

Seidemann, M.; Müller, A.; Ludwig, H.-M.

Verbesserung der Performance von Betonrezyklaten durch CO₂-Speicherung in der Zementsteinmatrix

Einleitung

Die globale Erwärmung der erdnahen Lufthülle ist die Folge des stetig wachsenden Gehaltes an Treibhausgasen in der Atmosphäre, wobei der Kohlendioxidgehalt für den Klimawandel eine ausschlaggebende Rolle spielt. Um dem Klimawandel entgegensteuern zu können, ist es notwendig die CO₂-Emissionen, welche zu einem großen Teil bei der Verbrennung von fossilen Energieträgern entstehen, zu verringern und einen Teil des bereits freigesetzten CO₂ permanent aus der Atmosphäre zu eliminieren.

Mit Beginn des Einsatzes von Beton als Massenbaustoff im zurückliegenden Jahrhundert und dem stetigen Anstieg der verwendeten Betonmengen in der Bauwirtschaft, kommt es zwangsläufig zu einer Zunahme des Anteils von Betonbruch in den insgesamt anfallenden Bauabfällen. Da sich gegenwärtig eine Knappheit aller Ressourcen abzeichnet und eine Deponierung von Bauschutt sehr kostenintensiv ist, gewinnt das Recycling von Betonschutt zunehmend an Bedeutung. Dabei sollte eine möglichst hochwertige Verwertung, wie sie das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz fordert [1], angestrebt werden. Das Recycling von Betonschutt, mit dem Ergebnis einer primärstoffvergleichbaren Qualität, ist deshalb aus umweltpolitischer und wirtschaftlicher Sicht dringend erforderlich.

Das Ziel eines derzeit laufenden Forschungsprojektes ist es, durch den Einsatz einer gezielten Karbonatisierung eine Verdichtung der Zementsteinmatrix von Betonrezyklaten zu erreichen. Dabei soll eine möglichst große Menge an CO₂ dauerhaft in den Zementstein eingebunden werden. Durch die karbonatisierungsbedingte Abnahme der Porosität soll der Zutritt von flüssigen und gasförmigen Stoffen in die Zementsteinmatrix verringert oder ganz unterbunden und dadurch der wesentliche Auslöser für die vergleichsweise schlechtere Performance von Rezyklaten aus Altbeton gegenüber natürlichen Gesteinskörnungen eliminiert werden. Dadurch soll die Ressource Altbeton für höherwertigere Anwendungen nutzbar gemacht werden. Des Weiteren kommt es zu einer dauerhaften Bindung von Kohlendioxid und zu einer Verbesserung der Ökobilanz des Betons, in dem die Rezyklate eingesetzt werden.

Einsatz von Betonrezyklaten als Gesteinskörnung

Betonrezyklate werden anhand ihrer bau- und umwelttechnischen Parameter bewertet. Bei den bautechnischen Eigenschaften sind die stoffliche Zusammensetzung, die Kornrohddichte und die Wasseraufnahme von ausschlaggebender Bedeutung. Die Rohddichte bzw. die Porosität stellt die Leitgröße für eine Vielzahl physikalischer

Eigenschaften dar. Rezyklate, die aus Altbeton erzeugt werden, bestehen aus der ursprünglichen Gesteinskörnung und dem erhärteten Zementstein. Die im Vergleich zu natürlichen Gesteinskörnungen geringere Rohdichte wird in erster Linie durch den Zementstein verursacht, der an den groben Gesteinskörnungen des Rezyklats anhaftet. Aufgrund des dadurch eingebrachten zusätzlichen Kapillarporenraums kann der Einsatz von Betonrezyklaten als Gesteinskörnung für die Betonherstellung im Vergleich zum Einsatz natürlicher Gesteinskörnungen mit Einbußen bzgl. der Verarbeitbarkeit und der Dauerhaftigkeit des Betons verbunden sein. So werden Zusatzmittel wie Fließmittel oder Luftporenbildner z. T. durch die Kapillarporen der Rezyklate aufgesaugt. Sie können somit nicht mehr ihre volle Funktionalität im Beton entfalten. Die zusätzlichen Kapillarporen bewirken auch den Zutritt flüssiger und gasförmiger Stoffe aus der Umgebung in tiefer liegende Bereiche des Betongefüges, so dass insbesondere bezüglich der wichtigsten Dauerhaftigkeitskriterien Frost-, Frost-Tausalz-, Chlorid- und Karbonatisierungswiderstand mit einer Verschlechterung zu rechnen ist. Auch die Betondruckfestigkeit wird durch die hohe Porosität der Rezyklate negativ beeinflusst, da sie direkt von der Porosität des Gesamtgefüges abhängt.

