

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

CO₂-Einbindung in Betonrezyklaten

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. Durch die zunehmende Freisetzung von Treibhausgasen in die Atmosphäre, bringt die Menschheit seit Beginn der Industrialisierung die Energiebilanz der Erde aus dem Gleichgewicht [1]. In den letzten zwei Jahrzehnten sind sowohl die globale Mitteltemperatur als auch der Gehalt an Kohlendioxid in der Atmosphäre auf Werte angestiegen, die deutlich über denen in den vergangenen 1200 Jahren liegen. Vor allem durch die anthropogenen Emissionen wird sich der Kohlendioxidgehalt der Atmosphäre bis Mitte des Jahrhunderts verdoppeln und bis 2100 verdreifachen [2]. 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. Zum jetzigen Zeitpunkt werden jährlich 9 Gigatonnen Kohlendioxid in die Atmosphäre gepumpt. Diese Menge kann auf 25 Gigatonnen pro Jahr ansteigen, berücksichtigt man das weitere Bevölkerungswachstum und die zunehmende Industrialisierung der Entwicklungsländer.

Sollte die Menschheit keine neuen Kohlenstoffspeicher anlegen und auch künftig im bisherigen Umfang fossile Energieträger verbrennen, sagen Computermodelle eine Erwärmung um etwa acht Grad Celsius bis zum Jahr 2400 voraus [3].

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. Beton ist zu einem der meistverwendeten Baustoffe unserer Zeit geworden. Jährlich werden nach Schätzungen des Bundesverbandes der Deutschen Transportbetonindustrie ca. 11 Mrd. m³ Beton weltweit produziert und verarbeitet.

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 [4], angestrebt werden. Das Recycling von Betonschutt, mit dem Ergebnis einer primärstoffvergleichbaren Qualität, ist deshalb aus umweltpolitischer und wirtschaftlicher Sicht dringend erforderlich. Die Herstellung von mineralischen Baustoffen in Deutschland erfolgt größtenteils

aus natürlichen Rohstoffen. Im Sinne des Ressourcenschutzes ist es jedoch empfehlenswert die natürliche Gesteinskörnung durch primärstoffvergleichbares recycling Material zu substituieren.

Die in Deutschland anfallenden mineralischen Bauabfälle belaufen sich laut dem Monitoringbericht 2010 auf jährlich 186,5 Mio. t. Den zweitgrößten Anteil mit 53,1 Mio. t nimmt dabei der Bauschutt ein. Der anfallende Bauschutt wurde 2010 zu 78,4 % recycelt [5]. Das recycelte Material lässt sich im Wesentlichen in die Stoffgruppe Betonbruch einordnen. Der recycelte Betonbruch wird heute nur zu einem sehr geringen Teil wieder als Gesteinskörnung zur Betonherstellung eingesetzt. Der Anteil liegt bei ca. 1 % [6]. Das restliche Material wird im Tiefbau eingesetzt und es erfolgt somit ein Downcycling, da es zu einer Abwertung des Rohstoffes kommt. Dadurch kommt es zu keinem geschlossenen Baustoffkreislauf.

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. Das eindringende Kohlendioxid führt in der Zementsteinmatrix zu einer Umwandlung der gelösten Alkalien in Karbonate [7]. 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 Kornrohichte und die Wasseraufnahme von ausschlaggebender Bedeutung. Die Rohdichte 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 gegenüber natürlichen Gesteinskörnungen geringere Rohdichte wird in erster Linie durch den Kapillarporenanteil des Zementsteins verursacht, der an den groben Gesteinskörnungen des Rezyklats anhaftet. Bei einer vollständigen Hydratation entstehen pro Gramm Zement ungefähr 0,06 cm³ Kapillarporen [8]. Aufgrund der destruktiven Wirkung des zusätzlichen Kapillarporenraums ist 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. 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. Dies wirkt sich auf die Dauerhaftigkeit bei fast jeder Exposition negativ aus. Insbesondere bezüglich der wichtigsten Dauerhaftigkeitskriterien Frost-, Frost-Tausalz-, Chlorid- und Karbonatisierungswiderstand ist mit einer Verschlechterung zu rechnen. 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

Die CO₂-Bindung in Betonrezyklaten ist ein Prozess, bei dem CO₂ 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 eine Konzentrationsdifferenz kommt es im Beton zu einem CO₂-Transport der als Diffusionsvorgang betrachtet werden kann [5]. Die freie Diffusion des Kohlendioxides und die Menge an alkalischer Substanz sind maßgebend für den Karbonatisierungsfortschritt [9]. Aufgrund der 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 weiter ablaufen kann. Die CaCO₃-Kristalle in den Poren wachsen permanent weiter und bewirken eine Gefügeverdichtung. Die Karbonatisierung des Calciumhydroxids im Portlandzementstein ist insgesamt mit einer Volumenvergrößerung von ca. 11 Vol. % verbunden [10]. 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 [11].

