Professur Aufbereitung von Baustoffen und Wiederverwertung Bauhaus-Universität Weimar

Gezielte Karbonatisierung rezyklierter Gesteinszuschläge zur simultanen Nutzung von Betonbruch und Verbesserung der Materialeigenschaften als Beitrag zur CO₂-Minderung

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt, gefördert unter dem Az: 23689 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dipl.-Ing. Marko Seidemann & Prof. Dr.-Ing. habil. Anette Müller

Weimar, den 31. Dezember 2010

Projektkennblatt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt				DBU		
Az	23689	Referat 23	Fördersumme	123.2	240,00 €	
Antragstitel Gezielte Karbonatisierung rezyklierter Gesteinszuschläge zur s multanen Nutzung von Betonbruch und Verbesserung der Materia eigenschaften als Beitrag zur CO2-Minderung				schläge zur si- ng der Material-		
Stichworte		Abfall, Recycling				
La	aufzeit	Projektbeginn Projektende		Projektphase(n)		
24	Monate	01.07.2008 30.06.20			1.	
Zwisch	enberichte					
Bewillig fänger	jungsemp-	Bauhaus-Universität Wo	eimar	Tel.	03643-584606	
-		Fakultät Bauingenieurwesen		Fax	0 <u>3643-584631</u>	
		Aufbereitung und Wiederverwertung von Baustoffen		Projektleitung		
		Coudraystr. 7, Zimmer 110		Frau Prof. DrIng. habil.		
				Anette Müller		
		99423 Weimar		Bearbeiter		
Kooper	ations	folgon in dor 2. Droig	ktabaaa	DiplIng. Marko S	eidemann	
partner	ations-		RIPHASE			
			_			

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Ziel des beantragten Forschungsprojektes ist es, die Karbonatisierung von rezyklierten Zuschlägen aus Altbeton zu nutzen, um die Qualität dieser Zuschläge zu verbessern und gleichzeitig einen Beitrag zur CO2-Minderung zu leisten. Durch die Bilanzierung des Prozesses soll die erreichbare CO2-Reduzierung pro t Beton nach verschiedenen Ansätzen abgeschätzt werden. Zur Überprüfung soll die Kinetik der Karbonatisierung von Altbetonkörnungen im gesamten thermodynamisch in Frage kommenden Bereich untersucht werden. Darauf aufbauend soll die technische Umsetzung dieses Prozesses konzipiert und punktuell getestet werden. Parallel ist zu untersuchen, welche Auswirkungen die Karbonatisierung auf die Eigenschaften des rezyklierten Altbetons hat.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

In den Forschungsarbeiten sollen die Potentiale der CO2-Minderung zunächst abgeschätzt werden und durch Untersuchungen zur Kinetik der Karbonatisierung von Altbeton untermauert werden (Projektphase 1). Darauf aufbauend ist eine Technologie zu entwerfen, welche die technische Nutzung der Effekte erlaubt (Projektphase 2).

Folgende Arbeitspakete sind in Phase 1 geplant:

Arbeitspaket 1: Abschätzung des Potentials der CO2-Reduzierung durch die Karbonatisierung von rezyklierten Zuschlägen

Die Menge an CO2, welche gebunden werden kann, ist nach verschiedenen Szenarien zu berechnen.

Arbeitspaket 2: Entwicklung einer Versuchsapparatur für die kinetischen Untersuchungen Es ist eine Versuchsapparatur zu entwerfen und zu bauen, die die Untersuchung der Karbonatisierung unter konstanten äußeren Bedingungen erlaubt. Denkbar ist ein Durchströmungsreaktor. In der Apparatur muss eine Variation der Parameter Materialkorngröße, Materialfeuchte, Temperatur und Zusammensetzung des Reaktionsgases möglich sein. Die Zusammensetzung des ggf. im Kreislauf geführten Reaktionsgases nach Verlassen des Reaktors muss gemessen werden können.

Arbeitspaket 3: Karbonatisierungsverlauf von Zementpasten und Modellbetonen Der Verlauf der Karbonatisierung ist an Modellbetonen mit definierter Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Korngröße, der Zusammensetzung, der Feuchte etc. zu untersuchen. Als äußere Einflussgrößen sind der CO2-Partialdruck und die Temperatur des Reaktionsgases zu variieren. Aus den experimentellen Ergebnissen ist die Karbonatisierungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von den Parametern der Modellbetone, der Korngröße und den äußeren Bedingungen abzuleiten. Der Reaktionsmechanismus soll ermittelt werden, um die Haupteinflussgrößen zur gezielten Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit zu er kennen.

Arbeitspaket 4: Nachweis der Qualitätsverbesserungen der Zuschläge

Es soll überprüft werden, ob die erwarteten Veränderungen der physikalischen Eigenschaften der Zuschläge wie Porosität und Porengrößenverteilung, Rohdichte, Kornfestigkeit etc. eingetreten sind. Eine Gegenüberstellung mit den entsprechenden Eigenschaften der Ausgangsbetone ist vorzunehmen.

Arbeitspaket 5: Karbonatisierungsverlauf von realen Betonen

Die in den Arbeitspaketen 2 und 3 gewonnenen Erkenntnisse sind an realen Betonen zu überprüfen. Als Ergebnis sollen Aussagen zu den Reaktionsbedingungen stehen, bei welchen die CO2-Einbindung erfolgen muss, um ein optimales Ergebnis sowohl in Bezug auf die CO2-Reduktion als auch in Bezug auf die Eigenschaften der Zuschläge zu erzielen. *Arbeitspaket 6: Bilanzierung der CO2-Aufnahme durch die Zementpasten, Modellbetone und realen Betone*

Der Vorgang der Karbonatisierung ist zu bilanzieren. Der CO2-Verbrauch ist den Phasenneubildungen in den Modellbetonen gegenüberzustellen. Anhand der Bilanzierung ist das CO2-Reduzierungspotential durch Rezyklate abzuschätzen.

Am Ende der Arbeitspakete 1 bis 6 soll eine Zwischenbilanz gezogen werden, in der die Reaktionsbedingungen, unter welchen die gezielte Karbonatisierung abläuft, dargestellt und die technische Umsetzung entworfen wird. Basierend darauf wird in den folgenden Arbeitspaketen 7 bis 9 die technische Umsetzung erprobt und der ökologische und ökonomische Nutzen bewertet.

Ergebnisse und Diskussion

- Entwicklung, Aufbau und Betrieb einer Versuchsanlage
- Nachweis der beschleunigten Karbonatisierung
- Umwandlung von Portlandit in Calcit
- dauerhafte Bindung von CO2 in der Zementsteinmatrix
- Verminderung der Kapillarporosität infolge der wachsenden Kristallmatrix aus Calcit
- Abnahme der Gelporosität aufgrund der beginnenden Karbonatisierung der Hydratpha sen
- Anstieg der Dichte im Zuge der Verminderung der Porosität
- Verbesserung der Qualität des Zementsteins und damit der rezyklierten Gesteinszuschläge

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

- Posterpräsentation und Veröffentlichung im Tagungsband auf der 17. Internationalen Baustofftagung in Weimar (ibausil) am 23.-26. September 2009
- Flyerpräsentation auf dem Messegemeinschaftsstand der DBU am 27. 30. Oktober 2009 auf der Entsorga-Enteco`09 in Köln
- Veröffentlichung im Journal der Bauhaus-Universität Weimar "der bogen" 4/2009
- Veröffentlichung im Schülermagazin der technischen Studiengänge der Bauhaus-Uni versität Weimar "go.ing" 1/2010
- Posterpräsentation und Präsentation der Versuchsanlage am 03. Juni 2010 Ein Tag im Land der Ideen in Weimar
- Posterpräsentation am 20. August 26. September 2010 Ausstellung "zero emission"

im Haus am Horn in Weimar

- Vortrag und Veröffentlichung im Tagungsband auf der Fachtagung Recycling R`10 in Weimar (ibausil) am 22. und 23. September 2010
- Vortrag und Veröffentlichung im Tagungsband auf der Fachtagung Rohstoffeffizienz und Rohstoffinnovationen in Nürnberg am 10. und 11. Februar 2011

Fazit

- Versuchsergebnisse zeigen den Erfolg der gezielten Karbonatisierung
- Dauerhafte Bindung von CO₂ wurde erreicht.
- Verbesserung der Materialeigenschaften wurden nachgewiesen
- Weiterführende Ziele:
 - Optimierung des Versuchsablaufs
 - Weitere Beschleunigung der Karbonatisierung
 - Erweiterung der Versuchsanlage, damit die Temperatur variiert werden kann
 - Korrelation zwischen CO₂-Aufnahme und Temperatur untersuchen
 - Planen und Betreiben einer Anlage im Praxismaßstab

Deutsche Bundesstiftung Umwelt O An der Bornau 2 O 49090 Osnabrück O Tel 0541/9633-0 O Fax 0541/9633-190 O http://www.dbu.de

Inhaltsverzeichnis

Proje	ktkennblatt	2
Inhalt	sverzeichnis	5
Verze	eichnis von Bildern und Tabellen	6
Verze	eichnis von Begriffen und Definitionen	8
1	Zusammenfassung	9
2	Einleitung	11
3	Hauptteil	15
3.1	Abschätzung des Potentials der CO ₂ -Reduzierung durch die Karbonatisierung	15
3.1.1	Berechnung der theoretischen maximalen CO ₂ – Aufnahme des Portlandzementes durch die Karbonatisierung	16
3.1.2	Abschätzung der CO ₂ – Aufnahme von rezyklierten Zuschlägen aus Bauabfällen durch die Karbonatisierung	21
3.2	Entwicklung einer Versuchsapparatur für die kinetischen Untersuchungen	24
3.3	Karbonatisierungsverlauf von Zementpasten und Modellbetonen	29
3.3.1	Gezielte Karbonatisierung von Zementpasten	29
3.3.2	Gezielte Karbonatisierung von Modellbeton	37
3.4	Nachweis der Qualitätsverbesserungen der Zuschläge	40
3.5	Karbonatisierungsverlauf von realen Betonen	44
3.6	Bilanzierung der CO ₂ -Aufnahme durch die Zementpasten, Modellbetone und realen Betone	47
Fazit		49
Litera	aturverzeichnis	51
Quell	enverzeichnis	54
Anha	ng	55

Verzeichnis von Bildern und Tabellen

Bild 1: Gase die den Treibhauseffekt verursachen [Kle99]	11
Bild 2: Statistisch erfasste Mengen von Bau- und Abbruchabfällen 2006	23
Bild 3: Verwertungswege für Bau- und Abbruchabfällen 2006 nach Angaber des 6. Monitoring-Bericht der ARGE KWTB 2008	າ 23
Bild 4: Schematische Darstellung der Versuchsapparatur (Variante 1)	26
Bild 5: Schematische Darstellung der Versuchsapparatur (Variante 2)	26
Bild 6: Versuchsapparatur (Variante 2)	29
Bild 7: Durchführungsschema für die gezielte Karbonatisierung von ZS	30
Bild 8: Relative Massezunahme in Abhängigkeit von w/z-Wert und Zeit	31
Bild 9: Karbonatisierungsverlauf in Abhängigkeit von w/z-Wert und Zeit	31
Bild 10: Massezunahme in Abhängigkeit von Korngröße und CO2	
Konzentration	32
Bild 11: Massezunahme in Abhängigkeit von Zeit und CO ₂ Konzentration	33
Bild 12: Wassergehalt vor der Karbonatisierung	34
Bild 13: Massezunahme nach der Karbonatisierung	34
Bild 14: relative Massezunahme bei einer CO ₂ Konzentration von 40 %	35
Bild 15: relative Massezunahme bei einer CO ₂ Konzentration von 40 %	36
Bild 16: relative Massezunahme bei einer CO ₂ Konzentration von 40 %	37
Bild 17: Durchführungsschema für die gezielte Karbonatisierung von Modellbetonen	38
Bild 18: Zerkleinerung des Modellbetons	39
Bild 19: Relative Massezunahme in Abhängigkeit von Zeit und CO ₂	
Konzentration	39
Bild 20: Relative Massezunahme in Abhängigkeit von der Zeit	40
Bild 21: Reindichte in Abhängigkeit von Korngröße und CO ₂ Konzentration.	41
Bild 22: Reindichte in Abhängigkeit von Bewitterungszeit	41
Bild 23: Korrelation zwischen Reindichte und Massezunahme	42
Bild 24: Porenradienverteilung von ZS 2/4 vor und nach der Karbonatisierung	43
Bild 25: Veränderung der spezifischen Oberfläche durch die Karbonatisierung	44
Bild 26: Durchführungsschema für die gezielte Karbonatisierung von Betonbruch	45
Bild 27: Relative Massezunahme in Abhängigkeit von der CO ₂	
Konzentration	46
Bild 28. Rohdichte in Abhängigkeit von der CO ₂ Konzentration	46

Tabelle 1: Eigenschaften der Hauptklinkermineralien [SW98]16	
Tabelle 2: chemische Zusammensetzung von Portlandzementen	20
Tabelle 3: Auflistung der verwendeten Komponenten und Messgeräte:	28
Tabelle 4: Zusammensetzung des Modellbetons	38
Tabelle 5: Abhängigkeit der Porosität und der Dichte von der Bewitterungszeit	42
Tabelle 6: Veränderung der spezifischen Oberfläche durch die Karbonatisierung	43

Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

Formeln der Chemie/Zementchemie

C ₃ S	-	Tricalciumsilicat
C_2S	-	Dicalciumsilicat
C ₃ A	-	Tricalciumaluminat
C ₄ AF	-	Tetracalciumaluminatferrit
Ca(OH) ₂	-	Calciumhydroxid
CaO	-	Calciumoxid
CaCO₃	-	Calciumcarbonat
CO ₂	-	Kohlendioxid
H_2CO_3	-	Kohlensäure
SiO ₂	-	Siliziumdioxid
SO ₃	-	Schwefeltrioxid
MgO	-	Magnesiumoxid
Na ₂ O	-	Dinatriumoxid
K ₂ O	-	Dikaliumoxid

Analysemethoden

DTA	-	Differenzthermoanalyse
TG	-	Thermogravimetrie
BET	-	spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller
MIP	-	Quecksilberdruckporosimetrie

Symbole

w/z	-	Wasserzementwert
ΡZ	-	Portlandzement
ZS	-	Zementstein
k	-	karbonatisiert
nk	-	nicht karbonatisiert

1 Zusammenfassung

Die vorliegende wissenschaftliche Arbeit befasst sich mit der gezielten Karbonatisierung von rezyklierten Gesteinskörnungen. Das Ziel der Untersuchung bestand darin, in Betonbruch ein Maximum an CO₂ dauerhaft chemisch zu binden und gleichzeitig die Materialeigenschaften der Betonrezyklate so zu verbessern, dass diese primärstoffvergleichbare Qualitäten erreichen.

Durch die gezielte Karbonatisierung kommt es zu einer dauerhaften Isolation von CO₂ aus der Atmosphäre. Ein Beitrag zur Reduzierung des anthropogenen Treibhauseffekts wäre denkbar, da CO₂ der Atmosphäre auf Dauer entnommen wird. So könnte sich die Baustoffrecyclingindustrie an dem laufenden Prozess, dem Klimawandel entgegenzuwirken, entsprechend ihren Möglichkeiten beteiligen. Die Verbesserung der Materialeigenschaften und der damit mögliche hochwertige Einsatz von rezyklierten Produkten würden zu dem die Ressourcen schonen.

Bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt wurde das Potential der Karbonatisierung nicht genutzt. In Bauwerksbetonen wird versucht, die Karbonatisierungsreaktion zu unterbinden, da sie den passiven Korrosionsschutz der Bewehrung aufheben kann. Bei rezyklierten Gesteinszuschlägen spielt dieser Korrosionsschutz keine Rolle, weil bei der Betonherstellung aus Rezyklaten der Korrosionsschutz durch die erneute Zementzugabe gewährleistet wird. Deshalb wurde bisher nur untersucht, wie die Karbonatisierung aufgehalten werden kann. Mit der Fragestellung, wie die Karbonatisierung zu beschleunigen ist und ob damit die gewünschten Eigenschaftsverbesserungen zu erreichen sind, wird also völliges Neuland betreten.

Im Vorfeld der Versuche wurde eine Versuchsapparatur geplant und im Labormaßstab technisch umgesetzt. Die sich dann anschließenden Versuche befassten sich zu Beginn mit der Karbonatisierung von Zementstein. Nach umfangreichen jedoch noch nicht abgeschlossenen Versuchsreihen, erfolgte die Karbonatisierung von Modell- und Praxisbetonen. Bei allen Versuchen und den anschließenden Analysen der Proben konnte die beschleunigte Karbonatisierung nachgewiesen werden. Es wurde CO₂ chemisch in CaCO₃ eingebunden. Die in den Poren wachsende Kristallmatrix aus Calcit verminderte die Kapillarporosität. Gleichzeitig nahm die Gelporosität, die den strukturbestimmenden Hydratphasen des Zementsteins zugeordnet ist, ab. Die Porositätsabnahme bewirkte einen Anstieg der Dichte, der ebenfalls experimentell nachgewiesen werden konnte. Insgesamt wird die Qualität des Zementsteins und damit der rezyklierten Gesteinszuschläge verbessert.

Nach den bisherigen Versuchen werden Verweilzeiten der Rezyklate in der CO₂-Atmospäre von mehreren Stunden benötigt, um die gewünschten Effekte zu erreichen. In zukünftigen Versuchen sollte versucht werden, die Reaktion durch Wahl der Versuchsbedingungen weiter zu beschleunigen. Zwei Wege sollen beschritten werden:

- Gezielte Einstellung des Feuchthaushalts der Proben

- Karbonatisierung bei erhöhten Temperaturen

Für den ersten Weg ist der Versuchsablauf so zu verändern, dass während der gesamten Karbonatisierung ein ausreichendes Feuchteangebot zur Verfügung steht, ohne dass der Transport des CO₂ zur Reaktionszone behindert wird. Für den zweiten Weg ist die gegenwärtig genutzte Versuchsanlage so zu modifizieren, dass es möglich ist, die Temperatur zwischen 20°C und mehreren 100°C zu variieren. Die Versuche beginnen wie in der ersten Versuchsetappe mit Zementstein und werden dann an Modell- und Praxisbetonen fortgesetzt. In einem weiteren Schritt wird eine Versuchsanlage im praktischen Maßstab geplant, gebaut und betrieben. Als CO₂-Quelle soll dann ein in der Praxis anfallendes Rauchgas dienen.

