

Potentiale der Verwertung von mechanisch aktiviertem Altbetonbrechsand als alternatives Kompositmaterial im Zement

1. Einleitung

Altbetonbrechsand fällt bei der Zerkleinerung von Betonbruch an und bezeichnet die Kornfraktion kleiner 2 mm. Je nach Aufbereitungsart beträgt der Anteil zwischen 20 und 40 M. – % der Betonbruchmenge. In Deutschland ist die Verwertung dieses Materials von höherwertigen Verwertungsmöglichkeiten ausgeschlossen [1]. Neben der Verwendung als Verfüllmaterial im Straßenbau müssen große Mengen Altbetonbrechsand - in Deutschland etwa vier Millionen Tonnen jährlich - deponiert werden. Vor dem Hintergrund sich verknappender Ressourcen und der Forderung nach Deponieraumschonung ist es notwendig, neuartige Verwertungsmöglichkeiten für diesen Reststoff zu entwickeln. In der Vergangenheit wurden hierzu zahlreiche Untersuchungen mit meist mäßigem Erfolg durchgeführt. Der Ansatz Altbetonbrechsand durch Hochenergiemahlung zu aktivieren und als Substitutionsmaterial im Zement zu verwerten, soll in diesem Beitrag diskutiert werden.

2. Untersuchungen zur Verwertung von Altbetonbrechsand

Neben der konventionellen Nutzung des Altbetonbrechsandes als Trag- und Frostschicht im Tiefbau wurden in der Vergangenheit auch alternative Nutzungskonzepte untersucht, um das Material dem Stoffkreislauf wieder zuführen zu können.

Möbius [2] untersuchte die Umwandlung von verschiedenen Zementsteinen in ein erhärtungsfähiges Bindemittel durch thermische Reaktivierung. Durch die Behandlung von zementfein gemahlenem ($x_{90} < 90 \mu\text{m}$) Portlandzementstein zwischen 600 und 1.400°C konnten die enthaltenen C-S-H-Phasen teilweise dehydriert werden, was zu einer moderaten Reaktivierung führte. Jedoch wurden diese Ergebnisse nicht auf realen Altbeton erweitert.

Die Untersuchungen von *Splittgerber* [3] zur Identifizierung von Zementarten durch Temperung können hier ebenfalls angeführt werden. Aus ihnen ist ersichtlich, dass es schon bei geringeren Brenntemperaturen um 600°C zu einer Reaktivierung des Zementsteins durch Neubildung von Belit kommt. Dieses erhärtungsfähige Material besitzt eine relativ geringe Reaktivität und kann für einfache Bauaufgaben z.B. im Tiefbau verwendet werden.

3. Mechanische Aktivierung von Altbetonbrechsand

Der Ersatz von Zementklinker durch adäquate Kompositmaterialien steht derzeit, insbesondere auf Grund der intensiven Nachhaltigkeitsdiskussion, im Fokus der Baustoffforschung [4]. Angestrebt wird, analog zu den CEM II-

Zementen, einen möglichst hohen Anteil Portlandzementklinker durch geeignete Kompositmaterialien zu substituieren. Der zunächst scheinbar inerte Altbetonbruch verfügt über ein gewisses hydraulisches Potential [5], welches durch mechanische Behandlung gefördert werden kann.

Müller und Schnell [6] untersuchten die Eignung von feingemahlenem Recyclingbetonsand als Kompositmaterial. Es wurden sowohl Zementsteine als auch reale Altbetone in der Kugelmühle auf eine Feinheit von x_{90} zwischen 30 μm und 100 μm gemahlen und zu 20 M.-% einem Portlandzement zugegeben. Die Zugabe des gemahlene Altbetonmehls verzögerte den Erstarrungsbeginn um bis zu 40 Minuten. Wie zu erwarten, lagen die erzielten Druckfestigkeiten weit unter denen des reinen Portlandzements. Jedoch stiegen sie mit zunehmender Mahlfeinheit an. Ab einer bestimmten Mahlfeinheit können Druckfestigkeiten erreicht werden, die 80 % des Referenzzements besitzen und somit ihren Verdünnungseffekt kompensieren. Es wurde ebenfalls festgestellt, dass sich auch Quarz- und Gesteinspartikel auf Grund der übermäßigen Feinheit an der Reaktivität beteiligen können.