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 unter Normalatmosphäre (CO₂-Konzentration der Luft: 0,039 Vol.-% [12]) jedoch sehr langsam und zieht sich über Jahre oder Jahrzehnte hin. Die Herausforderung bei der Karbonatisierung von gebrochenem Altbetonen besteht somit darin, die Karbonatisierungsreaktion

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 Gasmischungsbeaufschlagt, das den Probenraum 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. Bei Versuchstemperaturen die über 50°C liegen, wird das Gasmischungs vor dem Eintritt in den Rohrreaktor mittels einer Gaswaschflasche mit Wasser angereichert. Nachdem das Gasmischungs den Probenraum verlassen hat, können aufgrund der CO_2 -Reduzierung im austretenden Gasmischungs erste Aussagen über die Karbonatisierung des Probematerials getroffen werden.

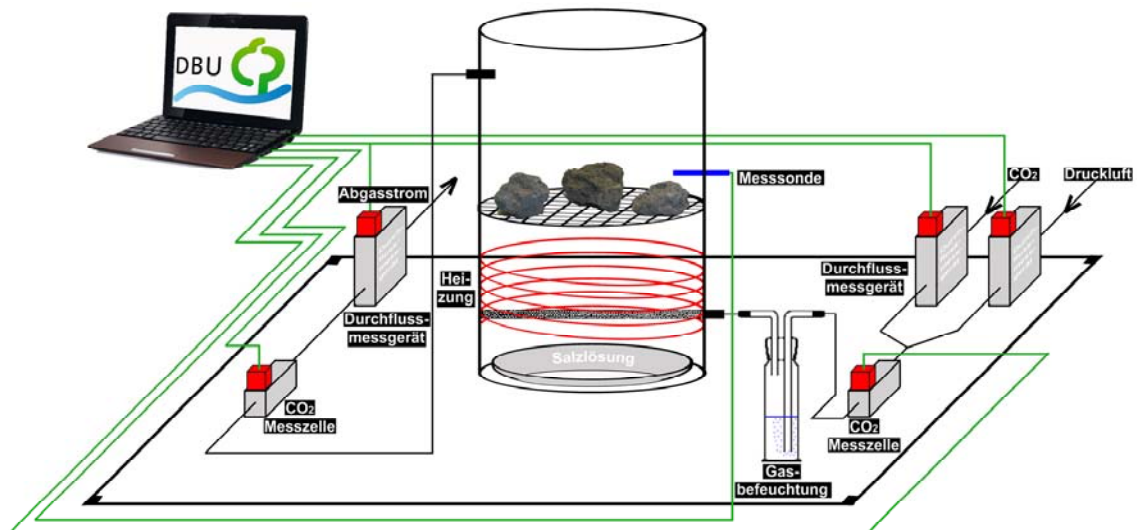


Abb. 1: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung

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 CO₂-Konzentration. Die Ergebnisse geben Aufschluss über die Karbonatisierungstiefe und die relative Massezunahme in Abhängigkeit von dem w/z-Wert der Zementsteinprismen. Erkennbar ist eine mit zunehmendem w/z-Wert größer werdende Massezunahme über den Behandlungszeitraum. Die relative Massezunahme gibt Auskunft über den Karbonatisierungsgrad. Da die Massezunahme hier gleichbedeutend mit einer CO₂-Bindung ist, kann davon ausgegangen werden, dass erwartungsgemäß Zementsteine mit höherem w/z-Werten aufgrund ihrer ausgeprägten Kapillarporosität größere Mengen an Calciumcarbonat bilden. Vereinfachend kann bei Zementpasten von einer Massezunahme von 30 % bei vollständiger Karbonatisierung ausgegangen werden.

