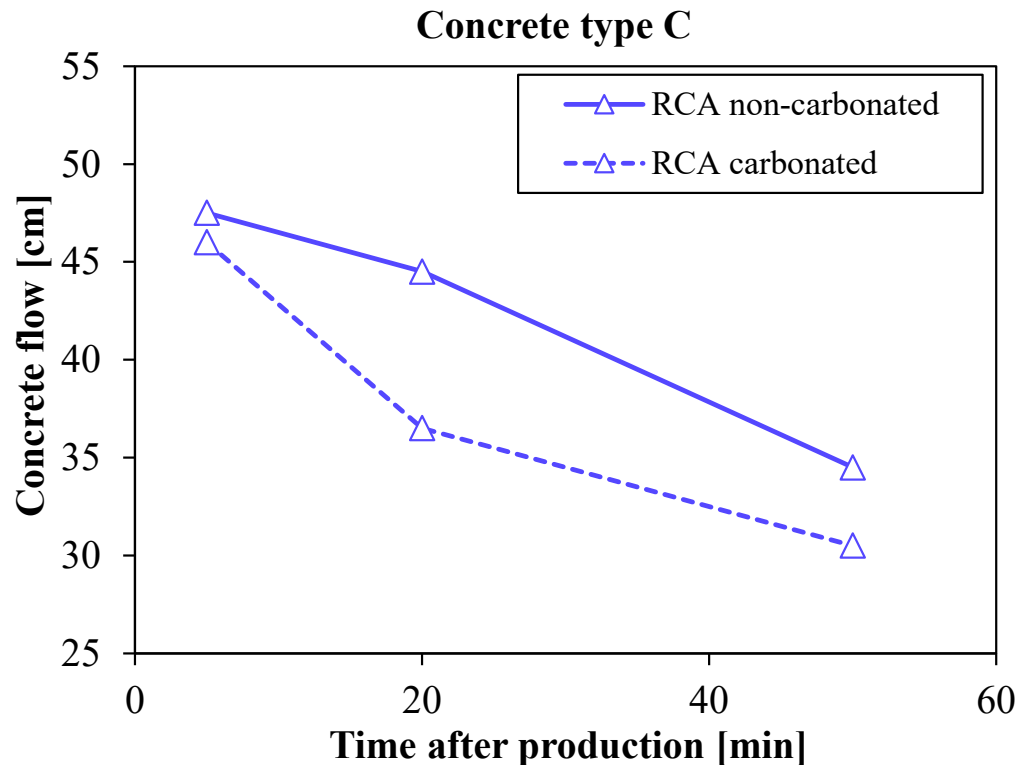
### Auswirkungen der Slurry auf Beton mit natürlicher Gesteinskörnung



- Slurry verschlechtert Verarbeitbarkeit (trifft auch auf RC-Beton zu) → mehr Fließmittel
- Slurry erhöht Druckfestigkeit (nicht bei RC-Beton!)