Gezielte Karbonatisierung und CO₂-Speicherung

Der Verlauf der CO₂-Bindung in Betonrezyklaten ist ein Prozess, bei dem CO₂ durch Diffusion in das Kapillarporensystem des Zementsteins eindringt, sich im Porenwasser löst und mit dem ebenfalls im Porenwasser gelösten Calciumhydroxid Ca(OH)₂ zu Calciumcarbonat CaCO₃ reagiert. Dieses lagert sich in den Kapillarporen des Zementsteins ab. Durch die Bildung von CaCO₃ kommt es im Porenwasser zu einer Abnahme der Calciumionenkonzentration, was zur Folge hat, dass weiteres Ca(OH)₂ in Lösung gehen kann und die Reaktion theoretisch bis zum vollständigen Verbrauch des Ca(OH)₂ fortgesetzt werden kann. Die CaCO₃-Kristalle in den Poren wachsen permanent und bewirken eine Gefügeverdichtung. Die Karbonatisierung des Calciumhydroxids im Portlandzementstein ist insgesamt mit einer Volumenvergrößerung von ca. 11 Vol.-% verbunden [2]. Die Konsequenz ist eine Erhöhung der Dichtigkeit gegenüber Flüssigkeiten und Gasen infolge der Abnahme des Porenvolumens von 20 bis 28 Vol.-%. Die Zusammensetzung des karbonatisierten Gefüges von Zementstein ist abhängig von dem hydratisierten Zement. Bei der Karbonatisierung von Zementstein aus Hochofenzement entsteht wenig Karbonat aus der Umwandlung von Ca(OH)₂, da weniger Ca(OH)₂ zur Verfügung steht. Anstatt dessen kommt es bereits zur Umwandlung der CSH-Phasen. Die Karbonatisierungsprodukte wachsen zu porösen Teilchen zusammen und es kommt zu einer Vergrößerung des Porensystems. Dies hat zur Folge, dass das Kapillarporenvolumen kaum abnimmt, bzw. es zu einem Anstieg der Kapillarporosität kommen kann [3].

Bei einer Karbonatisierung des Altbetons aus CEM I bzw. CEM II Zementen, bevor dieser wieder als Rezyklat für die Herstellung von neuem Beton eingesetzt wird, kann demzufolge eine Qualitätsverbesserung erwartet werden, da die Kapillarporosität reduziert wird. Als diffusionsgesteuerter Prozess verläuft die Karbonatisierung von Beton jedoch sehr langsam und zieht sich über Jahre oder Jahrzehnte hin. Die Herausforderung bei der Karbonatisierung des Zementsteins besteht somit darin, die

Reaktion gezielt zu beschleunigen, um die damit verbundenen positiven Effekte beim Einsatz entsprechender Rezyklate nutzen zu können.

Versuchsanordnung

Um eine gezielte Karbonatisierung im Labor zu testen und optimieren zu können, wurde eine Versuchsanordnung an der Bauhaus-Universität Weimar entwickelt, die als technische Grundlage dient. Abb. 1 zeigt eine schematische Darstellung des vollständig aufgebauten Versuchszustandes mit dem Rohrreaktor, den Messgeräten, den Versorgungs- und Datenleitungen. Die Voraussetzungen für die beschleunigte Karbonatisierung werden im Inneren des aufrecht stehenden Rohrreaktors geschaffen. Hier werden die Probekörper mit einem in Bezug auf die CO_2 -Konzentration voreingestellten Gasmischungsbeaufschlagung gleichmäßig durchströmt. Dabei kann mit Hilfe der Durchflussmessgeräte die Strömungsgeschwindigkeit und die CO_2 -Konzentration des Reaktionsgases variiert werden. Die Überprüfung und Überwachung der Gaskonzentration sowie der Luftfeuchtigkeit und der Temperatur im Reaktorinneren erfolgt über entsprechende Messzellen. Die gleichbleibende relative Luftfeuchtigkeit im Probenraum wird durch eine gesättigte Salzlösung im Inneren des Reaktors gewährleistet. Nachdem das Gasmischungsbeaufschlagung den Probenraum verlassen hat, können aufgrund der CO_2 -Reduzierung im austretenden Gasmischungsbeaufschlagung erste Aussagen über die Karbonatisierung des Probematerials getroffen werden.