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.-% CO₂ bei unterschiedlichen Bewitterungszeiten durchgeführt.

Die Ergebnisse zeigen 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 CO₂-Aufnahme mit CaCO₃-Bildung stattgefunden haben muss (Reindichte $\rho_{ZS} = 2,28 \text{ g/cm}^3$; Reindichte $\rho_{CaCO_3} = 2,73 \text{ g/cm}^3$). Im Anschluss an die Bewitterung konnte mittels Thermogravimetrie (Abb. 2) die Abnahme des Calciumhydroxidgehalts und die Zunahme des Calciumcarbonatgehalts quantifiziert werden.

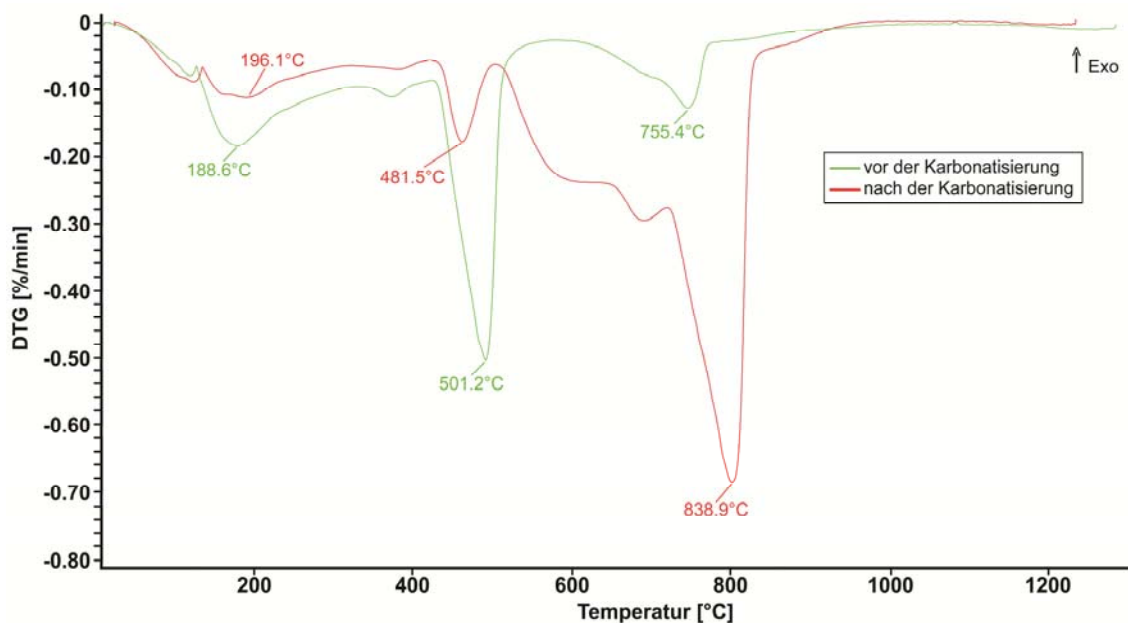


Abb. 2: Thermogravimetrie vor und nach der Karbonatisierung

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.

Mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie wurden die Porositäten vor und nach der gezielten Karbonatisierung bestimmt. Die Werte zeigen eindeutig, dass es durch die Karbonatisierung zu einer Abnahme der Porosität kommt. 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.

Gezielte Karbonatisierung von Betonzyklaten

Im Anschluss an die Versuchsreihen mit reinem Zementstein folgten Versuche an Betonzyklaten, welche aus Modellbetonen hergestellt wurden. Die Untersuchungen erfolgten an Proben mit einer Korngröße von 4/8 mm. Die Versuche wurden bei 20 Vol.-% CO₂ bei unterschiedlichen Bewitterungszeiten und differierenden Temperaturen durchgeführt. Die Abbildung 3 zeigt die Veränderung der Wasseraufnahme vor und nach dem Aufenthalt im Reaktor. Es ist eine Abnahme der Wasseraufnahme bis zu einer Bewitterungstemperatur von ca. 100°C zu erkennen, danach steigt die Wasseraufnahme bis zu einer Temperatur von 200°C bei allen Proben wieder an. Lediglich bei den Rezyklaten, die mit einem CEM III hergestellt wurden und sich 3h im Reaktor befanden, ist ein leichter Anstieg im unteren Temperaturbereich zu verzeichnen.