4. Aktivierung durch Hochenergiemahlung

Seit langem werden in einigen Bereichen der Industrie und Wissenschaft verschiedenste Materialien durch Hochenergiemahlung (HEM) aktiviert [7]. Im Unterschied zur konventionellen Mahlung werden der HEM Aktivierungseigenschaften zugesprochen, die über den einfachen Zerkleinerungsmechanismus hinausgehen [8]. Grundlage der sogenannten mechano-chemischen Aktivierung bilden Strukturfehler, deren Ordnung mit zunehmendem Mahlergieeintrag steigt. Bezogen auf den Altbetonbrechsand wird vermutet, dass durch extrem hohe Temperaturen an den Kontaktstellen während des Mahlvorganges die im Zementstein vorhandenen C-S-H-Phasen entwässert und somit reaktiviert werden. Weiterhin können die sehr feinen Partikel während der Hydratation des Zementes als Wachstumsflächen für Reaktionsprodukte dienen.

4.1 Versuchsaufbau

An die o.g. Ergebnisse anknüpfend sollen in diesem Beitrag zunächst die Potentiale der HEM in Bezug auf Altbetonbrechsand erörtert werden. Dazu ist der in Abbildung 1 dargestellte Versuchsaufbau durchgeführt worden.

Als Referenzmaterial diente ein Portlandzement CEM I 42.5 R. Über den zu untersuchenden Altbetonbrechsand lagen keine Daten bezüglich Herkunft, Alter oder Zusammensetzung vor. Als inertes Vergleichsmaterial diente ein gelagerter Quarzsand mit einer spezifischen Oberfläche von 2.700 cm^2/g nach Blaine. Zunächst wurden alle Materialien auf ihre chemisch-strukturellen Eigenschaften geprüft. Anschließend fanden Mahlungen des Altbetonbrechsandes statt. Für die schonende Zerkleinerung ohne Energieüberschuss wurde die Mörsermühle RM200 von RETSCH verwendet. Als Hochenergiemühle wurde die Planetenkugelmühle PULVERISETTE P5 von FRITSCH eingesetzt. Alle Mahlungen erfolgten trocken, ohne Mahlhilfsmittel. Bei beiden Mahlarten wurde ein Blaine-Wert bei etwa 6.000 cm^2/g angestrebt. Das jeweilige Mahlgut wurde auf seine granulo-

metrischen Eigenschaften analysiert. Zum Einsatz kamen das Lasergranulometer LS 230 und Gasadsorptions-Messegerät SA 3100S von COULTER zur Bestimmung der Korngrößenverteilung und BET-Oberfläche, das Hand-Blaine-Messgerät, das Röntgen-Diffraktometer D5000 von SIEMENS sowie die simultane TG/DSC STD Q600 von TA INSTRUMENTS.

Die erhaltenen Materialien wurden anschließend zu 5 und 20 M.-% dem Portlandzement zugegeben. Mit diesem Kompositzement wurden wärmekalorimetrische Analysen und Druckfestigkeitsversuche, speziell Frühfestigkeiten bis 48 Stunden, durchgeführt.

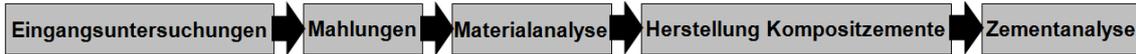


Abb. 1: Versuchsdurchführung

4.2 Ergebnisse

In Tabelle 1 sind alle granulometrischen Kennwerte dargestellt. Insgesamt deuten die Werte auf eine sehr gute Vergleichbarkeit der Granulometrie hin. Lediglich die Steigung n des Planetenmühlen-Produkts ist etwas steiler als die der schonenden Aufbereitung, was sich in einem etwas geringeren Feinanteil kleiner $12\ \mu\text{m}$ widerspiegelt. Der Vergleich der unterschiedlichen Mahldauern lässt auf den hohen Energieeintrag in der Planetenmühle schließen. Das Quarzmehl hat einen Blaine-Wert von $2.770\ \text{cm}^2/\text{g}$.