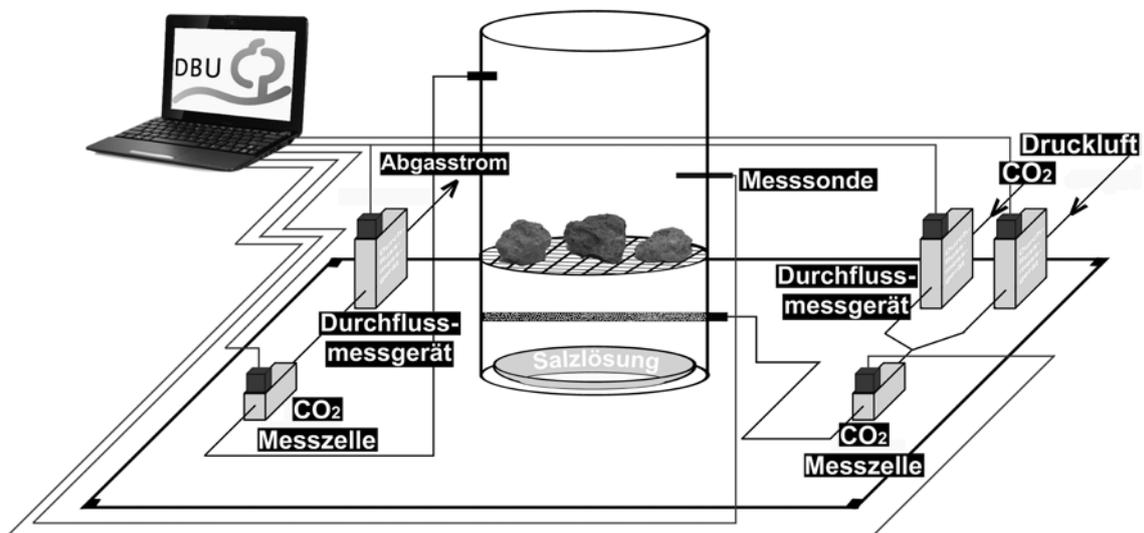


Abb. 1: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung

Gezielte Karbonatisierung von Zementsteinpasten

Die ersten Versuche erfolgten an Zementsteinquadern, die aus Zementsteinprismen durch Sägen gewonnen wurden. Die Quader hatten eine Abmessung von 4 x 4 x 2 cm.

Die Versuche erstreckten sich über verschiedene Zeitintervalle bei einer konstanten CO_2 -Konzentration. Die Ergebnisse geben Aufschluss über die Karbonatisierungstiefe und die relative Massezunahme in Abhängigkeit von dem w/z-Wert der Zementsteinprismen. Die relative Massezunahme gibt Auskunft über den Karbonatisierungsgrad. Vereinfachend kann bei Zementpasten von einer Massezunahme von 30 % bei vollständiger Karbonatisierung ausgegangen werden.

In Abb. 2 ist die Abhängigkeit der Massezunahme vom w/z-Wert und der Bewitterungszeit dargestellt. Erkennbar ist eine mit zunehmendem w/z-Wert größer werdende Massezunahme über den Behandlungszeitraum. Da die Massezunahme hier gleichbedeutend mit einer CO_2 -Bindung ist, kann davon ausgegangen werden, dass erwartungsgemäß Zementsteine mit höherem w/z-Werten aufgrund ihrer ausgeprägten Kapillarporosität größere Mengen an Calciumcarbonat bilden.