Die Autoren danken der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) für die Unterstützung im Rahmen des Forschungsprojektes (AZ: 23689).

2 Einleitung

Wenn man die Erde als ein geschlossenes System betrachtet, bewegt sich die darin enthaltene Materie in sedimentären, gasförmigen oder flüssigen Zustand. Die dabei ablaufenden Stoffkreisläufe sind für die Lebensprozesse auf der Erde verantwortlich. Die Moleküle in den Kreisläufen werden durch chemische, physikalische und biochemische Prozesse verändert und in andere Formen eingebaut. In den Stoffkreisläufen unterscheidet man aktive Pools und Speicherpools.

Der Kohlenstoffzyklus ist dabei einer der lebensnotwendigsten Prozesse auf der Erde. Über Millionen von Jahren hat sich eine Verteilung eingestellt, die ein Leben auf der Erde ermöglicht. 99,8 % der gesamten globalen Kohlenstoffmenge befindet sich in Speicherpools unter der Erdoberfläche und nur 0,2 % durchlaufen den aktiven Kohlenstoffkreislauf. Durch die stetig wachsende Nutzung der Kohlenstoffträger aus den Speicherpools, kommt es zu einer Veränderung der Stoffkonzentration im aktiven Kohlenstoffkreislauf, was direkten Einfluss auf die zukünftigen Lebensbedingungen auf der Erde hat.

Die kurzwellige Sonnenstrahlung erreicht unsere Erdoberfläche weitestgehend ungehindert und wird von der Erde als langwellige Wärmestrahlung reflektiert. Diese Wärmestrahlung wird in der Atmosphäre von verschiedenen Gasen, unter anderem von Kohlendioxid, absorbiert, dadurch kommt es zu einem natürlichen Treibhauseffekt.



Bild 1: Gase die den Treibhauseffekt verursachen [Kle99]

Die globale Erwärmung der erdnahen Lufthülle ist die Folge des stetig wachsenden Kohlendioxidgehaltes in der Atmosphäre. Die fossilen Brennstoffe aus natürlichen Kohlenstoffvorräten werden aufgrund ihres scheinbar unerschöpflichen energetischen Potentials durch den Menschen sukzessive genutzt. Der natürliche Kohlenstoffkreislauf wird durch die beiden entgegengesetzten Prozesse Fotosynthese und Respiration dahingehend gesteuert, dass es zu einer gleichbleibenden Verteilung im gesamten Kohlenstoffkreislauf kommt. Die schnelle Freisetzung des über Jahrmillionen gebunden Kohlenstoffs durch den Menschen stört das natürliche Gleichgewicht im Kohlenstoffkreislauf. Durch das Verbrennen fossiler Energieträger steigt die Menge an Kohlendioxid in der Atmosphäre stetig an. Diese zusätzliche Menge an CO₂ in der Atmosphäre und Hydrosphäre kann durch den wichtigsten Teilschritt beim Kohlenstoffkreislauf, der sogenannten Assimilation von CO₂ der Pflanzen durch die Photosynthese, nicht mehr vollständig kompensiert werden. Es kommt zu einer zusätzlichen Anreicherung von CO₂ in der Atmosphäre, was den natürlichen Treibhauseffekt verstärkt. Der natürliche Treibhauseffekt sorgt für ein lebensfreundliches Klima auf unserer Erde. Der anthropogene Treibhauseffekt hingegen hat einen Klimawandel zur Folge, was schon jetzt durch die globale Erwärmung sichtbar wird.

Seit Beginn der Industrialisierung ist die CO₂-Konzentration von 280 ppm auf 380 ppm gestiegen [KS06]. Diese Konzentrationserhöhung stellt eine Gefährdung von Mensch und natürlicher Umwelt dar. Der Gehalt an Kohlendioxid in der Lufthülle gilt außerdem als der wichtigste Indikator des Klimawandels. Um dem Klimawandel entgegensteuern zu können, ist es notwendig die CO₂-Emissionen zu verringern und einen Teil des bereits freigesetzten CO₂ permanent aus der Atmosphäre zu eliminieren. Global gesehen, sind die Anstrengungen zur dauerhaften CO₂ Eliminierung weniger belastend als die absehbaren Folgen einer übermäßigen Erderwärmung. Die möglichen ökologischen Folgen des anthropogenen Treibhauseffektes, z.B. der Anstieg des Meeresspiegels und eine Veränderung der Vegetationszonen [Kle99], werden wirtschaftliche Schäden nach sich ziehen, die einige Prozent des Weltbruttosozialproduktes ausmachen werden [Umw96].

Beton ist der meistverwendete Baustoff unserer Zeit. Weltweit werden jährlich mehr als 10 Milliarden t Beton hergestellt, davon ca. 250 Mio. t in Deutschland. Gleichzeitig entstehen große Mengen von Betonbruch. Die Prognose für Deutschland, welche von den in der Vergangenheit hergestellten Betonmengen und Annahmen für die Lebensdauer von Betonbauwerken ausgeht, weist aus, dass bis 2020 jährlich ca. 100 Mio. t Betonabbruch entstehen kann [Rah91].

Z. Zt. beschränkt sich die Wiederverwertung des aufbereiteten Betonbruch hauptsächlich auf die Bereiche Füllmaterial und Material für Trag- und Frostschutzschichten. Hochwertige Verwertung von Betonrezyklaten als Gesteinskörnung im Beton werden bisher nur in geringem Umfang genutzt, obwohl die Anforderungen und Einsatzbereiche durch Vorschriften klar definiert sind. Nach der Erhebung der Arbeitsgemeinschaft Kreislaufwirtschaftsträger Bau wurden im Jahr 2004 von insgesamt 49,6 Mio. t produzierten RC-Baustoffen 4,9 % als Betonzuschlag eingesetzt [1]. Gegenwärtig werden verstärkt Bemühungen unternommen, geschlossene Kreisläufe im Hochbau zu etablieren. In dem von der DBU geförderten Pilotprojekt [Kna10] [Met10], wurden Betonrezyklate als grobe Gesteinskörnungen 2/8 mm und 8/16 mm für die Herstellung von Beton entsprechend der Richtlinie des Deutschen Ausschuss für Stahlbeton eingesetzt. Bei Anteilen der Rezyklate zwischen 25 und 35 Vol.-% an der Gesamtgesteinskörnung waren die Qualitäten der RC-Betone gut bis sehr gut.

Für die Verwendung von Betonrezyklaten zur erneuten Betonherstellung können nur grobe Körnungen > 2 mm eingesetzt werden, so dass sich für die feinen Körnungen < 2 mm Verwertungsdefizite ergeben. Der sachliche Grund für den Ausschluss besteht darin, dass sich der Zementstein besonders in den Sandfraktionen anreichert. Werden diese Sande zur erneuten Betonherstellung eingesetzt, entsteht ein Beton, der neben den Gesteinskörnungen und dem sie verbindenden "neuen" Zementstein noch "alten" Zementstein enthält. Das hat zur Folge, dass der Anteil der Bindemittelmatrix – bestehend aus Hydratphasen und Poren - zunimmt. Aufgrund dessen verändern sich wichtige Betoneigenschaften signifikant. So vermindert sich beispielsweise die Festigkeit, wenn nicht durch einen höheren Zementeinsatz gegengesteuert wird. Noch stärker nimmt - bedingt durch die Struktur der Hydratphasen - der E-Modul ab. Die Karbonatisierung, d.h. die Reaktion zwischen dem CO₂ der Atmospäre und dem Calciumhydroxid des Betons kann in Betonen mit Rezyklaten schneller ablaufen, da kein ausreichender Widerstand dem Eindringen von Kohlendioxid und Luftfeuchtigkeit entgegen steht. Dies hat zur Folge, dass der passive Korrosionsschutz der Bewehrung nicht dauerhaft besteht.

Um einen hochwertigen Betonzuschlag aus Betonbruch zu erhalten, ist es erforderlich, dass durch geeignete Behandlungsmaßnahmen die Porosität von rezyklierten Gesteinskörnungen vermindert und gleichzeitig ihre Festigkeit erhöht wird. Dann wäre ein Wiedereinsatz ohne Restriktionen möglich. Das Ziel der Arbeit ist es, die Karbonatisierung von rezyklierten Zuschlägen aus Altbeton zu nutzen, um die Qualität dieser Zuschläge zu verbessern. Der heutige Stand der Technik und die damit verbundenen Forschungen beschränken sich auf die Vermeidung der Karbonatisierung im Beton. Im Gebrauchszustand von Betonbauteilen ist das existenziell, da es durch die Karbonatisierung zu einem Absinken des pH-Wertes kommt, was wiederum den Korrosionsschutz der Bewehrung aufheben kann. Die Beschleunigung der Karbonatisierung ist dagegen eine bisher kaum untersuchte Fragestellung. Dass durch die Karbonatisierung der rezyklierten Gesteinskörnung eine primärstoffvergleichbare Qualität und eine dauerhafte Bindung von CO₂ erreicht werden kann, wurde bis dato in nur sehr wenigen Studien aufgegriffen. In [GN07] wird geprüft, ob sich eine beschleunigte Karbonatisierung zur Nachbehandlung von Beton eignet. Von [CFAA09] werden die Auswirkungen auf die Phasenzusammensetzung bei der Karbonatisierung mit CO₂-Gehalten von 3, 10 und 100 % im Vergleich zur Karbonatisierung in natürlicher Atmosphäre untersucht, um vorhandene Laborschnelltests zum Korrosionsschutz bewerten zu können. Als Folge der Karbonatisierung wird eine Massenzunahme des untersuchten Zementsteins von 13 % festgestellt.

Das Ziel der Arbeit ist es, die Karbonatisierung von rezyklierten Zuschlägen aus Altbeton zu nutzen, um die Qualität dieser Zuschläge zu verbessern und gleichzeitig einen Beitrag zur CO₂-Minderung zu leisten. Durch die Bilanzierung des Prozesses soll die erreichbare CO₂-Reduzierung pro t Beton nach verschiedenen Ansätzen abgeschätzt werden. Zur Überprüfung soll die Kinetik der Karbonatisierung von Altbetonkörnungen im gesamten thermodynamisch in Frage kommenden Bereich untersucht werden. Darauf aufbauend soll die technische Umsetzung dieses Prozesses konzipiert und punktuell getestet werden. Parallel ist zu untersuchen, welche Auswirkungen die Karbonatisierung auf die Eigenschaften des rezyklierten Altbetons hat. Mit Hilfe der gesteuerten Karbonatisierung soll ein Maximum an Kohlendioxid in Betonrezyklaten dauerhaft gebunden werden und dadurch die Eigenschaften des Rezyklats so verändert werden, dass es zu einer Abnahme der Porosität und zu einer Steigerung der Festigkeit kommt. Um eine Abnahme der Porosität und die damit verbundene Festigkeitssteigerung der rezyklierten Zuschläge zu erreichen, wird in dieser Arbeit eine gezielte Karbonatisierung der rezyklierten Gesteinszuschläge als Methode zur Qualitätsverbesserung angewandt. Durch die Aufbereitung von Betonbruch kommt es zu einer Vergrößerung der Oberfläche, die wiederum Voraussetzung für eine beschleunigte Karbonatisierung ist. Eine Steigerung der Festigkeit erfolgt nur bei vollständig karbonatisiertem Portlandit im Beton. Kommt es nur zu einer Karbonatisierung der Oberfläche, stellt sich nur eine Steigerung der Oberflächenhärte ein.

Die Karbonatisierung ist ein von Bauwerksbetonen her bekannter Vorgang. Als diffusionsgesteuerter Prozess verläuft er jedoch sehr langsam und zieht sich über Jahre hin. Die technische Herausforderung dieser Arbeit besteht darin, die Karbonatisierungsreaktion in einem Reaktor zu beschleunigen und damit technisch nutzbar zu machen. Weiterhin sollen möglichst ausführliche Aussagen über die chemischen Abläufe und die Bedingungen für die CO_2 - Behandlung getroffen werden.

Im Vorfeld sollen die Potentiale der CO₂-Reduzierung durch die Karbonatisierung von rezyklierten Zuschlägen abgeschätzt bzw. durch verschiedene Szenarien berechnet werden. Nachdem die theoretische CO₂ - Menge ermittelt wurde, welche sich in Altbeton dauerhaft binden lässt, wird eine Versuchsapparatur geplant, in der die Karbonatisierung gesteuert und überwacht werden kann. Der Reaktor soll derart konstruiert werden, dass es zu einer gleichmäßigen Durchströmung im Inneren kommt. Die Karbonatisierung sollte dabei unter konstanten äußeren Bedingungen ablaufen können, wobei eine Variation von verschiedenen Parametern, z.B. Zusammensetzung des Reaktionsgases, Temperatur, relative Luftfeuchtigkeit usw. möglich sein muss.

Mit Hilfe des Reaktors soll der Karbonatisierungsverlauf von Zementstein und Modellbetonen dahingehend untersucht und gesteuert werden, dass aus den experimentellen Ergebnissen die Abhängigkeit der Karbonatisierungsgeschwindigkeit von den äußeren Bedingungen abgeleitet werden kann. Die dabei gewonnenen Ergebnisse sollen Rückschlüsse auf die Haupteinflussgrößen geben. Nachdem die Beaufschlagung der Probe mit CO₂ in der Versuchsapparatur abgeschlossen ist, kommt es zur Untersuchung der physikalischen Eigenschaften. Dabei ist die Gegenüberstellung mit den entsprechenden Eigenschaften der Ausgangsprobe vorzunehmen, um Aussagen zu gewinnen, ob die erwarteten Veränderungen wie Porosität, Porengrößenverteilung, Rohdichte etc. eingetreten sind.

3 Hauptteil

3.1 Abschätzung des Potentials der CO₂-Reduzierung durch die Karbonatisierung

Hydratation:

Die Entstehung der Hydratationsprodukte erfolgt nicht parallel, sondern nacheinander. Die Hydratation gliedert sich in drei Hauptphasen.

- 1. In dieser Phase kommt es zu der Entstehung von Calciumhydroxid und Trisulfat. Das aus C_3A und Gips entstandene Trisulfat wandelt sich später in Monosulfat um. Die entstandenen Hydratphasen enthalten neben Al_2O_3 auch Fe_2O_3 .
- 2. Die nächste Phase beginnt, wenn die Hydratation von C₃S und C₂S einsetzt. Diese Hydratationsstufe beginnt etwa nach 4 Stunden.
- In der letzten Hydratationsphase werden die noch vorhandenen Poren durch die Calciumsilicat- und Calciumaluminathydratkristalle verkleinert und zum Teil vollständig ausgefüllt.

Karbonatisierung:

Es sind mehrere chemische Abläufe und Stofftransporte erforderlich, damit Calciumhydroxid vollständig karbonatisieren kann.

 Das als Kristall im Zementstein vorliegende Ca(OH)₂ geht im Porenwasser in Lösung.

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$

Parallel zu diesem Vorgang findet der Stofftransport als Diffusion des CO_2 in den Poren des Zementsteins statt.

 CO₂ löst sich gut im Porenwasser und reagiert mit diesem zu Kohlensäure, jedoch reagiert nicht der gesamte Anteil des gelösten Kohlendioxids mit Wasser. Die dabei entstandene Kohlensäure liegt in einem Gleichgewicht mit ihren Dissoziationsprodukten vor [Hydrogencarbonat (*HCO*₃⁻) und Carbonat

 $(CO_3^{2-})].$

```
Phase 1 CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3

Phase 2 H_2CO_3 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^-

Phase 3 HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + CO_3^{2-}
```

3. Reaktion von Calciumhydroxid mit Kohlensäure

```
Ca(OH)_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2H_2O
```

Bei der Karbonatisierung von Calciumhydroxid entsteht Calciumkarbonat und Wasser. Dabei kommt es zu einer Volumenvergrößerung der Reaktionsprodukte.

3.1.1 Berechnung der theoretischen maximalen CO₂ – Aufnahme des Portlandzementes durch die Karbonatisierung

Variante 1: Stöchiometrische Berechnung

Die Tabelle 1 zeigt die wesentlichen Eigenschaften der Hauptklinkermineralien (nach Stark et al.)