Tab. 1: Versuchsdurchführung

Mahlaggregat	Mahldauer	Blaine	BET	x' (RRSB)	n (RRSB)
Mörsermühle	150 min	$6.450\ \text{cm}^2/\text{g}$	$7,49\ \text{m}^2/\text{g}$	$30,6\ \mu\text{m}$	0,57
Planetenmühle	10 min	$6.750\ \text{cm}^2/\text{g}$	$7,43\ \text{m}^2/\text{g}$	$30,7\ \mu\text{m}$	0,73

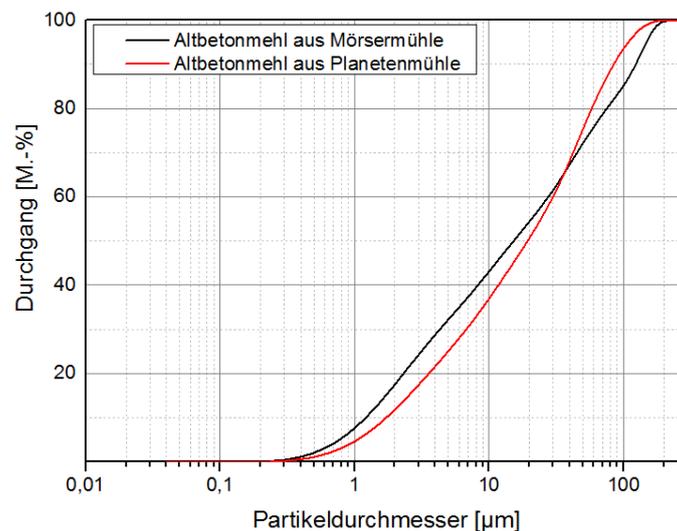


Abb. 2: Korngrößenverteilungen der gemahlene Altbetonbrechsande

Die aus der chemischen Analyse abgeleiteten kennzeichnenden Parameter sind $67,2\ \text{M.-%}$ HCl-unlöslicher Rückstand und $9,5\ \text{M.-%}$ Glühverlust. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass der Zementsteingehalt etwa $32,8\ \text{M.-%}$ des

Ausgangsmaterials beträgt, vorausgesetzt es wurden nur HCl-unlösliche Gesteinskörnungen verwendet [3]. Der Glühverlust setzt sich im Wesentlichen aus dem Masseverlust des chemisch gebundenen Wassers der C-S-H-Phasen und des Portlandits ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) sowie dem Masseverlust durch Decarbonatisierung des Calcits (CaCO_3) zusammen.

Bei der Röntgenbeugungsanalyse des Ausgangsmaterials (Tabelle 2) konnte kein Portlandit aber ein Anteil von 6,4 M.-% Calcit detektiert. Dieser rührt wahrscheinlich aus der Carbonatisierung des Portlandits. Nach Abzug des Masseverlustes durch Decarbonatisierung von Calcit von 2,8 M.-% (entspricht 44 M.-% des Calcits) ist davon auszugehen, dass der restliche Masseverlust von 6,7 M.-% als Wasser in den C-S-H-Phasen gebunden ist. Diese Annahme wird durch die SDT-Analyse gestützt (Tabelle 3). Nach TAYLOR [9] beträgt der Wassergehalt der C-S-H-Phasen zwischen 20 und 40 M.-% je nach Zusammensetzung. Auf das Ausgangsmaterial bezogen, bedeutet dies einen C-S-H-Phasen-Anteil zwischen 16,8 und 33,5 M.-%.