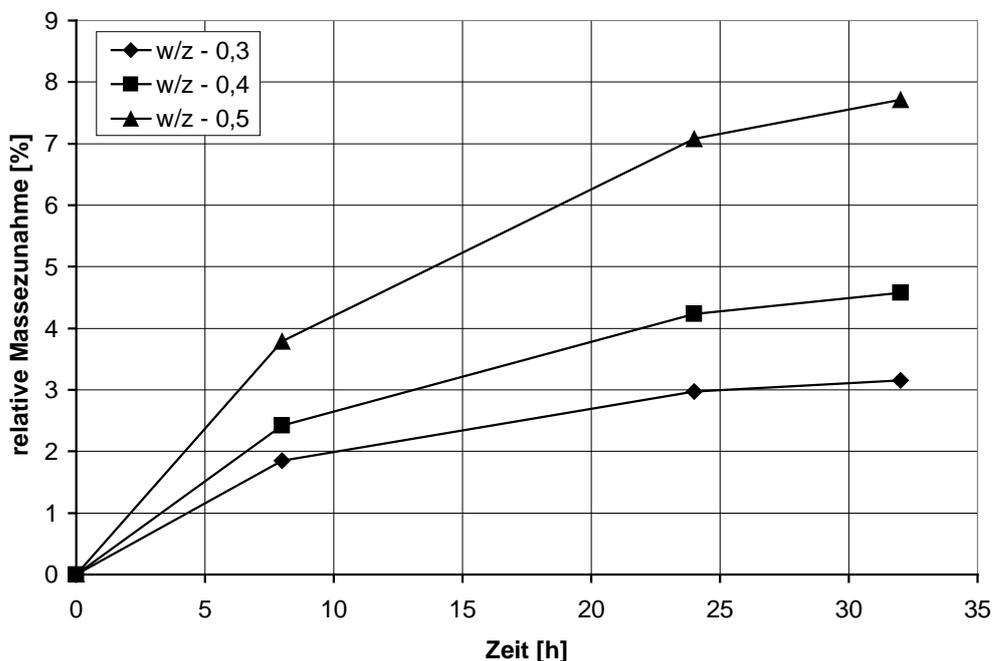


Abb. 2: relative Massezunahme in Abhängigkeit von w/z-Wert und Zeit

In weiteren Versuchsreihen erfolgten die Untersuchungen an Proben mit einer Korngröße 2/4 mm und einem w/z-Wert von 0,5. Die Versuche wurden bei 20, 40, 60, 80 und 100 Vol.-% CO_2 bei unterschiedlichen Bewitterungszeiten durchgeführt.

In den Abbildungen 3 bis 5 ist ein Teil der Ergebnisse der Versuchsreihe mit einer CO_2 -Konzentration von 20 Vol.-% dargestellt, da diese CO_2 -Konzentration mit einem realen Abgasstrom eines Zementwerkes vergleichbar ist. Die Abbildung 3 zeigt die Korrelation zwischen der Massezunahme und der Dichte der Proben nach dem Aufenthalt im Reaktor. Es ist ein stetiger Anstieg der Dichte in Abhängigkeit von der Massezunahme zu erkennen, was darauf hindeutet, dass eine CO_2 -Aufnahme mit CaCO_3 -Bildung stattgefunden haben muss (Reindichte $\rho_{\text{ZS}} = 2,28 \text{ g/cm}^3$; Reindichte $\rho_{\text{CaCO}_3} = 2,73 \text{ g/cm}^3$). Im Anschluss an die Bewitterung konnte mittels Thermogravimetrie (Abb. 4 und 5) die Abnahme des Calciumhydroxidgehalts und die

Zunahme des Calciumcarbonatgehalts quantifiziert werden. Beispielsweise betrug der Calciumcarbonatgehalt in der Ausgangsprobe nur 6,6 %. Nach der Behandlung im Karbonatisierungsreaktor stieg er auf 73,4 % an.