	Alit	Belit	Aluminatphase	Ferritphase	
Zusammensetzung der reinen Phase	$3CaO \cdot SiO_2$ = C ₃ S	$2CaO \cdot SiO_2$ = C ₂ S	$3CaO \cdot Al_2O_3$ = C ₃ A	4CaO· Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃ = C ₄ AF bzw. allg. C ₂ (A,F)	
wichtigste einge- baute Fremdoxide in Klinkerphasen	$\begin{array}{l} MgO=\!0,\!32,\!1\%\\ Al_2O_3=\!0,\!41,\!8\%\\ Fe_2O_3=\!0,\!21,\!9\% \end{array}$	$\begin{array}{c} K_2O{=}0,1{\ldots}1{,}9\%\\ Na_2O{=}0{,}1{\ldots}0{,}8\%\\ Al_2O_3{=}0{,}5{\ldots}3{,}0\%\\ Fe_2O_3{=}0{,}4{\ldots}2{,}7\% \end{array}$	$\begin{array}{c} K_2O=0,1\ldots 3,1\%\\ Na_2O=0,3\ldots 4,6\%\\ Fe_2O_3=4,8\ldots 11,4\%\\ MgO=0,4\ldots 2,2\%\\ SiO_2=2,9\ldots 7,1\% \end{array}$	SiO ₂ =1,84,3% MgO=1,94,5% TiO ₂ ≤3,5%	
Im technischen Klinker auftretende Kristallsysteme oder Modifika- tionen	monoklin (M II)	ß-Belit, monoklin (seltener a', α - C ₂ S)	kubisch orthorhombisch tetragonal	orthorhombisch	
Kristallgröße im Klinker	2060µm	1030µm	submikroskopisch bis makrokrist		
Stabilität	< 1250°C bei sehr langsamer Kühlung Zerfall in C ₂ S + CaO, bes. bei reduziertem Brand. Reines C ₃ S stabil ab 1264°C	Umwandlung (Zerrieseln) in das nichthydraulische γ-C2S<500°C durch rasche Kühlung und einge-baute Fremdionen verhindert	Kristallisiert beim Kühlen<1350°C aus Klinker- schmelze	bei reduzierendem Brand teilweise oder vollständige Reduktion des Fe ₂ O ₃ zu FeO oder Fe	
Anteile im Klinker	4080% Ø 60%	0…30% Ø 15%	3…15% Ø 7%	415% Ø 8%	

Tabelle 1: Eigenschaften	der Hauptklinkermineralien	[SW98]
--------------------------	----------------------------	--------

=> 100 g Portlandzement bestehen aus durchschnittlich:

60	g	C ₃ S
15	g	C_2S
7	g	C ₃ A
8	g	C_4AF

C₃S (Tricalciumsilicat)

Hydratation:

2(3CaO·SiO ₂) 2(3(40,1+16)+(28+2·16)	+ 6H ₂ O	\rightarrow 30	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O 3(40,1+16)+2(28+2·16)+3(2·1+16)		3Ca(OH) ₂ 3(40,1+(2·16+2·1))			
456,6 g/mol	108 g/mol		342,3 g/mol		222,3 g/mol			
$\frac{456,6g / mol}{222,3g / mol} = \frac{60g}{x}$	$\frac{456,6g/mol}{222,3g/mol} = \frac{60g}{x} \Longrightarrow x = 29,21gCa(OH)_2$							
$\frac{456,6g / mol}{168,3g / mol} = \frac{60g}{x}$	$x^2 \Rightarrow x = 22,12z$	gCaO						
Karbonatisierung:								
Ca(OH) ₂ +	CO ₂ -	+ H ₂ O 2·1+16 ✓	$\rightarrow \qquad \begin{array}{c} CaCO_3 \\ 40_{,1+12+3\cdot 16} \end{array}$	+	2H ₂ O 2(2·1+16)			
74,1 g/mol	44 g/mol	18 g/mol	100,1 g/mol		36 g/mol			
$\frac{74,1g/mol}{44g/mol} = \frac{29,21}{x}$	$\frac{1g}{2} \Rightarrow x = 17,35$	$5gCO_2$						
CaO +	CO ₂ +	H ₂ O 2·1+16	$\rightarrow \qquad \begin{array}{c} CaCO_3 \\ 40,1+12+3\cdot 16 \\ \bullet \end{array}$	+	H ₂ O 2·1+16			
56,1 g/mol	44 g/mol	18 g/mol	100,1 g/mol		18 g/mol			
$\frac{56,1g/mol}{44g/mol} = \frac{22,12}{x}$	$\frac{2g}{2} \Rightarrow x = 17,35$	$5gCO_2$						

<u>C₂S (Dicalciumsilicat)</u>

Hydratation:

2(2CaO·SiO ₂) 2(2(40,1+16)+(28+2·1	+ 4H ₂ O (16)) 4(2·1+16)	\rightarrow 30 3(40,1+	$ \rightarrow 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O \\ 3(40,1+16)+2(28+2\cdot 16)+3(2\cdot 1+16) $			Ca(OH) ₂ 0,1+(2·16+2·1)
344,4 g/mol	344,4 g/mol 72 342,3 g/mol g/mol			74,1 g/mol		
$\frac{344,4g /mol}{74,1g /mol} = \frac{15}{2}$	$\frac{5g}{x} \Rightarrow x = 3,23gC$	$Ca(OH)_2$				
$\frac{344,4g /mol}{168,3g /mol} = \frac{15}{2}$	$\frac{5g}{x} \Rightarrow x = 7,33gC$	CaO				
Karbonatisierun	g:					
Ca(OH) ₂ -	+ CO ₂ +	H ₂ O 2·1+16	→ C 40,1	aCO ₃ +12+3·16	+	2H ₂ O 2(2·1+16)
74,1 g/mol	44 g/mol	18 g/mol	100	,1 g/mol		36 g/mol
$\frac{74,1g/mol}{44g/mol} = \frac{3,23}{x}$	$\frac{3g}{3g} \Rightarrow x = 1.92gC$	CO_2				
CaO +	CO ₂ +	H ₂ O 2·1+16	→ C 40,1	aCO ₃ +12+3·16	+	H ₂ O 2·1+16
56,1 g/mol	44 g/mol	18 g/mol	100	,1 g/mol		18 g/mol
$\frac{56,1g/mol}{44g/mol} = \frac{7,33}{x}$	$\frac{3g}{3g} \Rightarrow x = 5,75gG$	CO_2				

<u>C₃A (Tricalciumaluminat)</u>

Hydratation:

3CaO·Al ₂ O ₃ 3(40,1+16)+(2·27+3·1 6)	+ 12 H ₂ O 12(2·1+16	+ Ca	a(OH) ₂ +(2·16+2·)	\rightarrow 4 1 4	CaO· Al ₂ O ₃ ·13H ₂ (40,1+16)+(2·27+3·16 13(2·1+16)	0)+
270,3 g/mol	216 g/m	ol 74,	,1 g/mo	I	560,4 g/mol	
$\frac{270,3g/mol}{224,4g/mol} = \frac{7g}{x}$	$\Rightarrow x = 5,81gCc$	ıO				
Karbonatisierung						
CaO + 40,1+16	CO ₂ +	H ₂ O 2·1+16	\rightarrow	CaCO ₃ 40,1+12+3·16	+ H ₂ O 2·1+16	
56,1 g/mol	44 g/mol	18 g/mol		100,1 g/mol	18 g/mol	
$\frac{56,1g / mol}{44g / mol} = \frac{5,81g}{x}$ C ₄ AF (Tetracalci	$\frac{g}{2} \Rightarrow x = \frac{4,56gC}{4,56gC}$	<u>CO2</u> errit)				
Hydratation:						
4CaO·Al ₂ O ₃ · 4(40,1+16)+(2·27 +(2·55,8+3·1	Fe ₂ O ₃ + 7+3·16) 16)	13 H ₂ O 13(2·1+16)	→ 	4CaO· Alz 4 2·27+3·16)+(2	2O3 ·Fe 2O3 ·13H 2O (40,1+16)+(⊡55,8+3·16)+13(2·1+16	5)
486 g/m	ol	234 g/mol		7	20 g/mol	
$\frac{486g/mol}{224,4g/mol} = \frac{8g}{x}$	$\Rightarrow x = 3,69 gCd$	10				
Karbonatisierung:						
CaO +	CO ₂ +	H ₂ O 2·1+16	\rightarrow	CaCO ₃ 40,1+12+3·16	+ H ₂ O 2·1+16	
56,1 g/mol	44 g/mol	18 g/mol		100,1 g/mol	18 g/mol	
$\frac{56.1g / mol}{44g / mol} = \frac{3.69g}{x}$	$\frac{g}{2} \Rightarrow x = \frac{2,89gG}{2}$	CO_2				

=> Gesamtmenge an CO₂ / 100 g Portlandzement die durch Karbonatisierung dauerhaft gebunden werden kann

$$CO_{2_{C_{3}S \to Ca(OH)_{2}}} + CO_{2_{C_{3}S \to CaO}} + CO_{2_{C_{2}S \to Ca(OH)_{2}}} + CO_{2_{C_{2}S \to CaO}}CO_{2_{C_{3}A \to CaO}} + CO_{2_{C_{4}AF \to CaO}} = CO_{2} / 100 gPZ$$

17,35g + 17,35g + 1,92g + 5,75g + 4,56g + 2,89g = <u>49,82gCO₂ / 100g PZ</u>

Variante 2: Berechnung mit der Steinour Formel [GN]

CO₂ Gehalt in % = 0,785(CaO - 0,7·SO₃) + 1,091·MgO + 1,42·Na₂O + 0,935·K₂O

Die Tabelle 2 zeigt die chemische Zusammensetzung von Portlandzementen (nach Lawrence 1998)

Komponente	Minimum	Durchschnitt	Maximum	Probenanzahl
SiO ₂ [M%]	18,40	21,02	24,50	284
Fe ₂ O ₃ [M%]	0,16	2,85	5,78	284
Al ₂ O ₃ [M%]	3,10	5,04	7,56	284
CaO [M%]	58,10	64,18	68,00	284
MgO [M%]	0,02	1,64	7,10	285
SO ₃ [M%]	0	2,58	5,35	280
Na₂O [M%]	0	0,24	0,78	263
K ₂ O [M%]	0,04	0,70	1,66	280
Freikalk [M%]	0,03	1,24	3,68	132
Chlorid [M%]	0	0,02	0,05	15
Sr [ppm]	0	532	19195	191
Ti [ppm]	0	1059	4196	288
P [ppm]	0	389	2139	288
Mn [ppm]	0	315	2366	288
Ba [ppm]	91	280	1402	94

Tabelle 2: chemische Zusammensetzung von Portlandzementen

 $\mathrm{CO}_2 = 0,785(64,18\% - 0,7\cdot 2,58\%) + 1,091\cdot 1,64\% + 1,42\cdot 0,24\% + 0,935\cdot 0,70\%$

CO₂ = <u>51,75%</u>

Die Ergebnisse aus beiden Rechnungen zeigen, dass theoretisch ca. 50 g $CO_2/100$ g PZ durch Karbonatisierung dauerhaft gebunden werden kann.

Die Geschwindigkeit der Karbonatisierung wird durch die Eigenschaften der rezyklierten Gesteinszuschläge und die Vorort anzutreffenden atmosphärischen Gegebenheiten bestimmt.

Eine große spezifische Oberfläche des Materials führt zu einer schnellen Reaktion ebenso wie eine erhöhte CO₂ Konzentration.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird meistens, wie auch in diesem Fall, experimentell bestimmt. D.h. man misst den zeitlichen Verlauf der Konzentrationsänderungen von den beteiligten Reaktionspartnern.

3.1.2 Abschätzung der CO₂ – Aufnahme von rezyklierten Zuschlägen aus Bauabfällen durch die Karbonatisierung

Durch das Gesetz von der Erhaltung der Masse, welches aussagt, dass bei jeder chemischen Reaktion die Gesamtmasse der Ausgangsstoffe gleich der Gesamtmasse der Reaktionsprodukte ist, wird der CO₂ Bedarf bestimmt, welcher erforderlich ist, um das vorliegende Ca(OH)₂ im Beton vollständig zu karbonatisieren.

Bei den 4 Hauptklinkermineralien des Portlandzementes entsteht bei der Hydratation von Tricalciumsilicat und Dicalciumsilicat das zur Karbonatisierung benötigte Calciumhydroxid. Nachdem das vorhandene Portlandit, welches die instabilste Phase bezogen auf die Karbonatisierung in der Zementsteinmatrix darstellt, vollständig karbonatisiert wurde, kommt es zur Karbonatisierung der CSH-Phasen, die zum Teil schon parallel mit der Karbonatisierung von Portlandit ablaufen [SW98]. Dabei wird Calcit über die metastabilen Karbonatmodifikationen Vaterit und Aragonit gebildet. Die CSH - Phasen sind die Hauptfestigkeitsbildner in der Zementsteinmatrix. Durch die Karbonatisierung von Portlandit kommt es zu einer Gefügeverdichtung und zu einer Erhöhung der Druckfestigkeit. Inwieweit die Festigkeit der Zementsteinmatrix verändert wird, wenn es zur Karbonatisierung aller Hydratphasen kommt, ist in weiteren wissenschaftlichen Ausarbeitungen zu untersuchen. Für die nachfolgenden Berechnungen wird von einer vollständigen Karbonatisierung des Calciumhydroxides ausgegangen. Die stöchiometrischen Berechnungen aus Abschnitt 3.1.1 ergeben eine Gesamtmasse von 296,4 g/mol Calciumhydroxid, welche bei der Hydratation von Portlandzement entstehen.

Schritt 1: Berechnung der Gesamtmasse von Calciumhydroxid, welche in 1 m³ Beton vorhanden ist.

Um die Menge an Ca(OH)₂ in 1 m³ Beton bestimmen zu können, müssen folgende Annahmen bezüglich der Ausgangsstoffe getroffen werden:

Der Zementgehalt in 1 m³ verdichtetem Beton richtet sich nach der geforderten Druckfestigkeit und dem Widerstand gegen Korrosion der Bewehrung im Beton.

Die Mindestmenge an Zement laut dem Deutschen Beton-Verein e.V. "Beton-Handbuch" beträgt 300 kg/m³ bei bewehrtem Beton für Außenbauteile mit Zement 32,5.

Der Anteil an Klinker im Zement beträgt in Portlandzementen zwischen 95 und 100 % [SW98]. Bei Hochofenzementen sowie Portlandzementen mit Zumahlstoffen bewegt sich der Klinkeranteil zwischen 20 und 94%. Bildet man aus den 4 Eckpunkten das arithmetische Mittel, so erhält man ca. 77 %, d.h. ca. 77 % Klinker befinden sich im Zement. Damit ergibt sich folgende Ausgangssituation, bzw. werden folgende Annahmen der Ergebnisfindung zu Grunde gelegt:

Für die Herstellung von 1 m³ Beton benötigen wir Ø 300 kg Zement. Diese 300 kg Zement bestehen zu Ø 77 % aus den Hauptklinkermineralien, d.h. aus Ø 60 % C_3S , Ø 15 % C_2S , Ø 7 % C_3A und Ø 8 % C_4A ,F.

Somit befinden sich in 1 m³ Beton Ø 300 kg Zement. In diesen 300 kg Zement sind Ø 231 kg Klinkermineralien. Das bedeutet, dass in 1 m³ Beton Ø 139,6 kg C_3S und Ø 34,7 kg C_2S vorkommen.

$$= \left\{ \frac{456,6g/mol}{222,3g/mol} = \frac{139,6kg}{x} = x = 67,97kg \operatorname{Ca(OH)_2/m^3 Beton} \right\} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{344,4g/mol}{74,1g/mol} = \frac{34,7kg}{x} = x = 7,47kg \operatorname{Ca(OH)_2/m^3 Beton}$$

Durchschnittlich entstehen 75,44 kg Calciumhydroxid pro m³ Beton bei der Hydratation des Zementes.

Schritt 2: Stöchiometrische Berechnung der Menge an CO₂ die benötigt wird, damit die 75,44 kg Calciumhydroxid vollständig karbonatisieren.

=>
$$\frac{74,1g/mol}{44g/mol} = \frac{75,44kg}{x}$$
 => $x = 44,80kgCO_2/m^3Beton$

Theoretisch werden durchschnittlich 44,80 kg Kohlendioxid benötigt, damit das gesamte Calciumhydroxid in 1 m³ Beton vollständig karbonatisiert werden kann.

Schritt 3: Abschätzung der CO₂ – Aufnahme des jährlich anfallenden Betonbruchs

Das Abfallaufkommen für das Jahr 2006 im Baugewerbe ist durch das Bild 2 und Bild 3 dargestellt. Die Darstellungen, welche in den Monitoringberichten der ARGE Kreislaufwirtschaftsträger Bau zu finden sind, zeigen die Entwicklungen der Materialströme [1].



Bild 2: Statistisch erfasste Mengen von Bau- und Abbruchabfällen 2006 laut 6. Monitoring-Bericht der ARGE KWTB 2008



Bild 3: Verwertungswege für Bau- und Abbruchabfällen 2006 nach Angaben des 6. Monitoring-Bericht der ARGE KWTB 2008

Die Ergebnisse im Monitoringbericht 2008 zeigen, dass im Jahr 2006 57,1 Mio.t Bauschutt angefallen sind. Von diesen 57,1 Mio.t wurden 41,9 Mio.t recycelt. Wird davon ausgegangen, dass es sich bei dem rezyklierten Material überwiegend um Betonbruch handelt, standen ca. 40 Mio.t zur Verfügung, die vor ihrer Wiederverwendung hätten gezielt karbonatisiert werden können. 40 Mio.t Betonbruch entsprechen ca. 16 Mio.m³ Betonbruch. Ca. 45 kg CO₂ können durch Karbonatisierung in 1 m³ Beton chemisch gebunden werden, wenn lediglich der Portlandit umgewandelt wird. In den 16 Mio.m³ Betonbruch, die im Jahr 2006 angefallen sind, hätte man durch eine gezielte Karbonatisierung theoretisch 720.000 t CO₂ chemisch binden können. Werden die Bedingungen der Karbonatisierung dahingehend verändert, dass es auch zur Karbonatisierung der Hydratphasen kommt, kann davon ausgegangen werden, dass 50 g $CO_2/100$ g Zement gebunden werden. Die CO_2 Aufnahme von 1 m³ Betonbruch würde sich von 45 kg auf 150 kg steigern. Die gebundene Menge beträgt dann 2.500.000 t CO_2 . Bezogen auf die gegenwärtig in Deutschland bei der Zementherstellung freigesetzte Menge an CO_2 von ca. 25 Mio.t bewegt sich die potientielle CO_2 -Reduzierung zwischen 3 und 10 %.

Die Prognosen zum Aufkommen an Betonbruch gehen von einer Menge von 100 Mio t im Jahre 2020 aus. Damit vergrößert sich das Potential der CO_2 Speicherung durch gezielte Karbonatisierung enorm. Es bewegt sich dann zwischen 2 und 6 Mio. t. Wird von einer gleichbleibenden CO_2 -Emission der Zementindustrie ausgegangen, kann eine CO_2 -Reduzierung zwischen 8 und 24 % erreicht werden.

Die durchgeführten Berechnungen im oberen Teil dieses Abschnittes beziehen sich auf den anfallenden Betonbruch aus dem Jahr 2006 in Deutschland. Die jährliche Betonproduktion von Deutschland übersteigt seit Beginn der Betonbauweise den anfallenden Betonabbruch. Durch den demografischen Wandel und die endliche Lebensdauer von Betonbauwerken wird es in den nächsten Jahren zu einem stetigen Anstieg von Betonbruch kommen, der durch eine gezielte Karbonatisierung qualitativ aufgewertet werden kann und parallel dazu seine Ökobilanz verbessert.

3.2 Entwicklung einer Versuchsapparatur für die kinetischen Untersuchungen

Um die Zementsteinpasten, Modellbetone und rezyklierten Gesteinskörnungen gezielt karbonatisieren und im Labor untersuchen zu können, war es erforderlich, eine Versuchsapparatur, welche für verschiedene Anforderungen geeignet ist, zu entwickeln.