Tab. 2: Phasenzusammensetzung des Altbetonbrechsandes berechnet nach dem Rietveld-Verfahren

Mühle	Phasenanteil [M.-%]					
	Quarz SiO_2	Orthoklas KAlSi_3O_8	Albit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Calcit CaCO_3	Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Amorph
Ausgangsmat.	51,9	7,5	3,7	6,4	-	30,5
Planetenmühle	53,6	9,2	4,0	6,7	-	26,5
Mörsermühle	51,1	7,7	4,0	6,0	-	31,2
Planetenm. 60 min Mahlung	55,1	7,9	3,4	6,2	-	27,4

Tab. 3: SDT-Analyse des Ausgangsmaterials

Temperaturbereich	Masseverlust [M.-%]	Prozess
bis ca. 120 °C	2,5	Abgabe von freiem Wasser
ca. 120 bis ca. 680 °C	6,3	Abgabe des in den C-S-H-Phasen gebundenen Wassers
ca. 680 bis ca. 850 °C	1,8	Decarbonatisierung des Calcits

Die Röntgenbeugungsanalysen zeigen weiterhin, dass die gemahlene Altbetonmehle einen röntgenamorphen Phasenanteil zwischen 26,5 und 31,2 M.-% besitzen. Es wird angenommen, dass dies dem C-S-H-Phasen-Anteil entspricht. Bemerkenswert ist hierbei, dass sich infolge der Hochenergiemahlung der Anteil an C-S-H-Phasen deutlich verringert. Die Vermutung liegt nahe, dass durch die hohen Beanspruchungen und damit einhergehenden lokalen Temperaturerhöhungen eine Entwässerung stattfand. Wie in Tabelle 2 zu sehen, beträgt der röntgenamorphe Anteil des 60 Minuten gemahlene Altbetonbrechsandes 27,4 M.-%, was diese Tendenz unterstützt.

Nach den Untersuchungen am reinen Mahlgut wurden Kompositzemente mit 5 und 20 M.-% Altbetonmehlanteil und analog mit Quarzsand hergestellt. Anschließend wurden die Hydratationswärmeverläufe über 48 Stunden mittels DCA bestimmt (10 g Kompositzement, w/z-Wert = 0,5).

Portlandzement + 5 M.-% Kompositanteil

Die Hydratationswärmeverläufe der mit 5 M.-% substituierten Kompositzemente sind in Abbildung 3 dargestellt. Es ist zu erkennen, der Unterschied der Hydratationswärmeverläufe zwischen dem mit Quarzmehl und Altbetonmehl versetzten Zementen gering sind. Die dormante Periode wird um etwa 0,5 Stunden verkürzt, d.h. die Hauptreaktion des Portlandzements beginnt früher. Dadurch wird das Reaktionsmaximum schneller erreicht. Dieser Effekt wird durch die Bereitstellung von Reaktionsoberflächen, auf denen die Produkte der Portlandzementhydratation (C-S-H-Phasen und Portlandit) aufwachsen können ohne zuvor selbst Wachstumskeime bilden zu müssen, verursacht. Die Gesamtwärmen des Referenz- und der Kompositzemente nach 48 Stunden unterschieden sich kaum voneinander.