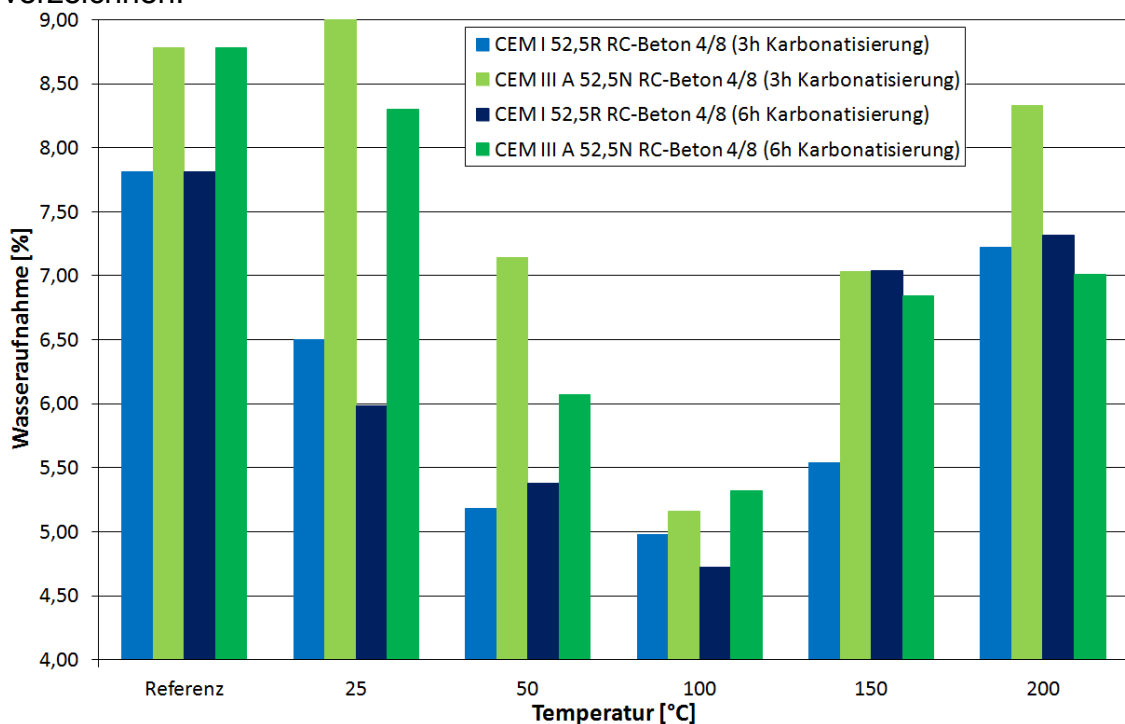


Abb. 3: Wasseraufnahme vor und nach der Karbonatisierung

Erfolgt die gezielte Karbonatisierung bei Raumtemperatur kann es zu einer Abnahme der Rohdichte gegenüber der Ausgangsprobe kommen, sofern der Feuchtigkeitsgehalt des Probematerials die Karbonatisierung behindert. Sobald jedoch die Karbonatisierung in einem Temperaturbereich zwischen 50 und 100°C abläuft, ist ein deutlicher Anstieg der Rohdichte zu erkennen. Dabei ist die Position des Maximums von der Bewitterungszeit abhängig. Bei einer Behandlungsdauer von 3h stellt sich eine maximale Rohdichte bei ca. 50°C ein, wie aus der Abbildung 4 zu entnehmen ist. Durch Zunahme der Aufenthaltszeit im Reaktor kommt es zu einer Vergrößerung des Temperaturbereiches, bei dem ein Anstieg der Rohdichte zu verzeichnen ist. Die Rezyklate welche mit einem CEM III Zement hergestellt wurden, zeigen bei 50 und 150°C einen maximalen Anstieg der Rohdichte.