An die Versuchsapparatur wurden vor und während der Planungsphase folgende Anforderungen gestellt:

- Einstellung der CO₂ Konzentration über spezielle Gasmischer/-regler
- Überwachung der Temperatur und der rel. Luftfeuchte im Probenraum
- Überwachung der CO₂ Konzentration beim Einströmen in den Proberaum und beim Ausströmen
- 24 stündige Steuerung, Überwachung und Aufzeichnung der künstlichen Atmosphäre im Probenraum

Die Versuchsapparatur sollte derart geplant werden, dass mit Hilfe einer entsprechenden Steuerung der Vorgang der Karbonatisierung im Probenraum völlig automatisiert ablaufen kann. Das bedeutet, nachdem die Proben in Position gebracht wurden, erfolgt die Eingabe der entsprechenden Parameter (CO₂ Konzentration, Zeitumfang der Bewitterung, Temperatur und rel. Luftfeuchte). Über die im Probenraum angebrachten Sensoren werden entsprechende Messgeräte versorgt, welche ihre Messdaten an das Steuerelement weiterleiten. Die Daten werden im Steuerelement in zeitlichen Abständen aufgezeichnet. Die Anlage bzw. der Probenraum ist so zu konzipieren, dass es zu keinem Gasund Stoffaustausch mit der umgebenden Atmosphäre kommt. Damit die Karbonatisierung optimal ablaufen kann, ist es erforderlich, dass das verbrauchte CO₂ stetig nachgeliefert wird und dadurch die CO₂ Konzentration in der künstlichen Atmosphäre konstant bleibt. Damit es zu einer gleichmäßigen Karbonatisierung an der gesamten Probenoberfläche kommt, wird das Probematerial auf einem Gitterrost bzw. Lochscheibe im Reaktorinnerem positioniert.

In der Planungsphase wurden verschiedene Varianten zum Versuchsaufbau erörtert und auf verfahrenstechnische Schwerpunkte untersucht. Am Ende der Vorplanung standen zwei Versuchsaufbauten in der engeren Auswahl, von denen eine planungstechnisch umgesetzt werden sollte.

Batch-Reaktor: Probe wird in einem verschlossenen Reaktionsgefäß mit CO_2 beaufschlagt. Die Abnahme der CO_2 -Konzentration in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer dient als Maß für die Karbonatisierung. Diese Konzeption wurde verworfen. Gründe: Absolut dichtes Gefäß notwendig. Keine Probenentnahme während des Versuchs möglich. Karbonatisierungsbedingungen hinsichtlich der CO_2 -Konzentration nicht konstant.

Durchlauf-Reaktor: Probe wird in einem Rohrreaktor behandelt, der von einem Gas mit definierter CO₂-Konzentation durchströmt wird. CO₂-Konzentration, Verfolgung der Reaktion anhand von Konzentrationsabnahme und Masserveränderung. Probenahme während der Messung möglich. Späterer technischer Reaktor wird diesem Prinzip entsprechen. Nachteil im Laborbetrieb: Hoher Gasverbrauch.

Das Bild 4 zeigt die schematische Darstellung des Batch-Reaktors, in welchem die Gaskonzentration im Probenraum kontinuierlich über den Bewitterungszeitraum abnimmt und erst bei einer bestimmten Konzentrationsänderung CO_2 in den Probenraum eingespeist wird, um so die geforderte CO_2 Konzentration wieder herzustellen. Die zweite Variante ist in Bild 5 zu sehen. Diese Variante zeigt einen gleichmäßig durchströmten, aufrecht stehenden Rohrzylinder. Der wesentliche Unterschied zu Variante 1 besteht darin, dass der Probenraum kontinuierlich über den gesamten Bewitterungszeitraum mit einer gleichbleibenden CO_2 Konzentration durchströmt wird.



Bild 4: Schematische Darstellung der Versuchsapparatur (Variante 1)



Bild 5: Schematische Darstellung der Versuchsapparatur (Variante 2)

Nach einer Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile beider Varianten stellte sich die Umsetzung der Variante 2 als sinnvoll heraus. Die entscheidenden Aspekte welche für die Variante 2 sprachen, waren die kontinuierliche Durchströmung des Rohrzylinders, die überschaubare Steuer- und Reglungstechnik sowie die Umsetzung des Labormaßstabes in den praktischen Maßstab. Durch die gleichmäßige Durchströmung des Probenraumes kommt es zu keinen Schwankungen in der CO_2 Konzentration, was sich wiederum positiv auf den Karbonatisierungsfortgang auswirkt. Die Voraussetzung für eine gleichbleibende Diffusion von CO_2 in den Porenraum der behandelten Proben ist damit gegeben.

Nach der Fertigstellung der Versuchseinrichtung, wurden die Anlage und die einzelnen Komponenten, auf ihre Funktionsweise überprüft. Die Testphase gliederte sich in zwei Abschnitte.

In der ersten Phase wurde die Anlage im Leerlauf betrieben, d.h. es befanden sich keine Proben im Rohrreaktor. Das Ziel dieser Leerlaufphase war es, die Messeinrichtungen auf die Gesamtsituation anzupassen und zu kalibrieren. Die Ergebnisse der ersten Durchläufe waren nicht befriedigend. Es stellte sich eine, laut Messprotokoll, unterschiedliche CO₂ Konzentration an den Messzellen ein. Daraufhin startete eine aufwendige Fehlersuche, die wiederum mehrere Versuchsdurchläufe beinhaltete. Nachdem das Gasgemisch, die Massedurchflußmesser und das Gesamtsystem auf Undichtigkeiten überprüft wurden, erfolgte der Umbau der CO₂ Messzellen. Die Messzellen wurden gegeneinander ausgetauscht und auch im parallelen Betrieb miteinander verglichen. Das Resultat der Untersuchungen war, dass die CO₂ Messeinheiten abweichende Messwerte lieferten. Nach Rücksprache mit dem Hersteller kam es zum Ausbau einer der Messzellen. Dieser überprüfte das Gerät und bekräftigte die Messungenauigkeit. Daraufhin veranlasste der Hersteller den Austausch von beiden Messzellen. Die neuen Messeinheiten wurden in die bestehende Anlage eingebaut und auf ihre Funktionalität überprüft. Nach Abschluss der Leerlaufphase waren die Ergebnisse der Messprotokolle nachvollziehbar und die Anlage war für die 2. Testphase bereit.

In der zweiten Phase kam es zur Bestückung des Rohrreaktors mit Probematerial. Die dabei gewonnen Messergebnisse wurden mit den Resultaten aus dem Leerlaufbetrieb verglichen. Die Unterschiede in den Ergebnissen, die Reaktionszeiten der Messelemente und die Handhabung der Probenbestückung, machten kleinere Nachkalibrierungen und Anpassungen im Versuchsaufbau und –ablauf notwendig.

Nach Beendigung beider Testphasen, welche sich über mehrere Wochen erstreckte, konnten die eigentlichen Versuchsreihen gestartet werden.

Die Versuchsapparatur wird nach folgendem Schema betrieben. Die Proben werden im Reaktor auf einer Lochscheibe positioniert. Nachdem die Bewitterungskammer verschlossen wurde, werden die Durchflussmesser so eingestellt, dass sie ein definiertes Gasgemisch im Zulauf erzeugen. Über die im Zulauf befindliche CO₂ Messzelle erfolgt die Überprüfung der zuvor eingestellten Gaskonzentration. Im Probenraum befindet sich eine Salzlösung, die eine gleichbleibende relative Luftfeuchte gewährleistet. Parallel dazu erfolgt über eine

Messsonde die Überwachung der Luftfeuchtigkeit und der Temperatur im Reaktorinneren. Damit es zu einer optimalen Reaktion von CO₂ im Reaktor kommt, ist die Strömungsgeschwindigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit anzupassen. Nachdem das Gasgemisch den Probenraum durchströmt hat, wird es nach dem Verlassen des Rohrreaktors über eine CO₂ Messzelle im Ablauf geleitet und die Konzentration an CO₂ bestimmt. Aufgrund der CO₂ Konzentrationsänderung zwischen dem Zu- und dem Ablauf des Rohrreaktors können erste Aussagen über die Karbonatisierung im Inneren des Probenraumes getroffen werden.

Komponente/Meßgerät	Hersteller/ Vertrieb	Abbildung
Flaschendruckminderer	AIR LIQUIDE	
Digitaler Massedurch- flußregler	Wagner Mess- und Regeltechnik GmbH	
CO ₂ Messgerät	smartGas Mikrosensorik	HINGS & SACKARANS HINGS & SACKARANS HINGS & SACKARANS BUILD & ZACKARANS BUILD & ZACKA
rel. Luftfeuchte Messge- rät	Ahlborn Mess- und Regelungs- technik GmbH	

Tabelle 3: Auflistung der verwendeten Komponenten und Messgeräte:



Bild 6: Versuchsapparatur (Variante 2)

3.3 Karbonatisierungsverlauf von Zementpasten und Modellbetonen

Alle Versuche erfolgten bei einer durchschnittlichen Temperatur von 22°C und einer relativen Luftfeuchte von ca. 70 %. Der Durchfluss wurde mit 150 ml/min eingestellt, d.h. die Strömungsgeschwindigkeit im Rohrreaktor betrug 0,09 mm/s.

Die Proben wurden im Trockenschrank bei 105°C vor und nach der Bewitterung bis zur Massekonstanz getrocknet, damit die karbonatisierungsbedingten Masseveränderungen nachgewiesen werden konnten. Vor der Karbonatisierung, nach der Exsikkatorlagerung und nach der Karbonatisierung kam es zur Bestimmung des Glühverlustes.

3.3.1 Gezielte Karbonatisierung von Zementpasten

Nachweis der Karbonatisierung mit unterschiedlichen Methoden

Das Durchführungsschema der gezielten Karbonatisierung von Zementpasten ist in Bild 7 zu sehen. Wie aus dem Schema zu entnehmen ist, setzte sich das experimentelle Programm aus verschiedenen Schritten zusammen, die im Laufe der Versuche immer wieder modifiziert wurden. Somit konnte die Versuchsdurchführung den Ergebnissen angepasst werden.



Bild 7: Durchführungsschema für die gezielte Karbonatisierung von ZS

Die ersten Versuche erfolgten an Zementsteinquadern, die aus den Zementsteinprismen durch Sägen gewonnen wurden. Die Quader hatten eine Abmessung von 4 cm x 4 cm x 2 cm. Die Versuche erstreckten sich über verschiedene Zeitintervalle bei einer konstanten CO₂ Konzentration von 60 %. Die Ergebnisse sollten Aufschluss über die Karbonatisierungstiefe und die relative Massezunahme in Abhängigkeit von dem w/z-Wert geben.



Bild 8: Relative Massezunahme in Abhängigkeit von w/z-Wert und Zeit



Bild 9: Karbonatisierungsverlauf in Abhängigkeit von w/z-Wert und Zeit

In den Grafiken (Bild 8 und Bild 9) ist die Abhängigkeit der Karbonatisierung von dem w/z-Wert und der Bewitterungszeit dargestellt. In Bild 9 ist die Karbonatisierung mit Hilfe des Indikators Phenolphthalein sichtbar gemacht worden. Dabei stellen die rosa eingefärbten Bereiche den noch nicht karbonatisierten Teil dar. Es ist sehr schön zu erkennen, dass mit steigendem w/z-Wert die Karbonatisierung im Zementstein voranschreitet, was wiederum auf ein durchgängiges Kapillarporensystem hinweist. Die thermische Analyse der Zementsteinquader (siehe Anhang A) bestätigt die optische Auswertung von Bild 9. D.h. die diffusionsoffene Oberfläche der Zementsteinquader mit einem w/z-0,5 hat nach der Bewitterung die größte Massezunahme erfahren und damit mehr Calcit in den Poren gebildet. Die meisten Praxisbetone besitzen einen w/z-Wert, der sich zwischen 0,5 und 0,7 bewegt, d.h. es ist ein durchgängiges Kapillarporensystem im Zementstein vorhanden.

Trotz der relativ langen Bewitterungszeit kam es nicht zur Umwandlung des gesamten Portlandits, was den Probekörpergrößen geschuldet war. Deshalb wurde in den weiteren Versuchen Körnungen untersucht. Bild 10 sowie der Anhang A zeigen die Ergebnisse aus diesen Versuchsreihen. Es ist zu erkennen, dass durch die Erhöhung der CO_2 Konzentration die Karbonatisierung beschleunigt wird, die sich als Massezunahme niederschlägt. Da die Werte relativ nah aneinander liegen, wurde in den nachfolgenden Versuchen die Bewitterungszeit verkürzt und mehrfach variiert, um so den Stagnationspunkt der Karbonatisierung zu ermitteln. Während der einzelnen Versuche wurde nach der Hälfte der Bewitterungszeit ein Teil der Probe zerkleinert, damit mögliche Porenverschlüsse freigelegt werden konnten. Die dabei gewonnen Ergebnisse (siehe Anhang A – Tabelle A3 bis A7) weisen gegenüber der nicht noch einmal zerkleinerten Probe keine Veränderungen auf. Deshalb erfolgten die weiteren Untersuchungen an Proben mit einer Korngröße 2/4 bei verschiedenen Bewitterungszeiten und unterschiedlichen CO_2 Konzentrationen.





Die Resultate der Versuche mit Zementstein der Korngröße 2/4 und einem w/z-0,5, sind in Bild 11 und im Anhang A zu sehen. Die Ergebnisse zeigen einen kontinuierlichen Anstieg der Massezunahme bezogen auf die zeitliche Lagerung im Reaktor. In den ersten 6 h ist bei allen Versuchen ein relativ steiler Anstieg zu lokalisieren, der im weiteren Verlauf abnimmt, was auf einen Abfall der Karbonatisierungsgeschwindigkeit hinweist. In der ersten zeitlichen Phase von 0 bis 6 h der gezielten Karbonatisierung kommt es zu einer raschen Umsetzung von Portlandit zu Calcit. Inwieweit der Porenverschluss oder andere äußere Einflüsse für den Karbonatisierungsablauf verantwortlich sind, ist in weiteren Untersuchungen klarzustellen. Es sollte jedoch das Augenmerk auf die ersten Stunden der Karbonatisierung gelegt werden, um dort das Maximum der Calcitkristallisation in den Poren zu erreichen. Für die praktische Anwendung ist der Zeitraffer der Karbonatisierung von großer Bedeutung.



Bild 11: Massezunahme in Abhängigkeit von Zeit und CO₂ Konzentration

Die Massezunahme während der Karbonatisierung ergibt sich durch den Austausch des in den Hydratationsprodukten chemisch gebundenen Wassers mit einer Molmasse von 18 g/mol durch das Kohlendioxid mit 44 g/mol. Ob durch die Karbonatosierung die Hydratphasen tatsächlich reduziert und Calcit gebildet wurde, kann damit nicht nachgewiesen werden. Dieser Nachweis wurde über die thermische Analyse (siehe Anhang A) erbracht. Die Bilder A 13 bis A 18 im Anhang A zeigen den Portlandit- und Calcitgehalt vor und nach der Karbonatisierung. Der Portlanditgehalt verringert sich in den Proben und es kommt zu einem Anstieg der Calcitmenge.

Einfluss der Vorbehandlung auf die Karbonatisierung

Die Karbonatisierung konnte eindeutig nachgewiesen werden. Nicht erklärbar ist, warum die CO₂-Konzentration und die Korngröße so wenig Einfluss haben. Mögliche Ursache ist die gewählte Probenvorbereitung. Die zu Beginn der Untersuchungen stehende Trocknung bei 105 °C entzieht den Proben das gesamte physikalisch gebundene Wasser und bereits Teile des chemisch gebundenen Wassers. Die anschließende Feuchtelagerung im Exsikkator in CO₂-freier Atmosphäre kann den Wasserverlust nur bei sehr langen Lagerungsdauern ausgleichen.

Der Anfangswassergehalt scheint von ausschlaggebender Bedeutung zu sein und kann durch die Befeuchtung im Reaktor während der Karbonatisierung nicht ausgeglichen werden. Eine Serie von insgeamt 15 Versuchen mit Zementstein macht diesen Sachverhalt deutlich: Bei allen Versuchen waren die Bedingungen während der Karbonatisierung gleich:

CO ₂ Konzentration	:	40 %
Durchfluss	:	150ml/min

Bewitterungszeit	:	6 Stunden
relative Luftfeuchte	:	70 %
Temperatur	:	22 °C

Unterschiede bestanden in der Zeit der Vorlagerung der Proben im Exsikkator (siehe Bild 12). Sie betrug minimal 7 Tage und maximal 140 Tage. Bild 12 zeigt, dass der Wassergehalt deutlich ansteigt und erst nach 140 Tagen eine Sättigung erreicht ist.



Bild 12: Wassergehalt vor der Karbonatisierung

Die Abhängigkeit der Massezunahme durch Karbonatisierung von der Dauer der Vorlagerung zeigt einen ähnlichen Verlauf.



Bild 13: Massezunahme nach der Karbonatisierung

Die erste Versuchsreihe beinhaltete 6 Einzelversuche. Diese 6 Versuche liefen nacheinander immer zur gleichen Tageszeit ab. Täglich wurde ein Versuch durchgeführt, d.h. nach 6 aufeinanderfolgenden Tagen war die gesamte Versuchsreihe abgeschlossen. Im Anschluss daran kam es zur Bestimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften.



Bild 14: relative Massezunahme bei einer CO₂ Konzentration von 40 %

In Bild 14 sind die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe einmal grafisch dargestellt. Die Messwerte stellen leider keine Reproduzierbarkeit dar. Es ist jedoch ein anderer Effekt zu erkennen. Von Versuch zu Versuch kommt es zu einem Anstieg der Massezunahme, was theoretisch hätte nicht sein dürfen. Im Anhang A sind die Messwerte tabellarisch aufgelistet. Jeder Versuch setzt sich aus 4 Einzelproben zusammen. Auch innerhalb der Einzelproben ist der Trend eindeutig zu erkennen.