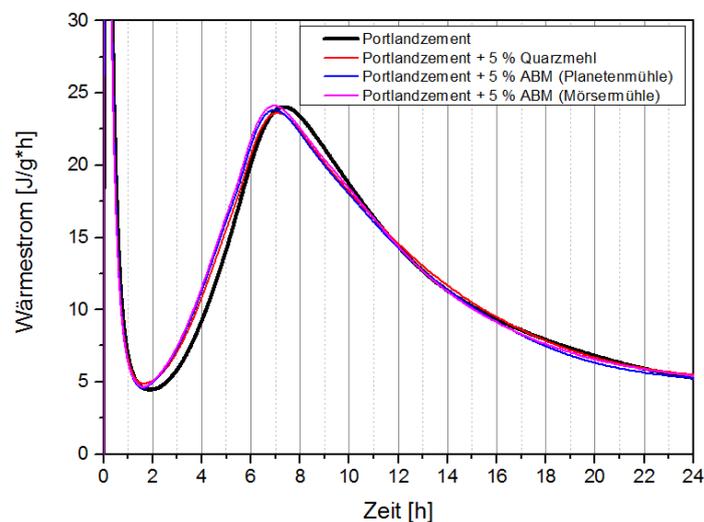


Abb. 3: Hydratationswärmeverläufe mit 5 M.-% Kompositmaterial

Portlandzement + 20 M.-% Altbetonmehl

Bei der Hydratation mit 20 M.-% Kompositmaterial zeichnen sich signifikante Unterschiede ab. Grundsätzlich wird durch den Austausch von Portlandzement die Gesamtwärme verringert (Verdünnungseffekt). Jedoch ist eine deutliche Verschiebung der Reaktionsmaxima zu erkennen. Der Reaktionshöhepunkt wird durch die Zugabe der Kompositmaterialien um zirka 0,5 Stunden vorgezogen. Bei dem mit HEM-Altbetonmehl versetzten Portlandzement ist das Maximum sogar um zirka eine Stunde vorverlegt und die dormante Periode um 0,5 Stunden verkürzt worden. Dabei wird auch das lokale Minimum der Reaktion leicht erhöht.

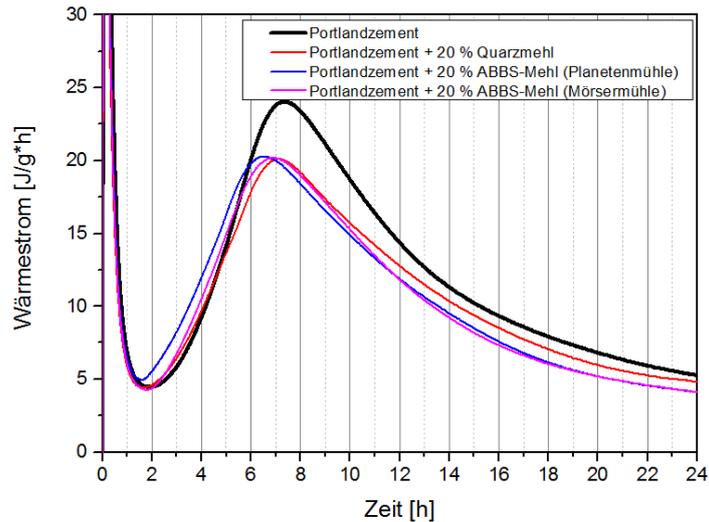


Abb. 4: Hydratationswärmeverläufe mit 20 M.-% Kompositmaterial

Druckfestigkeiten

Neben den Hydratationswärmern wurden auch die Druckfestigkeiten der mit 20 M.-% versetzten Kompositzemente untersucht. Dabei wurde nach 8, 12, 24 und 48 Stunden geprüft. Die festgestellten Druckfestigkeiten sind in Abbildung 5 dargestellt. Wie zu erkennen ist, besitzt der Kompositzement mit Altbetonmehl aus der Hochenergiemahlung im Schnitt etwas mehr Druckfestigkeit. Der mit Quarzmehl versehene Zement hat die geringsten Festigkeiten. Hierbei ist festzustellen, dass Druckfestigkeiten von mehreren Faktoren, unter anderem der Granulometrie des Korngerüstes abhängig sind. Deshalb ist die Schlussfolgerung auf die Reaktivität des hochenergetisch behandelten Materials nicht eindeutig gegeben.