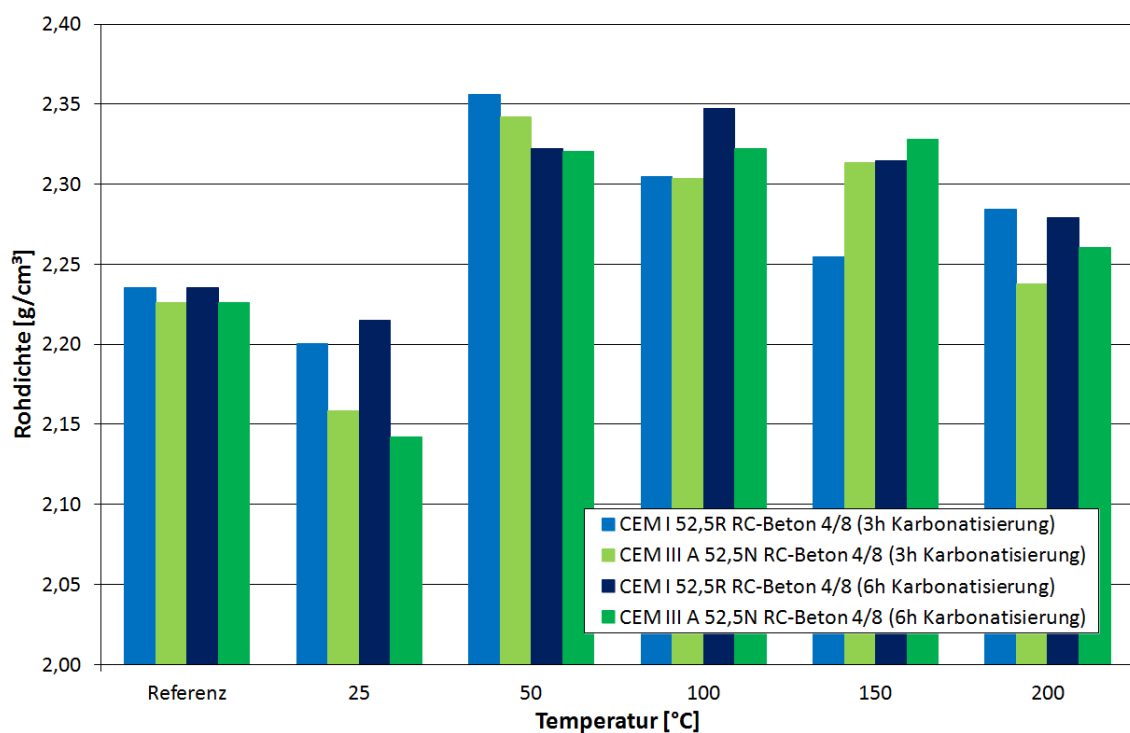


Abb. 4: Rohdichte vor und nach der Karbonatisierung

Die unterschiedlichen Porositäten vor und nach der Karbonatisierung sind in Abbildung 5 dargestellt. Anhand des Diagramms ist ersichtlich, dass es zu einer maximalen Verringerung der Porosität kommt, wenn die Bewitterung zwischen 50 und 100°C erfolgt.