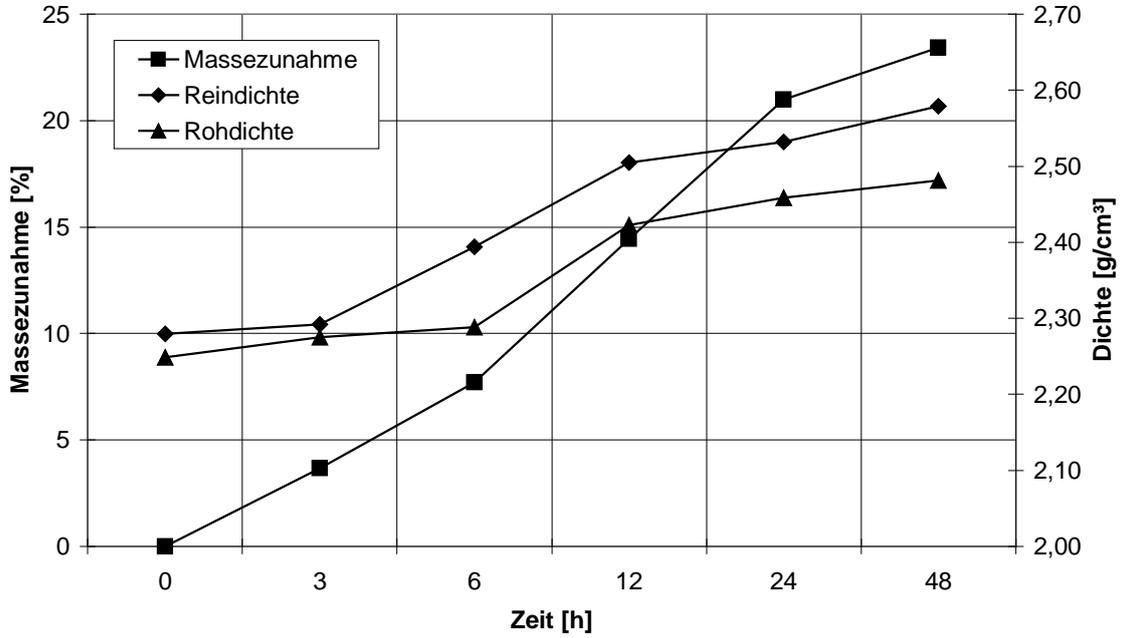


Abb. 3: Masse- und Dichtezunahme nach der Karbonatisierung

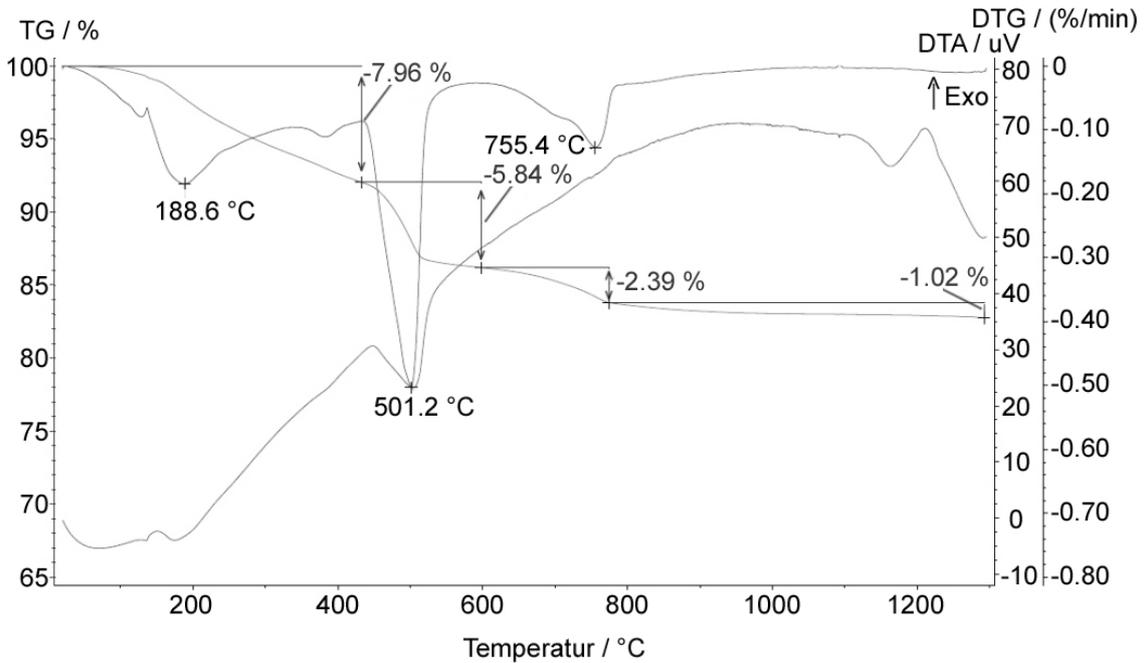


Abb. 4: DTA/TG vor der Bewitterung

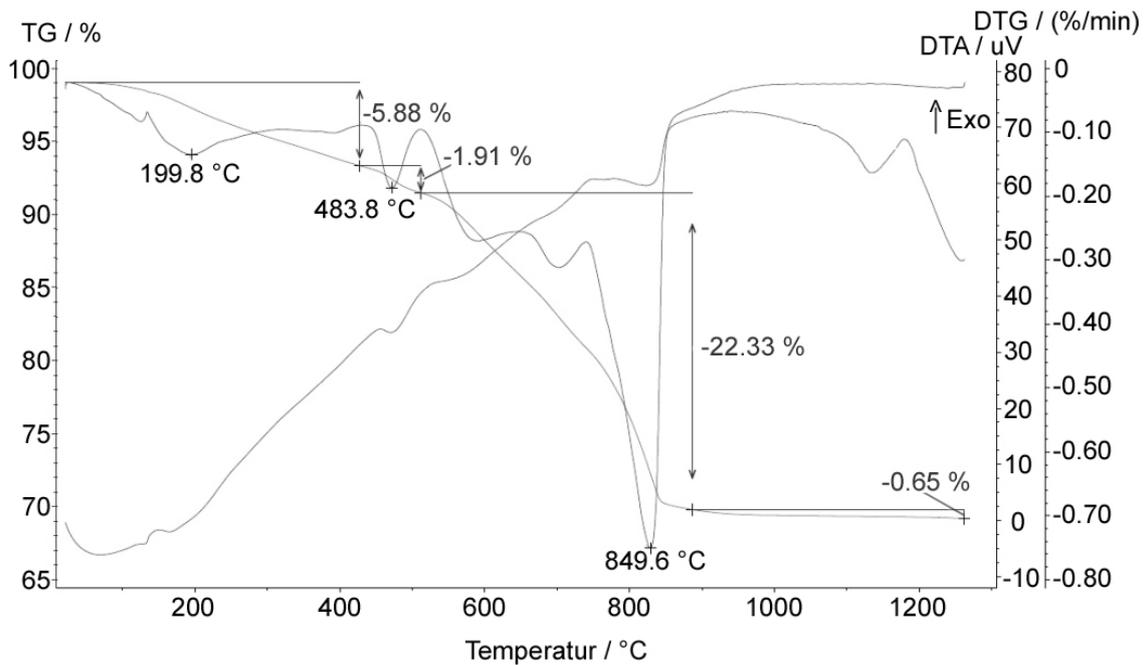


Abb. 5: DTA/TG nach der Bewitterung

Die ersten Messungen zeigen, dass die CO₂-Aufnahme durch den Zementstein unter den gewählten Versuchsbedingungen signifikant beschleunigt werden kann. Der Zeitmaßstab, der bei der Karbonatisierung von Betonbauwerken in Jahren gemessen wird, verschiebt sich in den Stundenbereich.

Tabelle 1: Abhängigkeit der Porosität von der Bewitterungszeit

Bewitterungszeit [h]	0	3	12
Porosität [%]	35,02	32,41	25,24

In der Tabelle 1 sind die Porositäten dargestellt, welche mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie bestimmt wurden. Die Werte zeigen eindeutig, dass es durch die Karbonatisierung zu einer Abnahme der Porosität kommt. In Abb. 6 ist die Porenradienverteilung für die Proben aus Tabelle 1 grafisch dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich der Kapillarporenanteil gegenüber der Referenzprobe mit zunehmender Karbonatisierungszeit deutlich verringert. Das Gefüge des Zementsteins wird durch die Karbonatisierung dichter.