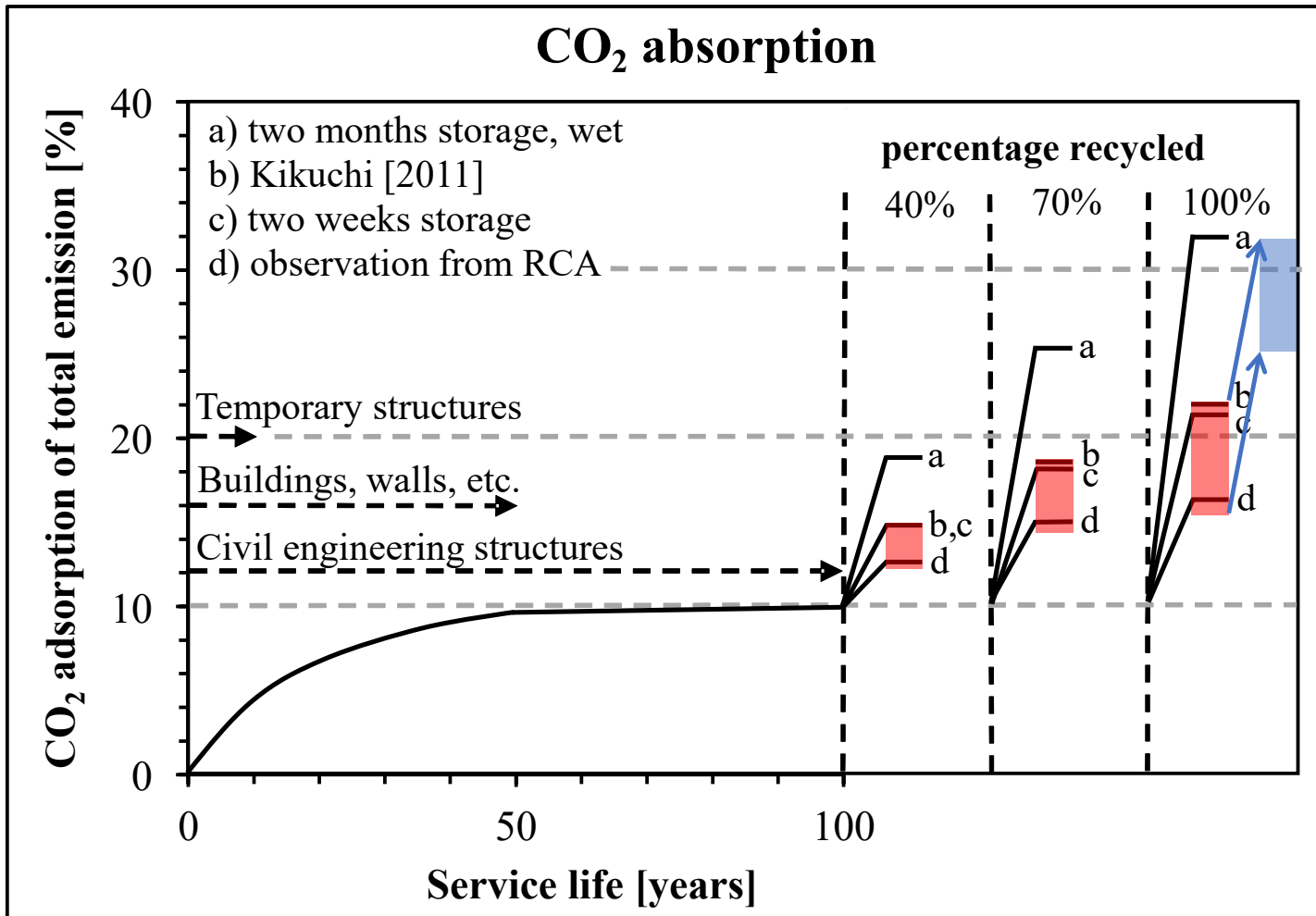
## Recyclingbeton und CO<sub>2</sub>-Speicherung in Beton

### Auswirkungen auf Betoneigenschaften (60 Masse-% Betongranulat C)



- Schneller Abnahme des Ausbreitmasses und verbesserte Druckfestigkeit von Beton aus vorgängig karbonatisiertem Betongranulat → Potential für Zementreduktion von etwa 5 %