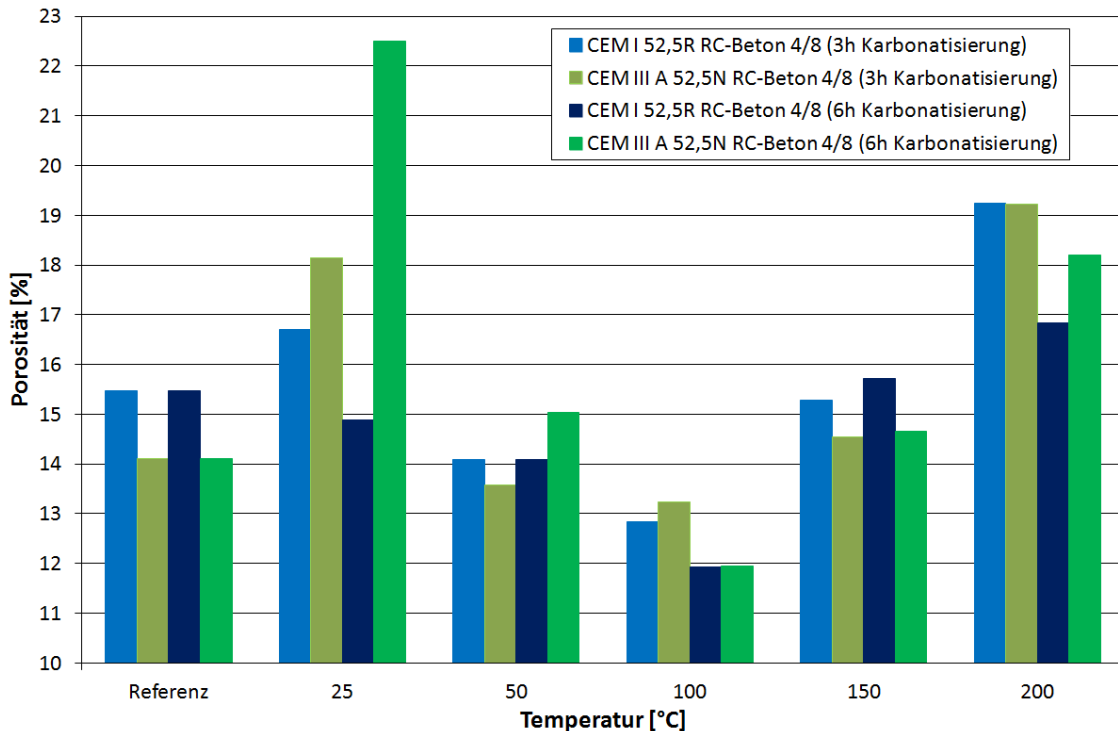


Abb. 5: Porosität vor und nach der Karbonatisierung

In den Abbildungen 3 bis 5 ist ein Teil der Ergebnisse der Versuchsreihe mit einer CO₂-Konzentration von 20 Vol.-% dargestellt. Die CO₂-Konzentration von 20 Vol.-% wurde deshalb gewählt, da diese CO₂-Konzentration mit einem realen Abgasstrom eines Zementwerkes vergleichbar ist. Die Ergebnisse aus den Abbildungen 3 bis 5 machen deutlich, dass die gezielte Karbonatisierung bei Temperaturen zwischen 50 und 100°C ablaufen sollte, damit es zu einer Verringerung der Porosität und damit zu einer Verringerung der Wasseraufnahme kommt. Gleichzeitig steigt die Rohdichte in diesem Temperaturbereich auf ein Maximum an.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass eine Gefügeverdichtung in reinem Zementstein sowie in Betonrezyklaten mittels einer gezielten Karbonatisierung in einem Laborreaktor möglich ist. Es kommt zu einer Bindung von CO₂ und einer Verbesserung der Materialeigenschaften. Die bei den Versuchen eingestellte CO₂-Konzentration von 20 Vol.-% ist mit realen Konzentrationen in Kraftwerksabgasen vergleichbar. Im nächsten Schritt sollen mit den Rezyklaten, welche die CO₂-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] J.Heintzenberg, J.Lupp, *Wolken im Treibhaus*, Spektrum der Wissenschaft 4/12, Seite 54-61, 2012
- [2] J.P.Sachs, C.L.Myhrvold, *Tropisches Regenband auf Nordkurs*, Spektrum der Wissenschaft 4/12, Seite 6-12, 2012
- [3] L.R.Kump, *Was lehrt uns die letzte Erderwärmung?*, Spektrum der Wissenschaft 4/12, Seite 49-53, 2012
- [4] Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz - KrW-/AbfG)
- [5] Mineralische Bauabfälle 2010, Bundesverband Baustoffe – Steine und Erden e.V. (Berlin 2013)
- [6] Mineralische Bauabfälle 2008, Bundesverband Baustoffe – Steine und Erden e.V. (Berlin 2011)
- [7] J.Kropp, *Karbonatisierung und Transportvorgänge in Zementstein*, Universität Karlsruhe, 1983
- [8] F.PH.Jacobs, *Permeabilität und Porengefüge zementgebundener Werkstoffe*, Building Materials Reports No.:7, 1994
- [9] J.Kropp, *Feuchtigkeitsgehalt und Karbonatisieren*, WTA-Schriftenreihe Heft 3, 1992
- [10] J.Stark, B.Wicht, *Dauerhaftigkeit von Beton*, Bauhaus-Universität Weimar, 2001
- [11] T.A.Bier, *Karbonatisierung und Realkalisierung von Zementstein und Beton*, Karlsruhe, 1988

[12] M.J.Hardt, C.Safina, *Ozeane in Gefahr*, Spektrum der Wissenschaft 4/12,
Seite 40-47, 2012

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. habil. Anette Müller
Bauhaus-Universität Weimar
Fakultät Bauingenieurwesen
Coudraystraße 7
99423 Weimar
E-Mail: anette-m.mueller@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