Bild 15: relative Massezunahme bei einer CO₂ Konzentration von 40 %

Daraufhin erfolgte die Durchführung einer zweiten Versuchsreihe, welche eventuelle Fehler im Versuchsablauf ausräumen sollte. Es wurde verstärkt darauf acht gegeben, dass die Versuchsbedingungen und der Versuchsablauf bei allen Versuchen identisch sind. Die Versuchsreihe setzte sich wieder aus 6 Versuchen zusammen, welche nacheinander abgearbeitet wurden. Die Grafik in Bild 15 zeigt die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe. Das vollständige Messprotokoll befindet sich im Anhang A. Das Resultat der zweiten Versuchsreihe bestätigt den Trend aus der ersten Versuchsreihe. Es ist eine weitere Besonderheit aus den Messwerten abzulesen, da diese an die stetig steigende Massezunahme aus der ersten Versuchsreihe anknüpfen. Die stetige Massezunahme welche wiederum auf eine ansteigende Calcitbildung hinweist, wurden durch die Thermoanalysen im Anhang A bestätigt. D.h. die Umsetzung von Portlandit zu Calcit erhöht sich von Versuch zu Versuch. Die Proben aus der ersten und zweiten Versuchsreihe wurden alle zur gleichen Zeit in den Exsikkator gegeben, um in einer CO₂-freien Umgebung Feuchtigkeit aufzunehmen. Das bedeutet, die Proben waren unterschiedlich lange im Exsikkator, da sie mit einem Versatz von einem Tag aus der feuchten Umgebung entnommen wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Exsikkatorlagerung mit der Massezunahme positiv korreliert. Warum und weshalb das so ist, kann verschiedene Ursachen haben. Eine Variante wäre die unzureichende Wasseraufnahme durch das Kapillarporensystem. Das bedeutet, dass das Probenmaterial den für die Karbonatisierung optimalen Wassergehalt noch nicht erreicht hat. Weiterhin wäre es möglich, dass es während der Exsikkatorlagerung zu einer Nachhydratation der Proben gekommen ist. Damit es zu einer Bestätigung bzw. Entkräftung der o.g. Varianten kommen kann, erfolgte die Durchführung einer dritten Versuchsreihe.

Die dritte Versuchsreihe bestand aus drei Einzelversuchen, welche jeweils 4 Proben beinhalteten. Die Proben wurden 5 Monate im Exsikkator gelagert, damit das Kapillarporensystem ausreichend Feuchtigkeit aufnehmen konnte. Nach Ende der Lagerung wurden pro Versuch 4 Proben aus dem Exsikkator entnommen. 3 Proben wurden bei den o.g. Versuchsbedingungen im Rohrreaktor bewittert und im Anschluss untersucht. 1 Probe wurde nach der Entnahme aus
dem Exsikkator bis zur Massekonstanz bei 105 °C getrocknet und im Anschluss das glühbeständige Material bestimmt. Im Anhang A sind die Messergebnisse aufgelistet. Es ist keine relative Massezunahme, während der Exsikkatorlagerung, auch auf das glühbeständige Material zu erkennen, d.h. eine Nachhydratation oder eine ungewollte Karbonatisierung sind in diesem Fall auszuschließen. Inwieweit der Feuchtegehalt des Probenmaterials Einfluss auf den Karbonatisierungsgrad hat, kann mit dem aktuellen Stand der Versuche noch nicht eindeutig gesagt werden. Es ist erforderlich, dass sich weitere Versuchsserien anschließen.

Die Grafik in Bild 16 stellt die Ergebnisse aus der dritten Versuchsreihe dar. Die relativen Massezunahmen der einzelnen Versuche liegen sehr dicht beieinander und sind zudem auch nicht stetig ansteigend, wie dies in den ersten beiden Versuchsreihen zu erkennen war. Eine ausreichende Lagerung der Proben in einem Exsikkator wo eine Luftfeuchtigkeit von 80 % eingestellt ist, scheint den Karbonatisierungsgrad positiv zu beeinflussen. Ob die eingestellte relative Luft-feuchtigkeit im Reaktor einen Einfluss auf das Fortschreiten der Karbonatisierungsfront während der Bewitterung hat, muss durch gezielte Versuche herausgefunden werden. Die Zeitspanne um den optimalen Feuchtegrad des Probenmaterials zu erreichen, muss zeitlich stark verkürzt werden, damit der Vorberei-tungsaufwand in der Praxis minimal gehalten werden kann.



Bild 16: relative Massezunahme bei einer CO₂ Konzentration von 40 %

3.3.2 Gezielte Karbonatisierung von Modellbeton

Das Durchführungsschema der gezielten Karbonatisierung von Modellbetonen ist in Bild 17 zu sehen. Die Vorgehensweise lehnt sich an die Versuchsdurchführung von Zementstein an.



Bild 17: Durchführungsschema für die gezielte Karbonatisierung von Modellbetonen

Für die gezielte Karbonatisierung eines Modellbetons erfolgte die Herstellung von Probekörpern mit der in Tabelle 4 aufgeführten Zusammensetzung.

	Zuschlag	- Fraktion				
0/2 [kg/m³]	2/4 [kg/m³]	4/8 [kg/m³]	8/16 [kg/m³]	Zementmenge und Festigkeits- klasse [kg/m³]	Wasser [kg/m³]	Zusätze [kg/m³]
530,18	248,5	339,6	538,5	347,2 (CEMI 32,5R, Nr.210)	206,24	86,8 SFA

Tabelle 4: Zusammensetzung des Modellbetons

Die Betonwürfel hatten eine Seitenlänge von 15 cm und wurden in mehrere kleinere Würfel geteilt. In Bild 18 ist die Zerkleinerung schematisch dargestellt. Die Zerkleinerung erfolgte über eine Nasssägung.



Bild 18: Zerkleinerung des Modellbetons

Die gezielte Karbonatisierung erfolgte jeweils an 3 Würfeln mit einer Seitenlänge von 3,5 cm bei CO₂ Konzentrationen von 20, 40, 60, 80 und 100 %. Der Versuchszeitraum erstreckte sich über 6 Stunden in dem gleichmäßig durchströmten Rohrreaktor. Dabei wurde der 1. Würfel nach 2 Stunden, der 2. nach 4 Stunden und der 3. nach 6 Stunden aus dem Rohrreaktor entnommen.



Bild 19: Relative Massezunahme in Abhängigkeit von Zeit und CO₂ Konzentration

Das in Bild 19 dargestellte Diagramm zeigt den Verlauf der Massezunahme über einen definierten Zeitabschnitt in Abhängigkeit von der CO₂ Konzentration.

Es ist eindeutig zu erkennen, dass mit Anstieg der CO₂ Konzentration die Reaktion der Karbonatisierung beschleunigt wird. Weiterhin ist aus dem Diagramm zu entnehmen, dass mit zunehmender Karbonatisierungszeit die Massezunahme ansteigt, was wiederum auf die vermehrte Bildung von Calcit hindeutet.



Bild 20: Relative Massezunahme in Abhängigkeit von der Zeit

Die Zunahme der Masse kommt zum erliegen, sobald für die Karbonatisierung keine Reaktionspartner mehr zur Verfügung stehen, bzw. das Kapillarporensystem nicht mehr vollständig durchgängig ist. Das Diagramm im Bild 20 zeigt die Stagnation der Massezunahme, was in diesem Fall auf einen Porenverschluss hinweist, da die Würfel in ihren Abmessungen relativ groß sind und rein rechnerisch noch Portlandit vorhanden sein muss.

Damit an Modellbetonen ein optimaler Karbonatisierungsverlauf und die dazu entsprechende Geschwindigkeit eingestellt werden kann, ist es erforderlich die Korngröße dahingehend zu verändern, dass das gesamte Portlandit für den Karbonatisierungsprozess zur Verfügung steht. Die nachfolgenden Versuche werden dementsprechend ausgerichtet.

3.4 Nachweis der Qualitätsverbesserungen der Zuschläge

Das Ziel der Karbonatisierung war, die Qualität der rezyklierten Gesteinszuschläge zu verbessern, d.h. die Porosität des an den Primärzuschlägen anhaftenden Zementsteins zu verringern.

Im Bild 21 ist die Veränderung der Reindichte des Zementsteins aufgetragen in Abhängigkeit der verwendeten Korngröße und der CO₂ Konzentration, welche für die Karbonatisierung eingestellt wurde. Die Grafik zeigt, dass es bei den karbonatisierten Proben zu einem Anstieg der Reindichte kommt. Die Kapillarporosität nimmt mit Zunahme der Dichte ab und ist im Anhang A in den Porenradienverteilungen vor und nach der Karbonatisierung sehr schön zu erkennen.





Die einzelnen Versuche wurden mit mehreren Proben durchgeführt, damit es zu aussagekräftigen Ergebnissen kommt, welche auch auf den Hinblick der Reproduzierbarkeit Verwendung finden können. Dennoch kam es zu Resultaten, wie in Bild 21 zu sehen ist, z.B. höhere Reindichten bei geringeren CO₂ Konzentrationen, welche nicht sofort interpretiert werden konnten. Hier ist es erforderlich, dass nachfolgende Versuche gezielt diese Problematik untersuchen.



Bild 22: Reindichte in Abhängigkeit von Bewitterungszeit

Die Grafik in Bild 22 zeigt den Verlauf der Reindichte von Zementstein der Korngröße 2/4 während der Karbonatisierungszeit bei einer CO₂ Konzentrationen von 20 %. Auch hier wird das Zementsteingefüge mit der Bewitterungszeit dichter und es wird in den ersten Stunden, wie schon bei der Massezunahme in

Bild 11 zu erkennen war, ein Großteil des Portlandits karbonatisiert. Die einzelnen Messwerte der Reindichte, welche mit einem Heliumpyknometer ermittelt wurden, sind im Anhang A enthalten.

		Bewitterungszeit	
	0	3	12
		[h]	
Porosität [%]	35,02	32,41	25,24
Scheinbare	1,3673	1,4662	1,6027
Dichte [g/cm ³]			

Tabelle 5: Abhängigkeit der Porosität und der Dichte von der Bewitterungszeit

In der Tabelle 5 ist ein Teil der Messwerte dargestellt, welche mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie bestimmt wurden. Parallel zu der Ermittlung der Porosität und der Porenradienverteilung wurde die Dichte der Proben mit gemessen. Die dabei gewonnene Dichte ist aber keine eindeutig abgegrenzte Roh- oder Reindichte. Für die Interpretation der Ergebnisse hat dies jedoch keinen Einfluss. Die Werte zeigen eindeutig, dass es durch die Karbonatisierung zu einer Abnahme der Porosität kommt und gleichzeitig sich die Dichte erhöht. Im Bild 24 ist die Porenradienverteilung für die Proben aus Tabelle 5 in einer Grafik dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich der Kapillarporenanteil gegenüber der Referenzprobe mit zunehmender Karbonatisierungszeit verringert.

Die in Tabelle 5 und Bild 23 dargestellten Messwerte stammen aus Versuchen, wo die Karbonatisierung mit 20 % CO_2 abgelaufen ist.



Bild 23: Korrelation zwischen Reindichte und Massezunahme



Bild 24: Porenradienverteilung von ZS 2/4 vor und nach der Karbonatisierung

Der Zusammenhang zwischen Reindichte und der Massezunahme ist in Bild 23 grafisch abgebildet. Die aufgetragene positive Korrelation zeigt, dass mit der Zunahme der Masse auch die Reindichte ansteigt. Bild 23 zeigt die Korrelation zwischen Massezunahme und Reindichte bei einer CO_2 Konzentration von 20 %. Alle weiteren untersuchten CO_2 Konzentrationen sind im Anhang A zu finden.

Eine weitere Möglichkeit, um die Calcitbildung in den Poren nachzuweisen, ist die Ermittlung der spezifischen Oberfläche der Zementsteinproben vor und nach der Karbonatisierung. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der BET-Messung zu sehen und in Bild 25 ist der grafische Verlauf aufgezeichnet. Die spezifischen Oberflächen stammen aus der Versuchsreihe, wo die Zementsteinproben über einen Zeitraum von 12 Stunden bewittert wurden. Der Versuch wurde mit den in Tabelle 6 aufgeführten CO₂ Konzentrationen durchgeführt. Die Messwerte zeigen einen kontinuierlichen Anstieg der spezifischen Oberfläche, was auf die Menge des auskristallisierten Calcits zurückzuführen ist. Bei den mit unterschiedlichen CO₂ Konzentrationen karbonatisierten Proben besteht eine geringere Differenz zwischen den Messwerten der spezifischen Oberfläche, im Vergleich zu der nicht karbonatisierten Probe. D.h. auch hier bestätigt sich die Annahme, dass der größte Umsatz der Karbonatisierung in den ersten Stunden erfolgt.

	CO ₂ Konzentration					
	0	20	40	60	80	100
			[%	6]		_
spezifische Oberfläche [m²/g]	10,810	43,384	44,459	45,895	46,825	51,116

Tabelle 6: Veränderung der spezifischen Oberfläche durch die Karbonatisierung



Bild 25: Veränderung der spezifischen Oberfläche durch die Karbonatisierung

3.5 Karbonatisierungsverlauf von realen Betonen

Das Durchführungsschema der gezielten Karbonatisierung von realen Betonen ist in Bild 26 zu sehen.



Bild 26: Durchführungsschema für die gezielte Karbonatisierung von Betonbruch

Das Probematerial für die Versuche wurde von einer Recyclinganlage bezogen. Der aufbereitete Betonbruch lag in der Körnung 4/16 vor. Die Herkunft und die Zusammensetzung des Betonbruchs war nicht bekannt.

Der unbekannte Betonbruch 4/16 wurde in mehreren Versuchsreihen gezielt karbonatisiert. Die Bewitterungszeit wurde bei allen Versuchsserien konstant bei 6 Stunden gehalten. Nur die CO₂ Konzentration variierte zwischen den Versuchen. Bild 27 und Bild 28 zeigen die ersten Ergebnisse der gezielten Karbonatisierung von einem Praxisbeton. Auch bei diesen Versuchen kommt es zu einer dauerhaften Bindung von CO₂ durch die gezielte Karbonatisierung. Die prozentuale Massezunahme ist hier geringer als bei reinem Zementstein, da

das Probenmaterial aus Zuschlagkörnern mit anhaftendem Zementstein besteht. Inwieweit die Proben durch das in der Atmosphäre befindliche CO₂ vorkarbonatisiert waren, wurde in den ersten durchgeführten Versuchen nicht berücksichtigt. Der vorhandene natürliche Karbonatisierungsgrad der Praxisbetone ist jedoch im Vorfeld zu bestimmen, damit dieser bei den Versuchsergebnissen Berücksichtigung findet.



Bild 27: Relative Massezunahme in Abhängigkeit von der CO₂ Konzentration



Bild 28: Rohdichte in Abhängigkeit von der CO₂ Konzentration

3.6 Bilanzierung der CO₂-Aufnahme durch die Zementpasten, Modellbetone und realen Betone

Der Vorgang der Karbonatisierung kann mit Hilfe der Resultate aus Abschnitt 3.3 bilanziert werden.

Die Ergebnisse der Thermoanalyse der karbonatisierten Zementsteinproben haben ergeben, dass es zu einem Gesamtmasseverlust von ca. 30 % nach dem Glühen kommt. Davon gehen ca. 20 % auf das Abspalten von CO₂ aus CaCO₃ zurück. Anhand dieser Werte kann eine Beispielrechnung aufgemacht werden, die verdeutlicht, wie viel 1 kg Portlandzement CO₂ durch Karbonatisierung dauerhaft, laut den Versuchsergebnissen, binden kann. Der für die Zementpasten und Modellbetone verwendete Portlandzement hat einen Glühverlust von 2,5 %, d.h. 1 kg PZ hat einen Masseverlust von 0,025 kg. Die Masse des glühbeständigen Materials beträgt somit 0,975 kg und ist vor und nach der Karbonatisierung gleich. Aus 1 kg PZ entsteht ca. 1,23 kg Zementstein [Loc00]. Wird dieser Zementstein karbonatisiert kommt es zu einer Massezunahme, die Gesamtmasse beträgt dann 1,393 kg karbonatisierter Zementstein. Der Gesamtmasseverlust beträgt laut Thermoanalyse 30 % und ergibt nach dem Glühen wieder eine Masse von 0,975 kg. Die thermische Analyse hat weiterhin ergeben, dass 2/3 des Masseverlustes durch die Abspaltung von CO₂ aus CaCO₃ entstanden sind. Das bedeutet, dass in 1,393 kg karbonatisiertem Zementstein 0,279 kg CO₂ chemisch gebunden sind. Der jetzige Ergebnisstand bringt ein Resultat hervor, das besagt, dass 1 kg PZ ca. 280 g CO₂ durch Karbonatisierung chemisch, nach 24 h bei 20 % CO₂, binden kann (siehe Bild 29).

49,82gCO₂ / 100g PZ nach Theorie Karbonatisierungsgrad von ca. 50 %

Überträgt man das Ergebnis auf Beton bzw. auf rezyklierte Gesteinszuschläge, erhält man eine CO₂ Bindung pro 1 m³ Beton von ca. 84 kg CO₂, bei 300 kg verwendeten PZ/m³ Beton. Die Menge an CO₂ welche durch Karbonatisierung gebunden werden konnte, liegt bereits über dem vorhandenen Portlanditgehalt (siehe Abschnitt 3.1.2), was auf eine beginnende Karbonatisierung der CSH-Phasen hinweist. Diese Phasenneubildung lässt sich auch in der Thermoanalyse erkennen. Das CO₂ Reduktionspotential zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieses Abschlussberichtes liegt bei ca. 84 kg CO₂/m³ rezykliertem Beton. Bei der anfallenden Menge von 16 Mio.m³ Betonbruch 2006 wäre es möglich gewesen, 1,344 Mio.t CO₂ durch Karbonatisierung dauerhaft in den Betonbruch chemisch zu binden.

Ca. 45 kg CO₂ können durch Karbonatisierung in 1 m³ Beton chemisch gebunden werden, wenn lediglich der Portlandit umgewandelt wird. In den 16 Mio.m³ Betonbruch, die im Jahr 2006 angefallen sind, hätte man durch eine gezielte Karbonatisierung theoretisch 720.000 t CO₂ chemisch binden können

Die Bilanzierung beschreibt jedoch noch nicht den idealen Verlauf, da die Ergebnisse der Karbonatisierung noch weiter optimiert werden können und müssen. Der zeitliche Verlauf der Karbonatisierung und die CO₂ Konzentration ist der Calcitsättigung in den Kapillarporen weiter anzupassen.



Bild 29: Schematische Darstellung der Massezunahme von PZ und Beton

Fazit

Die ersten Versuche bzw. Versuchsreihen haben sich mit der gezielten Karbonatisierung von Zementstein über Modellbetone bis hin zu Praxisbetonen beschäftigt. In diesem ersten Stadium wurde der Schwerpunkt auf die gezielte Karbonatisierung von Zementstein gelegt, da die zu Beginn gewonnenen Versuchsergebnisse weitere Fragestellungen hervorbrachten.