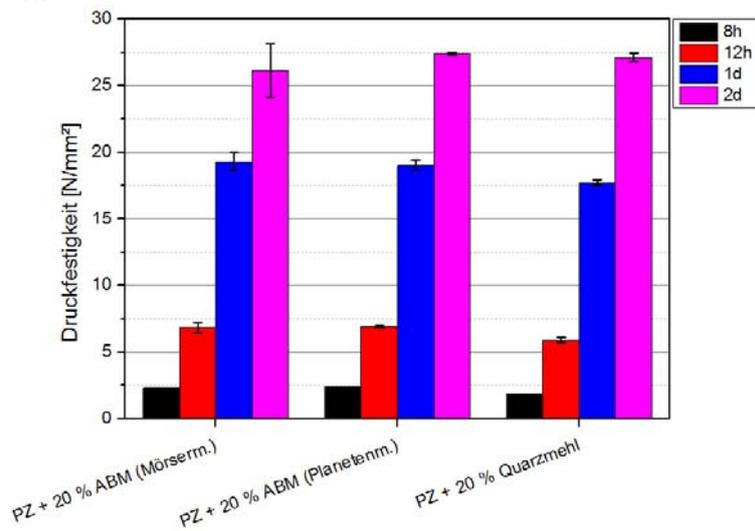


Abb. 5: Druckfestigkeiten nach 8, 12, 24 und 48 Stunden

4.3 Weitere Versuche

Erhöhung des Altbetonmehlanteils auf 35 M.-%

Wie in [10] beschrieben, gibt es einen Optimalwert zwischen Verdünnungseffekt des (wenig reaktiven) Altbetonmehls und seiner Wirkung als Keimbildner. Zu diesem Zweck wurde die Zugabemenge des Planetenmühlen-Mehls auf 35 M.-% erhöht und die Hydratationswärme gemessen (Abbildung 6).

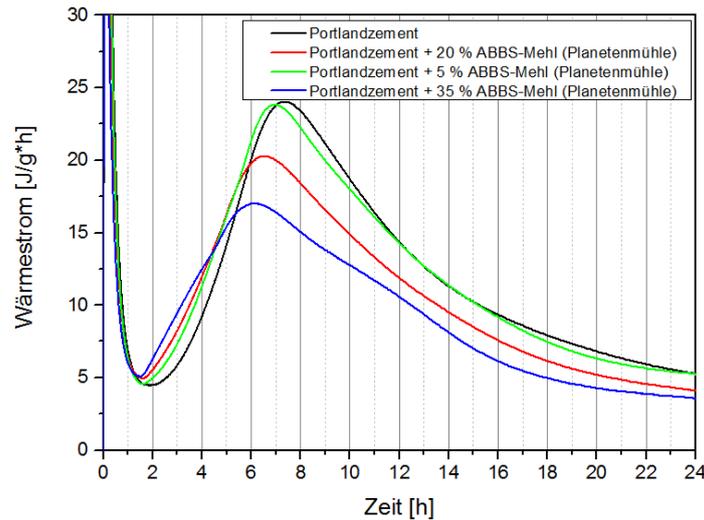


Abb. 6: Hydratationswärmeverläufe in Abhängigkeit zur Substitutionsmenge

Die dormante sowie die nachfolgende Accelerationsperiode wurden verkürzt bzw. beschleunigt. Die Gesamtwärme verringerte sich. In Tabelle 4 sind die Gesamtwärmen nach 12, 24 und 48 Stunden bei 0, 5, 20 und 35 M.-% Substitutionsrate sowie das jeweilige Verhältnis der Gesamtwärme des Referenzzementes zur Gesamtwärme des Kompositzements dargestellt.

Tab. 4: Hydratationswärmeverläufe in Abhängigkeit zur Substitutionsmenge

Substitutionsrate [%]	Gesamtwärme nach			Verhältnis Gesamtwärme Referenzzement zu Kompositzement nach		
	12 h	24 h	48 h	12 h	24 h	48 h
0	195,8	297,8	374,6	100%	100%	100%
5	197,3	296,4	379,6	101%	100%	101%
20	177,3	258,9	330,3	91%	87%	88%
35	155,9	224,3	296	80%	75%	79%

Anhand dieser Daten lässt sich eine „Effizienz“ errechnen, die das Gesamtwärmeverhältnis zur jeweiligen Substitutionsrate ins Verhältnis setzt:

$$E = \frac{\text{Verhältnis Gesamtwärme Referenzzement zu Kompositzement}}{100 - \text{Substitutionsrate}}$$

Die daraus errechneten Effizienzen sind in Tabelle 5 angegeben. Bemerkenswert ist hierbei die Steigerung der Effizienz mit steigender Substitutionsrate. D.h. der Verdünnungseffekt wird vom Keimbildner- und anderen Aktivierungseffekten mehr als nur ausgeglichen.