## Recyclingbeton und CO<sub>2</sub>-Speicherung in Beton



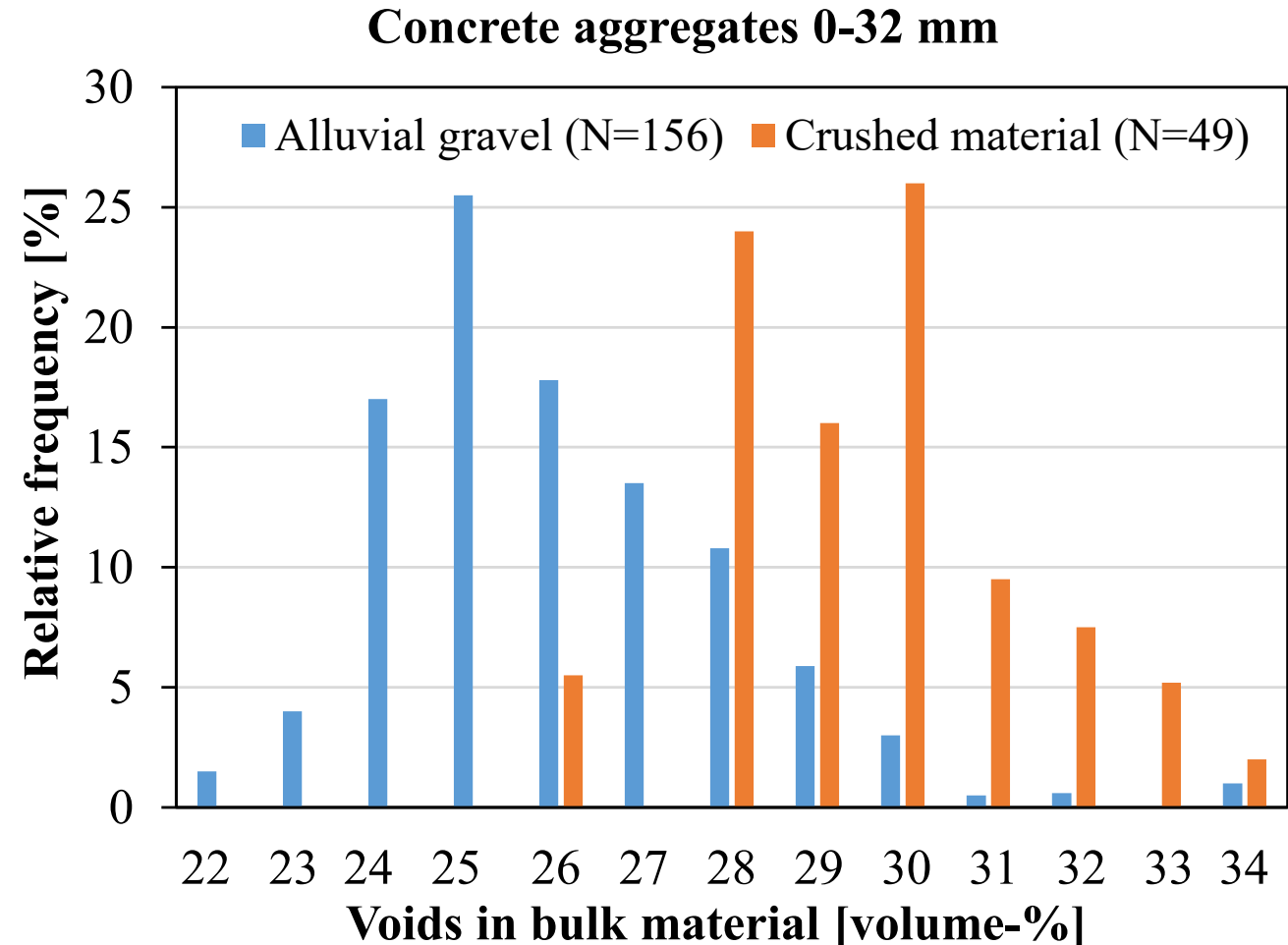
- Natürliche CO<sub>2</sub> Aufnahme im Bauwerk und während des Recyclingprozesses kombiniert mit beschleunigter Karbonatisierung → Absorption von 25-32% der totalen CO<sub>2</sub> Emission

Leemann et al, MCT, 2023

## Recyclingbeton und CO<sub>2</sub>-Speicherung in Beton

### Modul 3 und 4: Grundlagen für Beton

- Wieviel Zement/Bindemittel wird benötigt?
- Genug um die Hohlräume im Haufwerk zu füllen (Zementsteinvolumen: Summe von Zement, Zusatzstoffe und Wasser)
- Betongranulat ist gebrochen  
➔ Recyclingbeton benötigt etwas höheres Zementsteinvolumen
- Druckfestigkeit: Anhängig vom w/z resp. w/b (Zement + Zusatzstoffe)