Damit es zu einer wissenschaftlich fundierten Aussage für die gezielte Karbonatisierung von Modell- bzw. Praxisbetonen kommen kann, ist die Untersuchung an Zementstein Voraussetzung. Zementstein ist sowohl im Modell- wie auch im Praxisbeton die Matrix welche gezielt karbonatisiert werden soll. Wenn der optimale Karbonatisierungsprozess an reinem Zementstein versuchstechnisch ausgelotet wurde, kann die gewonnene Versuchsdurchführung auf Modell- und Praxisbetone angepasst werden.

Die Versuche an Zementstein waren sehr umfangreich und haben verschiedene Versuchsparameter beleuchtet und miteinander kombiniert. Dabei kam es zu Abgrenzungen im Versuchsablauf, um so den optimalen Karbonatisierungsverlauf zu finden. Die ersten Zementsteinproben wurden aus verschiedenen Korngrößen zusammengestellt und über einen relativ langen Zeitraum bei verschiedenen CO₂ Konzentrationen bewittert. Die Ergebnisse und die anschließenden Untersuchungen haben gezeigt, dass es zu einer beschleunigten Karbonatisierung kommt. Es kam jedoch nicht zu einer weit abgestuften Steigerung der Karbonatisierung mit Erhöhung der CO₂ Konzentration, wie zu erwarten war. Es ist zwar ein Wachstum erkennbar, jedoch im Verhältnis zu gering. Daraufhin wurde die Korngröße 2/4 konstant gehalten und der zeitliche Ablauf in verschiedene Richtungen varijert bei unterschiedlichen CO₂ Konzentrationen. Die dabei erlangten Resultate lassen erste Aussagen über den Karbonatisierungsverlauf zu. Die gezielte Karbonatisierung mit erhöhter CO₂ Konzentration verläuft sehr stark in den ersten 6 Stunden ab. Hier erfolgt, bezogen auf die gesamte Bewitterungszeit, der prozentual größte Massenzuwachs. Ob diese Erscheinung auf den fortschreitenden Porenverschluss, die unzureichende Nachlieferung von Feuchtigkeit in die Poren oder auf den zur Neige gehenden Portlanditgehalt zurückzuführen ist, muss durch weitere Versuche klargestellt werden.

Mit den Erkenntnissen aus den Versuchen mit Zementstein wurden erste Versuche an Modell- und Praxisbetonen vorgenommen. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse weisen ähnliche Tendenzen auf. Die Versuche an Modell- und Praxisbetonen befinden sich noch in der Anfangsphase und werden zur Zeit aufbauend auf die Versuche mit Zementstein weitergeführt.

Alle Versuchsergebnisse zeigen den Erfolg der gezielten Karbonatisierung. Es kommt zu einer dauerhaften Bindung von CO₂ und einer Verbesserung der Materialeigenschaften. Das weiterführende Ziel ist es, die Randbedingungen der Versuche dahingehend zu verändern, das die optimalen Einstellungen für den Versuchsablauf gefunden und wissenschaftlich begründet werden können. Für diese Untersuchungen ist es erforderlich, dass die Versuchsanlage erweitert und umgebaut wird, damit die Temperatur und die Luftfeuchtigkeit zwischen den Versuchen variiert werden kann. Zunächst soll die Versuchsapparatur so ergänzt und weiterentwickelt werden, dass die äußere Einflussgröße Tempera-

tur bis zur Entwässerung der CSH-Phasen variiert werden kann. Die so veränderte Anlage soll die Korrelationen zwischen der CO₂ – Aufnahme und der Temperatur aufzeigen. Diese Variante zielt auf den Praxiseinsatz ab, wo Rauchgas mit einer vorgegebenen Temperatur direkt für die Karbonatisierung zum Einsatz kommen könnte. Im nächsten Schritt soll die Versuchsmethode und – apparatur so ergänzt und weiterentwickelt werden, dass Routinemessungen an einer großen Anzahl von Proben durchgeführt werden können. Der sich daran angliedernde Forschungsbedarf soll Aufschluss geben, inwieweit sich der Prozess noch beschleunigen lässt und wie die praktische Umsetzung und ein technischer Reaktor aussehen kann. Die Entwicklung und Betreibung einer technischen Versuchsapparatur schlagen dann die Brücke zwischen Theorie und Praxis. Am Ende der labortechnischen Auswertung sollte der nahtlose Übergang in die Praxisanwendung erfolgen. Das Planen und Betreiben einer Anlage im Praxismaßstab würde hierbei den Abschluss der Untersuchungen bilden. Wobei die Anlage über einen längeren Zeitraum in betrieb gehen sollte, um so die Auswertung mit reproduzierbaren Ergebnissen zu hinterlegen, welche dann für andere Anlagen herangezogen werden können. Außerdem sollte es einen Versuchsabschnitt geben, der sich mit der erneuten Betonherstellung von karbonatisierten Rezyklaten beschäftigt.

Literaturverzeichnis

[TBH09] C.R. TOWNSEND, M.BEGON, J.L. HARPER: Ökologie, Springer Verlag, 2.Auflage, 2009 [KS06] H. KNOBLAUCH, U. SCHNEIDER: Bauchemie, Werner Verlag, 6.Auflage, 2006 [Kle99] P. KLEMMER: Die Klimadebatte, VGB KraftwerksTechnik79, 1999 [Umw96] UMWELTBUNDESAMT: Jahresbericht 1995, Berlin, 1996 [Sch06] T. SCHOLTEN: Der Kohlenstoff-Kreislauf, Eberhard Karls Universität Tübingen, 2006 [SW98] J. STARK, B. WICHT: Anorganische Bindemittel, Bauhaus-Universität Weimar, 1998 [Loc00] F.W. LOCHER: Zement, Verlag Bau+Technik, 2000 [WT95] R.WEBER, R.TEGELAAR: Guter Beton, Beton-Verlag GmbH, 1995 [SW01] J. STARK, B. WICHT: Dauerhaftigkeit von Beton, Bauhaus-Universität Weimar, 2001 [Kro83] J. KROPP: Karbonatisierung und Transportvorgänge im Zementstein, Universität Karlsruhe, 1983 [Bie88] T.A.BIER: Karbonatisierung und Realkalisierung von Zementstein und Beton, Universität Fridericiana zu Karlsruhe, 1988 [Wan93] S.WANG: Berechnung des Karbonatisierungsfortschritts in Betonbauteilen, RWTH Aachen, 1993 [Jac94] F.PH.JACOBS: Permeabilität und Porengefüge Zementgebundener Werkstoffe, AEDIFICATIO Verlag, 1994 [WKLFW92] F.H.WITTMANN, J.KROPP, P.LUNK, M.FIEBRICH, R.WOLFSEHER: Feuchtigkeitstransport und Dauerhaftigkeit von Beton, WTA-Schriftreihe Heft 3, 1992 R.KARSTEN: Bauchemie, C.F. Müller Verlag Heidelberg, [Kar96] 10.Auflage, 1996 [Ben06] R.BENEDIX: Bauchemie, B.G. Teubner Verlag, 3.Auflage, 2006

- [bdz08] BUNDESVERBAND DER DEUTSCHEN ZEMENTINDUSTRIE e.V.: Zahlen und Daten, 2008
- [Bas71] A.BASALLA: *Baupraktische Betontechnologie*, Bauverlag GmbH, 3.Auflage, 1971
- [Hei08] HEIDELBERGCEMENT AG: *Betontechnische Daten*, Heidelberg-Cement AG, 2008
- [HC89] W.F.HEMMINGER, H.K.CAMMENGA: *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer Verlag Berlin/Heidelberg, 1989
- [Sch72] D.SCHULTZE: *Differentialthermoanalyse*, Verlag Chemie, Weinheim, 1972
- [Exn00] K.EXNER: *Bewitterung von Kalk- und Zementmörteln mit CO*₂, SO₂ und NO_x, Universität-Gesamthochschule Siegen, Dissertation 2000
- [Ada06] T.ADAM: *Ein Modell zur Berechnung der Hydratation von Beton in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt*, Technische Universität Darmstadt, Dissertation 2006
- [Kul02] T.KULHAWY: Mineralogische Untersuchungen zum komplexen Reaktionsverhalten von C-S-H Phasen in Zementgebundenen Baustoffen, Universität Hannover, Dissertation 2002
- [Tho02] S.THOKE-WEIDLICH: Alkaliionendiffusion in carbonatisierte und nicht carbonatisierte Betone, Universität Hannover, Dissertation 2002
- [Sch06] K.SCHINDLER: Verbesserung physikalischer Eigenschaften von Recycling-Baustoffen, Bauhaus-Universität Weimar, Diplomarbeit 2006
- [CATCC08] M.CASTELLOTE, C.ANDRADE, X.TURRILLAS, J.CAMPO, G.J.CUELLO: Accelerated carbonation of cement pastes in situ monitored by neutron diffraction, Cement and Concrete Research 38 (1365-1373), 2008[^]
- [CFAA09] M.CASTELLOTE, L.FERNANDEZ, C.ANDRADE, C.ALONSO: Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO2 concentrations, Materials and Structures Vol. 42 (2009) pp. 515–525
- [GN07] S.GHOSHAL, R.A.NIVEN: Carbon Dioxide Uptake Rate and Extent during Accelerated Curing of concrete, The 12th International Congress on the Chemistry of Cement. Montreal, Canada, July 8-13 2007

- [PG07] C.PADE, M.GUIMARAES: The CO2 uptake of concrete in a 100 year perspective, Cement and Concrete Research 37 (1348-1356), 2007
- [Rah91] K.Rahlwes: Recycling von Stahlbeton- und Stahlverbundkonstruktionen – Ansätze zu einer umweltökonomischen Bewertung, Vortrag auf dem Deutschen Betontag 1991 in Berlin
- [Kna10] F.Knappe: *Pilotprojekt Ludwigshafen Der Einsatz von RC-Beton aus abfallwirtschaftlicher und ökologischer Sicht*, Vortrag auf der Fachtagung Recycling R`10 2010 in Weimar
- [Met10] A.Mettke: *RC-Beton Qualität und Qualitätssicherung*, Vortrag auf der Fachtagung Recycling R`10 2010 in Weimar

Quellenverzeichnis

- [1] 1. bis 6. Monitoring Bericht: *www.arge-kwtb.de*
- [2] Anhang D zum Rohstoffbericht: www.wbn-baustoffe.de
- [3] CO₂ Emissionen: www.umweltbundesamt-daten-zur-umwelt.de
- [4] Zementproduktion: *http://www.co2-handel.de*

Anhang

1 Anhang A – Versuchsergebnisse	57
Tabelle A 1: Massezunahme bezogen auf Zeit und w/z-Wert	57
Tabelle A 2: Berechnung des Umsatzes an CaCO ₃	57
Tabelle A 3: Massezunahme in Abhängigkeit der Korngröße bei 20 % CO ₂	61
Tabelle A 4: Massezunahme in Abhängigkeit der Korngröße bei 40 % CO ₂	63
Tabelle A 5: Massezunahme in Abhängigkeit der Korngröße bei 60 % CO ₂	64
Tabelle A 6: Massezunahme in Abhängigkeit der Korngröße bei 80 % CO ₂	.65
Tabelle A 7: Massezunahme in Abhängigkeit der Korngröße bei 100 % CO ₂	66
Tabelle A 8: Reindichte in Abhängigkeit von Korngröße und CO ₂ Konzentration	66
Tabelle A 9: Massezunahme nach 3 h Bewitterung in Abhängigkeit von der CO ₂ Konzentration	67
Tabelle A 10: Massezunahme nach 6 h Bewitterung in Abhängigkeit von der CO ₂ Konzentration	68
Tabelle A 11: Massezunahme nach 12 h Bewitterung in Abhängigkeit von der CO ₂ Konzentration	69
Tabelle A 12: Massezunahme nach 24 h Bewitterung in Abhängigkeit von der CO ₂ Konzentration	70
Tabelle A 13: Massezunahme nach 48 h Bewitterung in Abhängigkeit von der CO ₂ Konzentration	71
Tabelle A 14: Reindichte in Abhängigkeit von Bewitterungszeit und CO ₂ Konzentration	71
Tabelle A 15: Ergebnisse der Thermoanalyse (TG/DTG) der ZS-Proben P1- P6	78
Tabelle A 16: Ergebnisse der Thermoanalyse (TG/DTG) der ZS-Proben P7- P11	78
Tabelle A 17: Massezunahme nach 6 h Bewitterung (V45 – V50)	79
Tabelle A 18: Massezunahme nach 6 h Bewitterung (V54 – V59)	80
Tabelle A 19: Ergebnisse der Thermoanalyse (TG/DTG) der ZS-Proben V00-V59	84
Tabelle A 20: Massezunahme nach 6 h Bewitterung (V60)	85
Tabelle A 21: Massezunahme nach 6 h Bewitterung (V61)	85
Tabelle A 22: Massezunahme nach 6 h Bewitterung (V62)	86
Tabelle A 23: Massezunahme bezogen auf Zeit und CO ₂ Konzentration	87
Tabelle A 24: Massezunahme bezogen auf die Zeit	87

Bild A 1: Umsatz von CaCO₃ in Abhängigkeit von Zeit und w/z-Wert59 Bild A 2: Thermische Analyse von ZS-Quadern (96 h, w/z-0,3)59

Bild A 3 ⁻ Thermische Analyse von ZS-Quadern (96 h. w/z-0 4)	60
Bild A 4: Thermische Analyse von ZS-Quadern (96 h. w/z-0.5)	60
Bild A 5: Porenradienverteilung von ZS 2/4 vor und nach der	
Karbonatisierung	62
Bild A 6: Porenradienverteilung von ZS 4/8 vor und nach der	
Karbonatisierung	62
Bild A 7: Porenradienverteilung von ZS 2/4 vor und nach der	
Karbonatisierung	72
Bild A 8: Korrelation zwischen Reindichte und Massezunahme (20 % CO ₂)	72
Bild A 9: Korrelation zwischen Reindichte und Massezunahme (40 % CO ₂)	73
Bild A 10: Korrelation zwischen Reindichte und Massezunahme (60 % CO2))73
Bild A 11: Korrelation zwischen Reindichte und Massezunahme (80 % CO2))74
Bild A 12: Korrelation zwischen Reindichte und Massezunahme (100 %	
CO ₂)	74
Bild A 13: Thermische Analyse von ZS-2/4 nicht karbonatisiert	75
Bild A 14: Thermische Analyse von ZS-2/4 karbonatisiert bei 20 % CO2	75
Bild A 15: Thermische Analyse von ZS-2/4 karbonatisiert bei 40 % CO2	76
Bild A 16: Thermische Analyse von ZS-2/4 karbonatisiert bei 60 % CO2	76
Bild A 17: Thermische Analyse von ZS-2/4 karbonatisiert bei 80 % CO2	77
Bild A 18: Thermische Analyse von ZS-2/4 karbonatisiert bei 100 % CO2	77
Bild A 19: Thermische Analyse von ZS-2/4 nicht karbonatisiert (V00)	81
Bild A 20: Thermische Analyse von ZS-2/4 karbonatisiert bei 40 % CO ₂	
(V54)	81
Bild A 21: Thermische Analyse von ZS-2/4 karbonatisiert bei 40 % CO ₂	
(V55)	82
Bild A 22: Thermische Analyse von ZS-2/4 karbonatisiert bei 40 % CO ₂	00
	82
Bild A 23: Thermische Analyse von $2S-2/4$ karbonatisiert bei 40 % CO ₂	83
Pild A 24: Thermische Analyse von ZS 2/4 karbonatisiert hei 40 % CO.	05
(V58)	83
Bild A 25: Thermische Analyse von 7S-2/4 karbonatisiert bei 40 % CO ₂	
(V59)	84
• •	

1 Anhang A – Versuchsergebnisse

Versuchsergebnisse Zementpasten

Die im Anhang aufgelisteten Diagramme und Tabellen sind die Grundlage für die dargestellten Ergebnisse und Schlussfolgerungen.