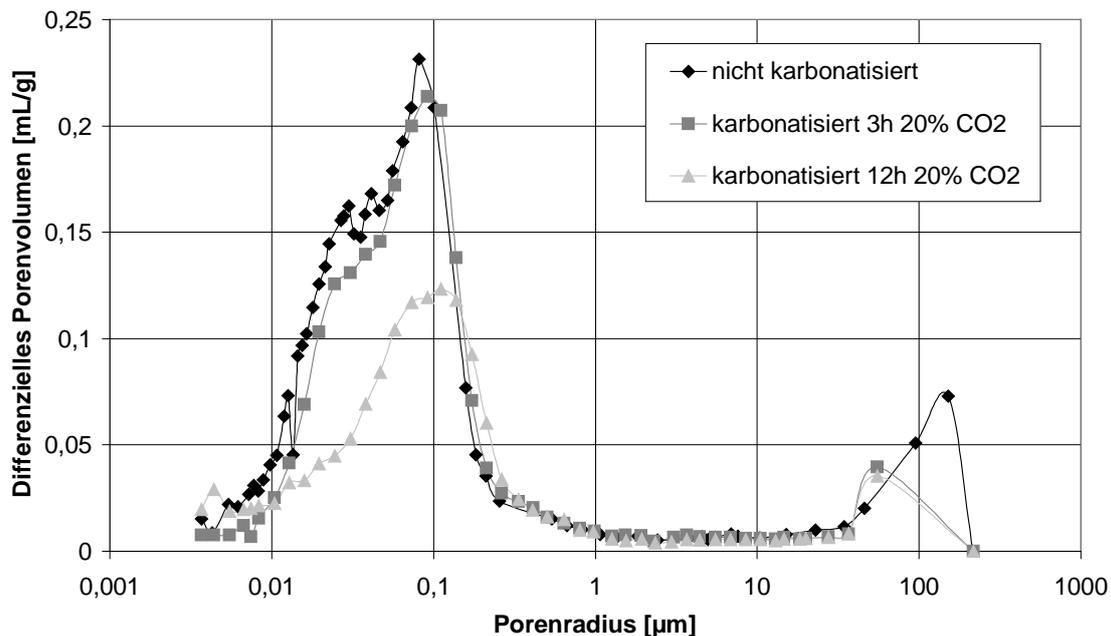


Abbildung 6: Porenradienverteilung vor und nach der Karbonatisierung

Zusammenfassung und Ausblick

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass eine Gefügeverdichtung im Zementstein mittels einer gezielten Karbonatisierung in einem Laborreaktor möglich ist. Es kommt zu einer Bindung von CO_2 und einer Verbesserung der Materialeigenschaften. Die bei den Versuchen eingestellte CO_2 -Konzentration von 20 Vol.-% ist mit realen Konzentrationen in Kraftwerksabgasen vergleichbar. Im nächsten Schritt sollen mit den Rezyklaten, welche die CO_2 -Behandlung durchlaufen haben, umfangreiche betontechnische Untersuchungen durchgeführt werden. Dabei werden die Betone mit den behandelten Rezyklaten im Vergleich zu Betonen bewertet, bei denen unbehandelte Rezyklate beziehungsweise natürliche Gesteinskörnungen zum Einsatz kommen. Die Betone sollen bezüglich ihrer Frisch- und Festbetoneigenschaften und insbesondere hinsichtlich ihrer Dauerhaftigkeit charakterisiert werden.

Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) für die Unterstützung im Rahmen des Forschungsprojektes.

Literatur

- [1] Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz - KrW-/AbfG)

[2] J.Stark, B.Wicht, *Dauerhaftigkeit von Beton*, Bauhaus-Universität Weimar, 2001

[3] T.A.Bier, *Karbonatisierung und Realkalisierung von Zementstein und Beton*, Karlsruhe, 1988

Ansprechpartner:

Dipl.-Ing. Marko Seidemann
Bauhaus-Universität Weimar
Fakultät Bauingenieurwesen
F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde
Arbeitsgruppe Recycling
Coudraystraße 7
99423 Weimar
E-Mail:
marko.seidemann@uni-weimar.de

Prof. Dr.-Ing. Horst-Michael Ludwig
Bauhaus-Universität Weimar
Fakultät Bauingenieurwesen
F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde
Coudraystraße 11B
99423 Weimar
E-Mail:
horst-michael.ludwig@uni-weimar.de

Prof. Dr.-Ing. habil. Anette Müller
Bauhaus-Universität Weimar
Fakultät Bauingenieurwesen
Coudraystraße 7
99423 Weimar
E-Mail:
anette-m.mueller@uni-weimar.de