## Recyclingbeton und CO<sub>2</sub>-Speicherung in Beton

| Modul 3: Sorte A           |                           |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|----------------------------|---------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Beton                      |                           | M1                 | M2                 | M3                 | M4                 | M5                 | M6                 |
| Zementart                  |                           | CEM II/A-LL        |                    |                    | CEM I              |                    |                    |
| Zementgehalt               | [kg/m <sup>3</sup> ]      | 290                | 206                | 206                | 167                | 167                | 167                |
| <b>Zement Klinker</b>      | <b>[kg/m<sup>3</sup>]</b> | <b>232</b>         | <b>165</b>         | <b>165</b>         | <b>159</b>         | <b>159</b>         | <b>159</b>         |
| Kalksteinmehl nekafil      | [kg/m <sup>3</sup> ]      |                    | 65                 | 65                 | 72                 |                    | 72                 |
| Kalksteinmehl stoneash     | [kg/m <sup>3</sup> ]      |                    |                    |                    |                    | 72                 |                    |
| Phonolith F200             | [kg/m <sup>3</sup> ]      |                    | 44                 |                    |                    |                    |                    |
| Phonolith F500             | [kg/m <sup>3</sup> ]      |                    |                    | 44                 | 79                 | 79                 |                    |
| Glasmehl                   | [kg/m <sup>3</sup> ]      |                    |                    |                    |                    |                    | 79                 |
| Gesamtwasser               | [kg/m <sup>3</sup> ]      | 214                | 198                | 198                | 200                | 200                | 199                |
| w/p                        | [-]                       | 0.56               | 0.47               | 0.47               | 0.47               | 0.47               | 0.47               |
| w/c                        | [-]                       | 0.56               | 0.71               | 0.71               | 0.89               | 0.89               | 0.89               |
| Verflüssiger               | [kg/m <sup>3</sup> ]      | 0.29               | 0.79               | 0.39               | 0.40               | 0.40               | 0.40               |
| Nat. Gesteinskörnung       | [kg/m <sup>3</sup> ]      | 697                | 699                | 699                | 695                | 695                | 693                |
| Betongranulat              | [kg/m <sup>3</sup> ]      | 1046               | 1049               | 1050               | 1042               | 1042               | 1041               |
| <i>Druckfestigkeit 2d</i>  | <i>[MPa]</i>              | <i>13.1</i>        | <i>11.9</i>        | <i>10.8</i>        | <i>13.3</i>        | <i>15.8</i>        | <i>10.1</i>        |
| <i>Druckfestigkeit 7d</i>  | <i>[MPa]</i>              | <i>20.2</i>        | <i>21.1</i>        | <i>19.5</i>        | <i>23.6</i>        | <i>25.6</i>        | <i>16.5</i>        |
| <i>Druckfestigkeit 28d</i> | <i>[MPa]</i>              | <b><i>26.4</i></b> | <b><i>30.4</i></b> | <b><i>28.1</i></b> | <b><i>31.2</i></b> | <b><i>35.0</i></b> | <b><i>20.4</i></b> |

- Sorte A:
  - Zementgehalt  $\geq 280 \text{ kg/m}^3$
  - $w/c \leq 0.65$ ,
  - $f_c \geq 25 \text{ MPa}$
- M1 = Referenzbeton
- 60 Masse-% Betongranulat
- Betone mit reduziertem Klinkergehalt**
- Keine Probleme die geforderten Druckfestigkeiten zu erreichen
- In Betonen mit CEM I 52.5 höhere Werte pro kg Klinker (höhere Mahlfeinheit)