Quader	Zeit [h]	Trockenmas- se vor dem Versuch [ɑ]	Trockenmas- se nach dem Versuch [ɑ]	Massezu- nahme [ɑ]	relative Massezu- nahme [%]			
		[0]	w/z-0,3	101				
1 2 3 4	24 48 72 96	53,2 57,6 59,5 60,2	53,3 58,1 61,0 62,6	0,1 0,5 1,5 2,4	0,19 0,87 2,52 3,99			
	<u> </u>		w/z-0,4	,	,			
1 2 3 4	24 48 72 96	40,8 51,4 51,7 50,8	41,0 53,8 56,2 56,0	0,2 2,4 4,5 5,2	0,49 4,67 8,70 10,24			
	w/z-0,5							
1 2 3 4	24 48 72 96	42,9 46,4 45,6 42,5	43,6 48,9 50,5 49,9	0,7 2,5 4,9 7.4	1,63 5,39 10,75 17,41			

Tabelle A	1.	Massezunahme	bezogen	auf Zeit und	w/z-Wert
Tubelle / (Massezunannie	bezogen		

Tabelle A 2: Berechnung des Umsatzes an CaCO₃

 Berechnung des Zementgehaltes in den Probekörpern (Zementsteinquadern) 								
Vollständig hydratisierter Zement enthält nach der Trocknung bei 105°C im Mittel rund 0,23gH₂O/gZement .								
Zementstein	=	Wasser	+	Zement				
	=	0,23 x PZ	+	PZ				
	=	1,23 x PZ						
Zement	=	ZS	/	1,23				
	Quader 1	Quader 2	Quader 3	Quader 4				
Zementsteinmasse	53,2	57,6	59,5	60,2				
Zementmasse	43,3	46,8	48,4	48,9	w/z-0,3			

Zementsteinmasse	40,8	51,4	51,7	50,8	w/= 0.4
Zementmasse	33,2	41,8	42,0	41,3	W/Z-0,4
Zementsteinmasse	42,9	46,4	45,6	42,5	w/= 0 E
Zementmasse	34,9	37,7	37,1	34,6	w/z-0,5

2. Berechnung der maximalen CO₂ Aufnahme mit der Steinour Formel

CO ₂ Gehalt in %	=	0,785(CaO – 0,7·SO₃) + 1,091·MgO +
		1,42·Na ₂ O + 0,935·K ₂ O
	=	0,785(58 – 0,7·2,8) + 1,091·2,3 + 1,42·0,3 +
		0,935.0,95
	=	47,81%

	Quader 1	Quader 2	Quader 3	Quader 4	
Zementmasse	43,3	46,8	48,4	48,9	w/ z 0 3
max. CO ₂ Aufnah.	20,7	22,4	23,1	23,4	W/Z-0,3
Zementmasse	33,2	41,8	42,0	41,3	w/=0.4
max. CO ₂ Aufnah.	15,9	20,0	20,1	19,7	W/Z-0,4
Zementmasse	34,9	37,7	37,1	34,6	w/ 7 05
max. CO ₂ Aufnah.	16,7	18,0	17,7	16,5	w/z-0,5

3. Berechnung der maximal zu entstehenden CaCO₃ Menge

Ca(OH) ₂ +	CO ₂ 44 g/mol	+ $H_2O \rightarrow$	CaCO₃ 100,1 g/mol	+	2H ₂ O
	Quader 1	Quader 2	Quader 3	Quader 4	
max. CO ₂ Aufnah.	20,7	22,4	23,1	23,4	w/ z 0 3
max. CaCO ₃	47,0	50,9	52,6	53,2	w/z-0,3
max.CO ₂ Aufnah.	15,9	20,0	20,1	19,7	w/=0.4
max. CaCO ₃	36,1	45,5	45,7	44,9	W/Z-0,4
max.CO ₂ Aufnah.	16,7	18,0	17,7	16,5	w/ 7 05
max. CaCO₃	37,9	41,0	40,3	37,6	w/z-0,3

4. Berechnung des Umsatzes an CaCO₃ in Abhängigkeit von der Zeit

Umsatz	=	CaCO _{3 tatsächlich} /		CaCO _{3 maxir}	nal
	Quader 1	Quader 2	Quader 3	Quader 4	
	24 N	48 N	72 N	96 N	I
tat. CaCO₃	0,1	0,5	1,5	2,4	
max. CaCO₃	47,0	50,9	52,6	53,2	w/= 0.2
Umsatz	0,0021	0,0098	0,0285	0,0451	W/Z-0,3
Umsatz [%]	0,21	0,98	2,85	4,51	
tat. CaCO ₃	0,2	2,4	4,5	5,2	
max. CaCO₃	36,1	45,5	45,7	44,9	w/= 0.4
Umsatz	0,0055	0,0528	0,0984	0,1158	W/Z-0,4
Umsatz [%]	0,55	5,28	9,84	11,58	
tat. CaCO ₃	0,7	2,5	4,9	7,4	w/z-0,5

max. CaCO ₃	37,9	41,0	40,3	37,6	
Umsatz	0,0185	0,0609	0,1215	0,1969	
Umsatz [%]	1,85	6,09	12,15	19,69	



Bild A 1: Umsatz von CaCO₃ in Abhängigkeit von Zeit und w/z-Wert



Bild A 2: Thermische Analyse von ZS-Quadern (96 h, w/z-0,3)



Figure: Experiment:4_05a(Po:01,40mg,DSC-Pt,Lu)1000->(10,90) Crucible:PT 110 µl SETARAM AtmosphereLuft 17.08.2009 Procedure: 30->1000(10,90) 30->1000(10,90) (Zone 2) Mass (mg): 50,16 SETSYS - 1750_ds Heat Flow/mW Tg/% **∱ Ехо** λ 0 -5 -5 -10 Masseverlust Ca(OH)2: -1,4670 % -10 -15 -15 -20 -25 Masseverlust CaCO3: -16,0385 % -20 -30 -25 -35 Masseverlust gesamt: -33,2179 % -30 -40 100 300 400 500 600 800 Sample temperature/°C 200 700

Bild A 4: Thermische Analyse von ZS-Quadern (96 h, w/z-0,5)

CO ₂ Konzentration	Korngröße	Probe	Trockenmasse nicht karbonatisiert	Masse nach Exsik- katorlagerung	Masse nach 24 h Bewitterung	Masse nach 48 h Bewitterung		Masse nach 72 h Bewitterung	Masse nach 96 h Bewitterung	Trockenmasse kar- bonatisiert	relative Massezu- nahme
[%]	[mm]	1	[g]	[g]	[g]	[(<u>]</u>	[g]	[g]	[g]	[%]
	0,25/2	1	10,003	10,558	11,645	Masse vor der Zerkleinerung	Masse nach der Zerkleinerung	12,386	12,467	11,423	14,20
		2	10,059	10,605	11,741	12,293	12,170	12,433	12,511	11,462	13,95
20	2/4	1	10,020	10,654	11,689	Masse vor der Zerkleinerung	Masse nach der Zerkleinerung	12,469	12,562	11,541	15,18
		2	10,040	10,688	11,732	12,352	12,223	12,524	12,614	11,597	15,51
	4/8	2	9 087	10,736	11,862	12, Masse vor der Zerkleinerung	Table	12,700	12,798	11,751	14,95

Tabelle A 3: Massezunahme in Abhängigkeit der Korngröße bei 20 % CO2



Bild A 5: Porenradienverteilung von ZS 2/4 vor und nach der Karbonatisierung



Bild A 6: Porenradienverteilung von ZS 4/8 vor und nach der Karbonatisierung

CO ₂ Konzentration	Korngröße	Probe	Trockenmasse nicht karbonatisiert	Masse nach Exsik- katorlagerung	Masse nach 24 h Bewitterung	Masse nach 48 h	Bewitterung	Masse nach 72 h Bewitterung	Masse nach 96 h Bewitterung	Trockenmasse kar- bonatisiert	relative Massezu- nahme
[%]	[mm]	4	[g]	[g]	[g]	[9]]	[g]	[g]	[g]	[%]
	0,25/2	1	10,178	10,895	12,312	Masse vor der Zerkleinerung	Masse nach der Zerkleinerung	12,994	13,162	11,990	17,83
		2	10,115	10,821	12,241	12,700	12,575	12,872	13,033	11,880	17,45
40	2/4	1	10,065	10,633	11,779	Masse vor der Zerkleinerung	Masse nach der Zerkleinerung	12,492	12,679	11,703	16,27
		2	10,099	10,674	11,742	12,253	12,118	12,447	12,613	11,643	15,29
		1	10,425	11,012	12,171	12,	678	12,958	13,120	12,106	16,13
	4/8	0				Masse vor der Zerkleinerung	Masse nach der Zerkleinerung				
		2	10,279	10,856	12,040	12,535	12,436	12,751	12,907	11,922	15,98

Tabelle A 4: Massezunahme in Abhängigkeit der Korngröße bei 40 % CO2

CO ₂ Konzentration	Korngröße	Probe	Trockenmasse nicht karbonatisiert	Masse nach Exsik- katorlagerung	Masse nach 24 h Bewitterung	Masse nach 48 h	Bewitterung	Masse nach 72 h Bewitterung	Masse nach 96 h Bewitterung	Trockenmasse kar- bonatisiert	relative Massezu- nahme
[%]	[mm]	4	[g]	[g]	[g]	[9]	3]	[g]	[g]	[g]	[%]
	0,25/2	1	10,134	10,770	12,214	Masse vor der Zerkleinerung	Masse nach der Zerkleinerung	12,827	12,913	11,873	17,16
		2	10,127	10,763	12,241	12,677	12,543	12,810	12,905	11,864	17,15
60	2/4	1	10,110	10,730	12,083	Masse vor der Zerkleinerung	Masse nach der Zerkleinerung	12,744	12,849	11,814	16,86
		2	10,202	10,827	12,199	12,680	12,540	12,843	12,943	11,916	16,80
	4/8	1	10,174	10,784	12,175	Zerkleinerung	Masse nach der Zerkleinerung	12,891	13,003	11,946	17,42
		2	10,116	10,722	12,099	12,573	12,479	12,760	12,859	11,845	17,09

Tabelle A 5: Massezunahme in Abhängigkeit der Korngröße bei 60 % CO2

CO ₂ Konzentration	Korngröße	Probe	Trockenmasse nicht karbonatisiert	Masse nach Exsik- katorlagerung	Masse nach 24 h Bewitterung	Masse nach 48 h	Bewitterung	Masse nach 72 h Bewitterung	Masse nach 96 h Bewitterung	Trockenmasse kar- bonatisiert	relative Massezu- nahme
[%]	[mm]	4	[g]	[g]	[g]	[(<u>]</u>	[g]	[g]	[g]	[%]
	0,25/2	1	10,293	10,995	13,360	Masse vor der Zerkleinerung	Masse nach der Zerkleinerung	14,137	14,202	12,731	23,69
		2	10,376	11,087	13,520	14,081	13,842	14,173	14,238	12,815	23,51
80	2/4	1	10,103	10,758	12,867	Masse vor der Zerkleinerung	Masse nach der Zerkleinerung	13,731	13,799	12,459	23,32
		2	10,161	10,846	13,043	13,724	13,487	13,837	13,911	12,541	23,42
	4/8	1	10,113	10,766	13,038	13, Masse vor der Zerkleinerung	802 Masse nach der Zerkleinerung	13,893	13,949	12,521	23,81

Tabelle A 6: Massezunahme in Abhängigkeit der Korngröße bei 80 % CO2

CO ₂ Konzentration	Korngröße	Probe	Trockenmasse nicht karbonatisiert	Masse nach Exsik- katorlagerung	Masse nach 24 h Bewitterung	Masse nach 48 h Bewitterung		Masse nach 72 h Bewitterung	Masse nach 96 h Bewitterung	Trockenmasse kar- bonatisiert	د relative Massezu- مالسه
[/0]	[[]]]]	1	10.255	10.950	<u>13.201</u>	13	J] 849	L9 14.046	<u>[9]</u> 14.114	12.650	[/0] 23.35
	0,25/2				10,201	Masse vor der Zerkleinerung	Masse nach der Zerkleinerung	,		.2,000	
		2	10,183	10,874	13,177	13,804	13,614	13,910	13,972	12,555	23,29
		1	10,339	10,994	13,040	13,	806	14,026	14,111	12,719	23,02
100	2/4					Masse vor der Zerkleinerung	Masse nach der Zerkleinerung				
		2	10,172	10,853	12,869	13,662	13,481	13,803	13,885	12,505	22,94
		1	11,530	12,246	14,638	15,	499	15,747	15,834	14,229	23,41
	4/8					Masse vor der Zerkleinerung	Masse nach der Zerkleinerung				
		2	11,165	11,897	14,187	14,997	14,848	15,159	15,240	13,728	22,96

Tabelle A 7: Massezunal	me in Abhängigkeit der	r Korngröße bei	100 % CO ₂
	00	0	_

Tabelle A 8: Reindichte in Al	bhängigkeit von	Korngröße un	d CO ₂ Konzentration
-------------------------------	-----------------	--------------	---------------------------------

			96 h Be	witterung						
		CO ₂ Konzentration [%]								
	0	20	40	60	80	100				
0,25/2	2,3054	2,3976	2,5233	2,4741	2,5202	2,5586				
2/4	2,3054	2,4774	2,3641	2,4747	2,5208	2,4719				
4/8	2,3054	2,5291	2,5393	2,4954	2,5211	2,5243				
			Reindich	nte [g/cm ³]	1					

CO ₂ Konzentration	Probe	Trockenmasse nicht karbonatisiert	Masse nach Exsik- katorlagerung	Masse nach 3 h Bewitterung	Trockenmasse kar- bonatisiert	relative Massezu- nahme	relative Massezu- nahme auf das Glühbeständige	relative Massezu- nahme auf das Glühbeständige (Mittelwert)
[%]		[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[%]	[%]
	1	4,695	5,072	5,272	4,848	0,153	3,90	
0	2	4,938	5,242	5,436	5,077	0,139	3,38	3.68
(1)	3	4,788	5,173	5,386	4,950	0,162	4,04	0,00
	4	4,712	5,088	5,286	4,845	0,133	3,39	
	1	4,939	5,236	5,451	5,097	0,158	3,83	
Q	2	4,999	5,295	5,497	5,145	0,146	3,50	3.88
4	3	5,026	5,329	5,547	5,191	0,165	3,93	0,00
	4	4,731	5,096	5,319	4,900	0,169	4,26	
	1	4,850	5,241	5,438	5,003	0,153	3,78	
0	2	4,694	5,066	5,247	4,844	0,150	3,83	3 50
9	3	5,010	5,321	5,509	5,160	0,150	3,59	3,33
	4	4,744	5,106	5,291	4,868	0,124	3,15	
	1	4,765	5,143	5,390	4,959	0,194	4,87	
0	2	4,717	5,093	5,325	4,905	0,188	4,77	4 62
ω	3	5,072	5,380	5,623	5,259	0,187	4,43	4,02
	4	4,983	5,288	5,521	5,165	0,182	4,39	
	1	4,758	5,173	5,498	5,040	0,282	7,09	
0	2	4,779	5,181	5,499	5,050	0,271	6,81	6.40
10(3	4,999	5,338	5,638	5,246	0,247	5,97	0,40
	4	5,003	5,336	5,630	5,241	0,238	5,75	

Tabelle A 9: Massezunahme nach 3 h Bewitterung in Abhängigkeit von der CO₂ Konzentration

CO ₂ Konzentration	Probe	Trockenmasse nicht karbonatisiert	Masse nach Exsik- katorlagerung	Masse nach 6 h Bewitterung	Trockenmasse kar- bonatisiert	relative Massezu- nahme	relative Massezu- nahme auf das Glühbeständige	relative Massezu- nahme auf das Glühbeständige (Mittelwert)
[%]		[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[%]	[%]
	1	4,847	5,235	5,661	5,156	0,309	7,59	
0	2	4,907	5,303	5,699	5,206	0,299	7,27	7.70
7	3	4,904	5,290	5,735	5,236	0,332	8,04	.,
	4	4,865	5,245	5,682	5,189	0,324	7,90	
	1	4,942	5,328	5,849	5,341	0,399	9,64	
0	2	4,865	5,311	5,742	5,249	0,384	9,43	10.05
4	3	4,922	5,307	5,878	5,359	0,437	10,50	10,00
	4	4,907	5,301	5,866	5,348	0,441	10,63	
	1	4,951	5,346	5,841	5,345	0,394	9,54	
0	2	4,891	5,285	5,799	5,302	0,411	10,05	0 90
9	3	4,884	5,261	5,777	5,283	0,399	9,78	3,03
	4	4,884	5,275	5,798	5,301	0,417	10,20	
	1	4,873	5,270	5,837	5,289	0,416	10,17	
0	2	4,913	5,312	5,811	5,318	0,405	9,85	0.95
õ	3	4,957	5,356	5,857	5,359	0,402	9,71	9,00
	4	4,895	5,295	5,780	5,290	0,395	9,66	
	1	4,897	5,312	5,878	5,361	0,464	11,29	
0	2	4,928	5,338	5,873	5,375	0,447	10,85	44.00
100	3	4,934	5,345	5,938	5,426	0,492	11,83	11,30
	4	4,907	5,319	5,883	5,380	0,473	11,48	

Tabelle A 10: Massezunahme nach 6 h Bewitterung in Abhängigkeit von der CO_2 Konzentration

CO ₂ Konzentration	Probe	Trockenmasse nicht karbonatisiert	Masse nach Exsik- katorlagerung	Masse nach 12 h Bewitterung	Trockenmasse kar- bonatisiert	relative Massezu- nahme	relative Massezu- nahme auf das Glühbeständige	relative Massezu- nahme auf das Glühbeständige (Mittelwert)
[%]		[9]	[9]	[9]	[9]	[9]	[%]	[%]
	1	5,026	5,410	6,240	5,653	0,627	14,72	14,44
20	2	4,895	5,277	6,041	5,478	0,583	14,15	
	3	4,950	5,339	6,145	5,568	0,618	14,75	
	4	4,860	5,230	5,989	5,438	0,578	14,13	
	1	4,836	5,223	5,907	5,389	0,553	13,55	13,50
40	2	4,877	5,269	5,929	5,412	0,535	13,05	
	3	5,043	5,441	6,183	5,640	0,597	13,98	
	4	4,848	5,223	5,906	5,395	0,547	13,41	
0	1	4,889	5,279	6,066	5,502	0,613	14,88	14,71
	2	4,973	5,375	6,160	5,589	0,616	14,74	
9	3	4,896	5,287	6,077	5,513	0,617	14,94	
	4	4,913	5,302	6,056	5,501	0,588	14,27	
80	1	4,849	5,265	6,002	5,457	0,608	14,83	14,98
	2	5,002	5,426	6,158	5,607	0,605	14,37	
	3	4,883	5,302	6,087	5,531	0,648	15,61	
	4	4,943	5,362	6,121	5,574	0,631	15,10	
100	1	4,986	5,415	6,228	5,638	0,652	15,52	15,22
	2	4,944	5,380	6,156	5,577	0,633	15,25	
	3	4,793	5,211	5,985	5,421	0,628	15,54	
	4	4,941	5,371	6,111	5,543	0,602	14,58	

Tabelle A 11: Massezunahme nach 12 h Bewitterung in Abhängigkeit von der CO_2 Konzentration

CO ₂ Konzentration	Probe	Trockenmasse nicht karbonatisiert	Masse nach Exsik- katorlagerung	Masse nach 24 h Bewitterung	Trockenmasse kar- bonatisiert	relative Massezu- nahme	relative Massezu- nahme auf das Glühbeständige	relative Massezu- nahme auf das Glühbeständige (Mittelwert)
[%]		[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[%]	[%]
	1	4,897	5,269	6,425	5,762	0,865	21,05	20,98
O,	2	5,049	5,440	6,603	5,934	0,885	20,87	
	3	4,954	5,353	6,509	5,838	0,884	21,20	
	4	4,938	5,311	6,445	5,799	0,861	20,80	
40	1	4,919	5,311	6,455	5,805	0,886	21,45	21,37
	2	4,872	5,268	6,378	5,743	0,871	21,35	
	3	4,909	5,303	6,455	5,807	0,898	21,74	
	4	4,925	5,306	6,408	5,785	0,860	20,92	
	1	4,921	5,326	6,455	5,818	0,897	21,67	21,48
0	2	4,983	5,396	6,479	5,856	0,873	20,99	
9	3	4,818	5,215	6,327	5,703	0,885	21,85	
	4	5,020	5,433	6,558	5,922	0,902	21,43	
80	1	4,871	5,286	6,341	5,703	0,832	20,29	
	2	4,913	5,337	6,349	5,721	0,808	19,66	20,09
	3	4,856	5,275	6,331	5,694	0,838	20,49	
	4	4,943	5,373	6,395	5,769	0,826	19,90	
100	1	4,956	5,395	6,509	5,834	0,878	21,11	20,83
	2	4,881	5,308	6,390	5,733	0,852	20,88	
	3	5,044	5,492	6,608	5,925	0,881	20,88	
	4	4,818	5,246	6,271	5,640	0,822	20,45	