Tab. 5: Effizienzen der Altbeton-Kompositzemente

Substitutionsrate [%]	Effizienz nach		
	12 h	24 h	48 h
0	1,00	1,00	1,00
5	1,06	1,05	1,07
20	1,13	1,09	1,10
35	1,22	1,16	1,22

Erhöhung der Mahldauer bei der Hochenergiemahlung

In der hier durchgeführten Hochenergiemahlung betrug die Mahldauer lediglich 10 Minuten. Es wurde weiterhin geprüft, ob die Erhöhung der Mahldauer die Materialeigenschaften positiv beeinflusst. Die ohne Mahlhilfe zu realisierende höchste Mahldauer beträgt 60 Minuten. Danach klebt das Altbetonmehl an Gattierung und Mahlbecher an und verhindert somit den Mahlfortschritt. Es traten im Gegensatz zu dem 10 Minuten gemahlen Material nur leichte Oberflächenerhöhungen auf (Tabelle 6).

Tab. 6: Vergleich 10 Minuten Mahldauer mit 6-facher Mahldauer

Mahldauer [min]	Spezifische Oberfläche nach Blaine [cm ² /g]	Spezifische Oberfläche nach BET [m ² /g]	Lageparameter RRSB-Verteilung [µm]
10	6.750	7,434	30,7
60	8.880	8,074	24,6

Der damit hergestellte Mischzement (20 M.-% Substitutionsgrad) wies nur leichte Vorteile bezogen auf die Hydratationswärmeentwicklung auf (Abbildung 7).

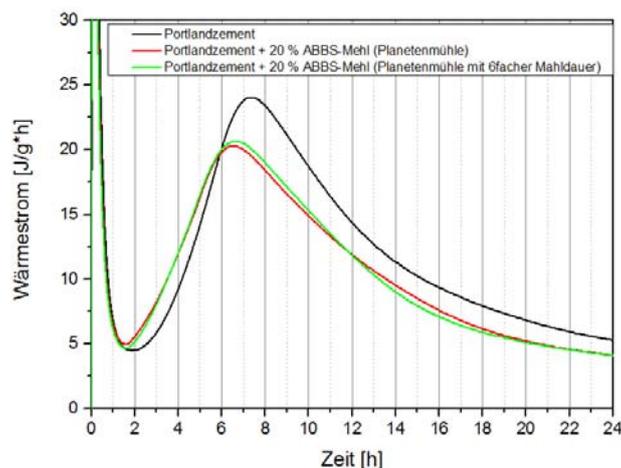


Abb. 7: Wärmeentwicklung Mahldauer Kompositzement (60 minütige Mahlung)

5. Zusammenfassung

In der hier vorgestellten Arbeit sollten Potentiale der Verwertung von Altbetonbrechsand durch Hochenergiemahlung erörtert werden. Als Hauptuntersuchungsmethode dienten Röntgenbeugungsuntersuchungen (XRD), wärmekalorimetrische Analysen (DCA und SDT) sowie Druckfestigkeitsuntersuchungen. Die Mahlungen fanden in der Planetenkugelmühle und Mörsermühle, als schonende Vergleichsmahlung, statt. Das zu untersuchende Material war ein realer Altbetonbrechsand unbekanntes Ursprungs. Es wurden sowohl die reinen Recyclingmaterialien als auch die damit hergestellten Kompositzemente untersucht. Folgende Schlussfolgerungen können getroffen werden:

1. Mit steigender Mahlbeanspruchung des Altbetonbrechsandes treten strukturelle Änderungen auf, erkennbar am sich verringerndem röntgenamorphen Anteil.
2. Bei geringen Substitutionsmengen (hier 5,0 M.-%) wirken sowohl Quarz als auch unterschiedlich aufbereiteter Altbetonbrechsand gleichermaßen gering auf die Wärmefreisetzung während der Zementhydratation.
3. Bei einer Erhöhung der Substitutionsrate auf 20,0 M.-% weist der hochenergetisch aufbereitete Betonbrechsand deutliche Vorteile gegenüber dem schonend aufbereiteten Material bezüglich der Wärmeentwicklung bei der Hydratation auf.
4. Die Effizienz des Altbetonmehls steigt mit zunehmendem Substitutionsgrades, in diesem Bericht bis 35 M.-%, an.
5. Die Steigerung der Mahldauer auf das 6-fache zeigt keine signifikante Verbesserung der Produkteigenschaften, jedoch strukturelle Änderungen.
6. Die höchsten Frühfestigkeiten konnten für den mit Hochenergie-Material versetzten Zement festgestellt werden, wobei die Unterschiede nach 48 Stunden mit 0,5 N/mm² sehr gering sind.

Grundlegend kann festgehalten werden, dass die Verwertung von mechanisch aktiviertem Altbetonbrechsand als alternatives Kompositmaterial ein hohes Potential aufweist. Es sind weitere Untersuchungen, vor allem im Bereich der Beton-Performance nötig um dieses Recyclingmaterial dauerhaft im Baustoffkreislauf zu etablieren.

6. Ausblick

Weiterführende Untersuchungen zu diesem Thema sind:

- Detailliertere Betrachtung des scheinbaren Entwässerungsvorgangs der C-S-H-Phasen,
- Weitere Erhöhung der Substitutionsrate und damit verbundene Änderungen der Effizienz und Druckfestigkeit,
- Findung der optimalen Mahldauer (Verhältnis Energieeintrag - Mahlfortschritt),

- Betrachtung der Druckfestigkeitsentwicklung bis 90 Tage,
- Untersuchungen bezüglich Beton-Performance (Porosität, Dauerhaftigkeit, usw.),
- Anwendung des „Effizienzenmodells“ auf weitere Kennwerte,
- Erörtern von potentiellen Anwendungsgebieten sowie
- Ökobilanzielle Energiebetrachtungen.

Literatur

- [1] DAfStb-Richtlinie ; Beton nach DIN EN 206-1 und DIN 1045-2 mit rezyklierten Gesteinskörnungen nach DIN EN 12620: Teil 1: Anforderungen an den Beton für die Bemessung nach DIN EN 1992-1-1. 2010. Berlin : Beuth, 2010
- [2] Möbius, Anke: Neue Perspektiven zur Verwertung von Recycling-Betonsand: Produktideen und erste Ergebnisse. 1999
- [3] Splittgerber, Frank: Identifizierung der Zementart in Zementsteinen und die Übertragbarkeit auf Mörtel und Betone. Weimar, Bauhaus-Universität, Diss., 2012
- [4] Wolter, Albrecht ; Palm, Sebastian: Aktuelle Entwicklung von Multi-kompositzementen und ihren Hauptbestandteilen. In: Ibausil Tagungsband 2012 Bd. 1. 2012
- [5] Müller, Christoph ; Dora, Bernd: Verwertung von Brechsand aus Bau schutt. Berlin : Beuth, 2000
- [6] Schnell, Alexander ; Müller, Anette: Verwertungsmöglichkeiten für die Sandfraktion von Recyclingbaustoffen aus Beton. 2001
- [7] Kipp, S. ; Sepelak, V. ; Becker, K. D.: Chemie mit dem Hammer: Mechanochemie. Braunschweig, 2005
- [8] Balaz, Peter: Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering. Berlin Heidelberg : Springer, 2008
- [9] Taylor, H. F. W.: Cement Chemistry. London, San Diego. Academic Press, 1990
- [10] Lawrence, Philippe; Cyr, Martin; Ringot, Erick: Mineral admixtures in mortars. Cement and Concrete Research, 2003 (12)