## Recyclingbeton und CO<sub>2</sub>-Speicherung in Beton

| Beton                    |                                       | M1         | M2         | M3         | M4         | M5         | M6         |      |
|--------------------------|---------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------|
| CEM II/A-LL              | [kg/m <sup>3</sup> ]                  | 320        | 300        | 230        | 230        | -          | -          |      |
| CEM I 52.5               | [kg/m <sup>3</sup> ]                  | -          | -          | -          | -          | 195        | 195        |      |
| <b>Zement Klinker</b>    | <b>[kg/m<sup>3</sup>]</b>             | <b>256</b> | <b>240</b> | <b>184</b> | <b>184</b> | <b>185</b> | <b>185</b> |      |
| Kalksteinmehl nekafil    | [kg/m <sup>3</sup> ]                  | -          | -          | 70         | -          | -          | -          |      |
| Kalksteinmehl stoneash   | [kg/m <sup>3</sup> ]                  | -          | -          | -          | 70         | 80         | 80         |      |
| Phonolith F200           | [kg/m <sup>3</sup> ]                  | -          | 40         | 50         | 50         | 75         | -          |      |
| Phonolith F500           | [kg/m <sup>3</sup> ]                  | -          | -          | -          | -          | -          | 75         |      |
| Verflüssiger             | [kg/m <sup>3</sup> ]                  | 1.6        | 1.7        | 2.8        | 2.8        | 2.8        | 2.8        |      |
| w/c EN                   | [-]                                   | 0.47       | 0.43       | 0.39       | 0.39       | 0.39       | 0.39       |      |
| Druckfestigkeit          | [MPa]                                 | 2d         | 22.8       | 23.7       | 18.6       | 20         | 30.3       | 32.2 |
|                          | [MPa]                                 | 7d         | 37.1       | 39.6       | 30.6       | 35.6       | 44.9       | 48.2 |
|                          | [MPa]                                 | 28d        | 43.5       | 51.9       | 44.4       | 51.2       | 58.8       | 63.3 |
| E-Modulus                | [GPa]                                 | 30.1       | 32.6       | 32         | 33.3       | 35.1       | 33.1       |      |
| Karbonat . koeffizient   | [mm/y <sup>0.5</sup> ]                | <b>3.8</b> | <b>4.1</b> | <b>6</b>   | <b>5.7</b> | <b>4.8</b> | <b>4.4</b> |      |
| Chloridmig . koeffizient | [10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> /s] | <b>11</b>  | <b>8</b>   | <b>10</b>  | <b>11</b>  | <b>9</b>   | <b>7</b>   |      |

- Sorte C:
  - Zementgehalt  $\geq 300 \text{ kg/m}^3$
  - $w/c \leq 0.50$ ,
  - $f_c \geq 37 \text{ MPa}$
- M1 = Referenzbeton
- 60 Masse-% Betongranulat
- Betone mit reduziertem Klinkergehalt**
- Keine Probleme bei Druckfestigkeit, Dauerhaftigkeit in Reichweite
- CEM I 52.5: deutlich bessere Effizienz

### Grenzwerte

←  $\leq 6.5 \text{ mm/y}^{0.5}$

←  $\leq 10.0 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$

## Recyclingbeton und CO<sub>2</sub>-Speicherung in Beton

### Zusammenfassung (1/2): CO<sub>2</sub> Absorption

- Betongranulat
  - Slurry absorbiert ca. 14g CO<sub>2</sub>/l
  - Betongranulat (0-16 mm) absorbiert ca. 11 kg CO<sub>2</sub>/Tonne
  - Karbonatisierung von Betongranulat mit 100 % CO<sub>2</sub> führt zu einer deutlich ausgeprägteren Ca-Reduktion im C-S-H als natürliche Karbonatisierung
    - Bildung von unregelmässig ausgeprägten Reaktionssäumen mit decalcifiziertem C-S-H an der Partikeloberfläche
      - ➡ Schnellere Abnahme der Verarbeitbarkeit
      - ➡ Reagiert mit Portlandit im neuen Recyclingbeton
      - ➡ Verbessert Druckfestigkeit
      - ➡ Potential für Zementreduktion

## Recyclingbeton und CO<sub>2</sub>-Speicherung in Beton

### Zusammenfassung (2/2): Potential für Zementreduktion

- Beton Sorte A mit ca. 160 kg/m<sup>3</sup> Klinker
  - Geforderte Betondruckfestigkeit problemlos erreichbar
- Beton Sorte C mit ca. 185 kg/m<sup>3</sup> Klinker
  - Geforderte Betondruckfestigkeit problemlos erreichbar
  - Dauerhaftigkeitsanforderungen (Karbonatisierungswiderstand und Chloridwiderstand) im Bereich des Möglichen (Achtung: Überfestigkeit)
  - Bei der Verwendung von CEM I 52.5 wird der Klinker besser genutzt als beim CEM II/A-LL (Klinker feiner gemahlen)