Tabelle A 12: Massezunahme nach 24 h Bewitterung in Abhängigkeit von der CO_2 Konzentration

CO ₂ Konzentration	Probe	Trockenmasse nicht karbonatisiert	Masse nach Exsik- katorlagerung	Masse nach 48 h Bewitterung	Trockenmasse kar- bonatisiert	relative Massezu- nahme	relative Massezu- nahme auf das Glühbeständige	relative Massezu- nahme auf das Glühbeständige (Mittelwert)
[/0]	1	<u>1 702</u>	<u>191</u> 5 252	<u>[9]</u>	<u>[9]</u> 5 730	0.947	23 50	[/0]
	2	4,792	5 252	6 310	5 730	0,947	23,30	23,43
20	2	4 839	5,202	6 408	5 804	0,965	23,33	
	4	4,886	5,345	6,426	5,837	0,951	23,20	
	1	4,863	5,340	6,441	5,836	0,973	23,67	23,37
40	2	4,762	5,224	6,247	5,674	0,912	22,19	
	3	4,843	5,316	6,451	5,836	0,993	24,16	
	4	3,940	4,322	5,205	4,719	0,779	23,46	
0	1	4,926	5,417	6,671	6,025	1,099	26,35	26,02
	2	4,826	5,309	6,500	5,883	1,057	25,97	
9	3	4,844	5,323	6,559	5,918	1,074	26,26	
	4	4,888	5,367	6,554	5,936	1,048	25,50	
	1	4,841	5,313	6,551	5,892	1,051	25,63	25,44
80	2	4,932	5,422	6,611	5,960	1,028	24,77	
	3	4,870	5,348	6,619	5,946	1,076	25,99	
	4	4,968	5,459	6,700	6,034	1,066	25,38	
100	1	4,917	5,430	6,744	6,056	1,139	27,38	27,03
	2	4,967	5,483	6,752	6,080	1,113	26,63	
	3	4,956	5,465	6,802	6,108	1,152	27,43	
	4	5,015	5,527	6,817	6,141	1,126	26,68	

Tabelle A 13: Massezunahme nach 48 h Bewitterung in Abhängigkeit von der \mbox{CO}_2 Konzentration

Tabelle A 14: Reindichte in Abhängigkeit von Bewitterungszeit und CO_2 Konzentration

_	Bewitterungszeit							
CO ₂ Kon- zentratior	0	3	6	12	24	48		
[%]								
0	2,2795	2,2795	2,2795	2,2795	2,2795	2,2795		
20	2,2795	2,2921	2,3940	2,5048	2,5320	2,5791	hte]	
40	2,2795	2,2824	2,3810	2,4094	2,5485	2,5229	lic اش ³	
60	2,2795	2,2429	2,4275	2,4179	2,5247	2,5451	inc g/c	
80	2,2795	2,2451	2,3971	2,4731	2,5971	2,5376	Sei	
100	2,2795	2,2962	2,4116	2,4488	2,5661	2,5311	1	



Bild A 7: Porenradienverteilung von ZS 2/4 vor und nach der Karbonatisierung



Bild A 8: Korrelation zwischen Reindichte und Massezunahme (20 % CO₂)


Bild A 9: Korrelation zwischen Reindichte und Massezunahme (40 % CO₂)



Bild A 10: Korrelation zwischen Reindichte und Massezunahme (60 % CO₂)



Bild A 11: Korrelation zwischen Reindichte und Massezunahme (80 % CO₂)



Bild A 12: Korrelation zwischen Reindichte und Massezunahme (100 % CO₂)



Bild A 13: Thermische Analyse von ZS-2/4 nicht karbonatisiert



Bild A 14: Thermische Analyse von ZS-2/4 karbonatisiert bei 20 % CO2



Bild A 15: Thermische Analyse von ZS-2/4 karbonatisiert bei 40 % CO2



Bild A 16: Thermische Analyse von ZS-2/4 karbonatisiert bei 60 % CO2



Bild A 17: Thermische Analyse von ZS-2/4 karbonatisiert bei 80 % CO2



Bild A 18: Thermische Analyse von ZS-2/4 karbonatisiert bei 100 % CO2

Probe		P1	P2	P3	P4	P5	P6
CO ₂ [%]		0	20	40	60	80	100
Zeit [h]		0	48	48	48	48	48
TG-Nr.		1486	1487	1488	1489	1490	1491
TG-	T [°C]	20-430	20-438	20-442	20-444	20-420	20-446
Stufe	∆m [%]	7,96	5,85	6,20	5,80	5,69	5,69
DTG- Peak	T [°C]	189	200	205	201	204	200
TG-	T [°C]	430-600	438-524	442-533	444-526	420-534	446-528
Stufe	∆m [%]	5,84	1,91	2,19	2,00	2,36	1,69
DTG- Peak	T [°C]	501	484	487	484	494	483
TG-	T [°C]	600-774	524-910	533-911	526-910	534-911	528-910
Stufe	∆m [%]	2,39	22,33	22,43	22,49	22,47	24,23
DTG- Peak	T [°C]	755	850	850	849	849	860
TG-	T [°C]	774-1300	910-1300	911-1300	910-1300	911-1300	910-1300
Stufe	∆m [%]	1,02	0,65	0,60	0,70	0,63	0,67
DTG- Peak	T [°C]	1168	1161	1165	1161	1164	1164
Gesamtv ∆m [%]	erlust	17,21	30,74	31,42	30,99	31,15	32,55

Tabelle A 15: Ergebnisse der Thermoanalyse (TG/DTG) der ZS-Proben P1-P6

Tabelle A 16: Ergebnisse der	Thermoanalyse (TG/DTC	G) der ZS-Proben P7-P11
------------------------------	-----------------------	-------------------------

Probe		P1	P7	P8	P9	P10	P11
CO ₂ [%]		0	20	40	60	80	100
Zeit [h]		0	24	24	24	24	24
TG-Nr.		1486	1492	1493	1494	1495	1496
TG-	T [°C]	20-430	20-437	20-441	20-437	20-438	20-438
Stufe	∆m [%]	7,96	6,20	6,44	6,82	6,53	5,32
DTG- Peak	T [°C]	189	196	163	161	160	202
TG-	T [°C]	430-600	437-525	441-532	437-528	437-537	438-542
Stufe	∆m [%]	5,84	1,98	2,17	2,22	2,45	2,63
DTG- Peak	T [°C]	501	482	490	484	491	482
TG-	T [°C]	600-774	525-910	532-910	527-910	535-910	542-910
Stufe	∆m [%]	2,39	21,29	21,24	21,28	20,84	21,15
DTG- Peak	T [°C]	755	839	849	841	846	837
TG-	T [°C]	774-1300	910-1300	871-1300	910-1300	910-1300	910-1300
Stufe	∆m [%]	1,02	0,63	0,61	0,60	0,61	0,59
DTG- Peak	T [°C]	1168	1158	1163	1164	1163	1161
Gesamtv ∆m [%]	erlust	17,21	30,10	30,46	30,92	30,43	29,69

Einfluss der Vorbehandlung auf die Karbonatisierung

CO ₂ Konzentration	Probe	Trockenmasse nicht karbonatisiert	Masse nach Exsik- katorlagerung	Masse nach 6 h Bewitterung	Trockenmasse kar- bonatisiert	relative Massezu- nahme	relative Massezu- nahme auf das Glühbeständige	relative Massezu- nahme auf das Glühbeständige (Mittelwert)
[%]		[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[%]	[%]
	1	4,897	5,102	5,409	5,095	0,198	4,79	
0 45)	2	4,947	5,154	5,439	5,129	0,182	4,37	4 65
4 Š	3	5,052	5,258	5,590	5,260	0,208	4,88	4,05
	4	5,003	5,204	5,515	5,194	0,191	4,54	
	1	4,962	5,201	5,545	5,195	0,233	5,59	
0	2	4,965	5,207	5,549	5,197	0,232	5,54	- 5,63
4 Š	3	4,986	5,232	5,595	5,229	0,243	5,79	
	4	5,109	5,353	5,720	5,350	0,241	5,62	
	1	5,018	5,320	5,667	5,297	0,279	6,60	
0	2	5,519	5,855	6,230	5,806	0,287	6,20	6 20
4 Š	3	5,015	5,313	5,687	5,283	0,268	6,35	0,20
	4	5,066	5,377	5,708	5,305	0,239	5,65	
	1	4,912	5,222	5,570	5,177	0,265	6,42	
18) 0	2	5,077	5,399	5,750	5,353	0,276	6,46	6.48
4 Š	3	5,179	5,498	5,875	5,461	0,282	6,48	0,40
	4	5,017	5,328	5,690	5,294	0,277	6,56	
	1	5,118	5,436	5,840	5,411	0,293	6,81	
0 0	2	4,985	5,303	5,686	5,272	0,287	6,85	6 90
4 S	3	4,998	5,314	5,708	5,287	0,289	6,88	0,09
	4	5,166	5,488	5,904	5,471	0,305	7,01	
	1	4,989	5,324	5,704	5,300	0,311	7,39	
0	2	5,089	5,425	5,786	5,384	0,295	6,89	7 22
4 Š	3	4,990	5,319	5,703	5,299	0,309	7,34	1,33
	4	4,974	5,309	5,701	5,299	0,325	7,72	1

Tabelle A 17: Massezunahme nach 6 h Bewitterung (V45 – V50)

CO ₂ Konzentration	Probe	Trockenmasse nicht karbonatisiert	Masse nach Exsik- katorlagerung	Masse nach 6 h Bewitterung	Trockenmasse kar- bonatisiert	relative Massezu- nahme	relative Massezu- nahme auf das Glühbeständige	relative Massezu- nahme auf das Glühbeständige (Mittelwert)
[%]		[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[%]	[%]
_	1	5,042	5,391	5,911	5,434	0,392	9,22	
54 0	2	4,877	5,225	5,720	5,161	0,284	7,03	8 69
4 Ś	3	4,908	5,255	5,769	5,297	0,389	9,37	0,00
	4	4,898	5,245	5,736	5,276	0,378	9,15	
_	1	4,940	5,308	5,814	5,349	0,409	9,76	
55)	2	4,882	5,242	5,705	5,259	0,377	9,15	9.69
4 Ś	3	4,845	5,204	5,722	5,261	0,416	10,10	
	4	4,874	5,233	5,731	5,276	0,402	9,73	
-	1	4,851	5,207	5,752	5,255	0,404	9,85	
20	2	4,935	5,334	5,843	5,341	0,406	9,74	10.21
4 Ś	3	4,942	5,344	5,895	5,385	0,443	10,55	10,21
	4	4,840	5,243	5,781	5,281	0,441	10,70	
	1	4,909	5,326	5,931	5,414	0,505	12,17	
0	2	4,920	5,342	5,925	5,416	0,496	11,95	12.45
4 S	3	4,889	5,308	5,942	5,424	0,535	12,89	12,40
	4	4,846	5,261	5,867	5,371	0,525	12,77	
	1	4,892	5,305	5,963	5,481	0,589	14,30	
0	2	4,903	5,311	5,970	5,487	0,584	14,14	14.46
4 Š	3	4,925	5,340	6,043	5,546	0,621	14,89	14,40
	4	4,918	5,326	6,010	5,520	0,602	14,51	
	1	4,952	5,374	6,063	5,576	0,624	15,00	
0 59)	2	4,928	5,349	6,044	5,557	0,629	15,16	15.26
4 Š	3	4,896	5,314	6,031	5,538	0,642	15,51	15,20
	4	4,939	5,361	6,077	5,581	0,642	15,40	

Tabelle A 18: Massezunahme nach 6 h Bewitterung (V54 – V59)



Bild A 19: Thermische Analyse von ZS-2/4 nicht karbonatisiert (V00)



Bild A 20: Thermische Analyse von ZS-2/4 karbonatisiert bei 40 % CO₂ (V54)



Bild A 21: Thermische Analyse von ZS-2/4 karbonatisiert bei 40 % CO₂ (V55)



Bild A 22: Thermische Analyse von ZS-2/4 karbonatisiert bei 40 % CO₂ (V56)



Bild A 23: Thermische Analyse von ZS-2/4 karbonatisiert bei 40 % CO₂ (V57)



Bild A 24: Thermische Analyse von ZS-2/4 karbonatisiert bei 40 % CO₂ (V58)



Bild A 25: Thermische Analyse von ZS-2/4 karbonatisiert bei 40 % CO₂ (V59)

Probe		V00	V54	V55	V56	V57	V58	V59
CO ₂ [%]		0	40	40	40	40	40	40
Zeit [h]		0	6	6	6	6	6	6
TG-Nr.		1553	1554	1555	1556	1557	1558	1559
TG- Stufe	T [°C]	20-431	20-440	20-438	20-437	20-443	20-444	20-438
	∆m [%]	11,49	8,04	7,35	7,26	7,25	6,16	6,82
DTG- Peak	T [°C]	160	166	169	165	164	197	164
TG- Stufe	T [°C]	431-594	440-565	438-564	437-542	443-554	444-558	438-544
	∆m [%]	5,44	3,77	3,80	3,37	3,22	2,77	2,66
DTG- Peak	T [°C]	499	498	495	489	500	496	483
TG- Stufe	T [°C]	594-1300	565-1300	564-1300	542-1300	554-1300	558-1300	544-1300
	∆m [%]	2,67	12,23	12,42	14,41	14,88	17,09	17,14
DTG- Peak	T [°C]	752	816	817	803	837	849	829
Gesamtv lust ∆m [⁶	er- %]	19,6	24,04	23,57	25,04	25,35	26,02	26,62

Tabelle A 19: Ergebnisse der Thermoanalyse (TG/DTG) der ZS-Proben V00-V59

CO ₂ Konzentration	Probe	Trockenmasse nicht karbonatisiert	Masse nach Exsik- katorlagerung	Masse nach 6 h Bewitterung	Trockenmasse kar- bonatisiert	relative Massezu- nahme	relative Massezu- nahme auf das Glühbeständige	relative Massezu- nahme auf das Glühbeständige (Mittelwert)
[%]		[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[%]	[%]
	1	4,925	5,450	6,125	5,549	0,624	15,00	
	2	5,008	5,537	6,200	5,621	0,613	14,56	14,93
	3	4,910	5,430	6,122	5,542	0,632	15,23	
40 (V60)					Trockenmasse nk nach Exsikkator- lagerung			
	4	4,966	5,501		4,967	0,001	0,03	0,03

Tabelle A 20: Massezunahme nach 6 h Bewitterung (V60)

Tabelle A 21	: Massezunahme	nach 6 h	Bewitterung	(V61)
--------------	----------------	----------	-------------	-------

CO ₂ Konzentration	Probe	Trockenmasse nicht karbonatisiert	Masse nach Exsik- katorlagerung	Masse nach 6 h Bewitterung	Trockenmasse kar- bonatisiert	relative Massezu- nahme	relative Massezu- nahme auf das Glühbeständige	relative Massezu- nahme auf das Glühbeständige (Mittelwert)
[%]		[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[%]	[%]
	1	4,945	5,462	6,113	5,532	0,587	14,18	
	2	4,090	4,518	5,057	4,582	0,492	14,34	14,27
	3	4,943	5,464	6,115	5,536	0,593	14,29	
40 (V61)					Trockenmasse nk nach Exsikkator- lagerung			
	4	5,009	5,546		5,007	0	0	0

CO ₂ Konzentration	Probe	Trockenmasse nicht karbonatisiert	Masse nach Exsik- katorlagerung	Masse nach 6 h Bewitterung	Trockenmasse kar- bonatisiert	relative Massezu- nahme	relative Massezu- nahme auf das Glühbeständige	relative Massezu- nahme auf das Glühbeständige (Mittelwert)
[%]		[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[%]	[%]
	1	4,978	5,529	6,221	5,642	0,664	15,73	
	2	4,946	5,484	6,157	5,595	0,649	15,53	15,74
	3	4,920	5,463	6,158	5,586	0,666	15,97	
40 (V62)					Trockenmasse nk nach Exsikkator- lagerung			
	4	4,884	5,413		4,899	0,015	0,36	0,36

Tabelle A 22: Massezunahme nach 6 h Bewitterung (V62)

Versuchsergebnisse Modellbetone

Würfel	Zeit [h]	Trockenmas- se vor dem Versuch [g]	Trockenmas- se nach dem Versuch [g]	Massezu- nahme [g]	relative Massezu- nahme [%]				
			20 % CO ₂						
1 2 3	2 4 6	99,7 96,9 97,8	99,8 97,1 98,0	0,1 0,2 0,2	0,10 0,21 0,21				
	40 % CO ₂								
4 5 6	2 4 6	92,0 93,6 92,4	92,3 94,0 92,9	0,3 0,4 0,5	0,33 0,43 0,54				
			60 % CO ₂						
7 8 9	2 4 6	96,0 94,4 97,8	96,3 94,9 98,5	0,3 0,5 0,7	0,31 0,53 0,72				
			80 % CO ₂						
10 11 12	2 4 6	90,1 85,0 88,3	90,4 85,5 89,1	0,3 0,5 0,8	0,33 0,59 0,91				
		1	00 % CO ₂		-				
13 14 15	2 4 6	89,8 92,3 95,6	90,2 93,0 96,6	0,4 0,7 1,0	0,45 0,76 1,05				

Tabelle A 23: Massezunahme bezogen auf Zeit und CO₂ Konzentration

Tabelle A 24: Massezunahme bezogen auf die Zeit

Würfel	Zeit	Trockenmas- se vor dem Versuch	Trockenmas- se nach dem Versuch	Massezu- nahme	relative Massezu- nahme				
	[h]	[g]	[g]	[9]	[%]				
	60 % CO ₂								
7	2	96,0	96,3	0,3	0,31				
8	4	94,4	94,9	0,5	0,53				
9	6	97,8	98,5	0,7	0,72				
16	24	102,7	104,2	1,5	1,46				
17	48	92,2	93,9	1,7	1,84				
18	72	86,9	88,9	2,0	2,30				
24	120	100,4	103,3	2,9	2,89				
25	144	104,0	106,3	2,3	2,21				
26	168	93,6	96,3	2,7	2,88				