

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Forschungsvereinigung:	VDZ gGmbH
Forschungseinrichtung 1:	VDZ gGmbH Forschungsinstitut der Zementindustrie
Forschungseinrichtung 2:	Fachhochschule Münster Institut für Konstruktions- und Funktionsmaterialien
IGF-Vorhaben-Nr.:	19475 N
Bewilligungszeitraum	01.04.2017 bis 30.09.2019

Forschungsthema:

Analysenkonzept zur nachträglichen Bestimmung der Betonzusammensetzung, der Sieblinie sowie weiterer Eigenschaften einer Gesteinskörnung oder des Zements im erhärteten Beton

1 Wissenschaftlich- technische und wirtschaftliche Problemstellung

Der in einem Beton zu verwendende Zement ist gemäß DIN EN 206-1 bzw. DIN 1045-2 in Abhängigkeit der voraussichtlichen Expositionen, denen der Beton ausgesetzt sein wird, auszuwählen. Die meisten Zemente nach DIN EN 197-1 sind für alle bzw. die meisten Expositionsklassen zulässig. Neben der Zementart sind auch der Mindestzementanteil, der maximale w/z-Wert und der Einsatz sowie Anteil von Zusatzstoffen, je nach Anforderung an den Beton, in den entsprechenden Normen festgelegt. So sind z. B. auch eine Anrechnung von latent-hydraulischen und puzzolanischen Zusatzstoffen auf den Zementgehalt sowie Kombinationsmöglichkeiten von Zementen und Zusatzstoffen in der DIN 1045-2 geregelt. Im Streitfall, beim Auftreten von Baumängeln oder bei Umbauten für Drittnutzung muss in der Regel überprüft werden, ob die im Betonentwurf vorgesehene Betonzusammensetzung eingehalten wurde. Im Zweifelsfall ist dazu eine nachträgliche Bestimmung des Zementgehaltes, der Zementart, des w/z-Wertes, des Gehaltes an Zusatzstoffen und Gesteinskörnung sowie der Sieblinie der Gesteinskörnung im Festbeton notwendig. Dies war mit den bisher verfügbaren Analyseverfahren nur unzureichend möglich. Daher wurde in IGF-Vorhaben 17829 N ein Analysenkonzept erarbeitet, das die Quantifizierung von Gesteinskörnung, Zement, seinen Hauptbestandteilen und Betonzusatzstoffen ermöglicht. In diesem Vorläuferprojekt wurde die Leistungsfähigkeit bestehender Analyseverfahren untersucht, neue Verfahren entwickelt und anhand mehrerer Betone validiert.

Die bereits bestehenden nasschemischen Bestimmungsverfahren zur Bestimmung des Zementgehaltes nach DIN 52170 Teil 2 und Teil 3 beruhen darauf, dass der Zementstein in Salzsäure (HCl) löslich und die Gesteinskörnung unlöslich ist. Diese Annahme trifft jedoch in

vielen Fällen nicht zu, insbesondere wenn der verwendete Zement weitere Hauptbestandteile, wie z. B. Puzzolane oder der Beton Gesteinskörnungen enthält, die teilweise säurelöslich, aber nicht carbonatischen Ursprungs sind, wie z. B. Basalt, Diabas, Gabbro, Granit, Grauwacke, natürliche und künstlich hergestellte leichte Gesteinskörnungen. Dies gilt auch für das weiterentwickelte nasschemische Verfahren in IGF-Vorhaben 17829 N. In diesen Fällen müssen auch die Betonausgangsstoffe analysiert werden, die jedoch zum Zeitpunkt der Analyse meist nicht mehr verfügbar sind. Hierfür war die Ausarbeitung einer Methode notwendig, die die Extraktion einer Gesteinskörnungs- und ggf. einer Zementsteinprobe aus dem Beton erlaubt.

Das Vorläuferprojekt zeigte zudem auf, dass die zuverlässige Betonanalyse auch nach den neuen oder verbesserten Verfahren teilweise Kenntnisse von weiteren Eigenschaften der Betonausgangsstoffe voraussetzen. So muss für die nasschemische Abschätzung des Hütensandgehaltes von Beton in Anlehnung an CEN/TR 196-4, die Löslichkeit der Gesteinskörnung in Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und verdünnter Salpetersäure (HNO_3) bekannt sein.

Zudem blieben wichtige Fragen bei den bildanalytischen Verfahren offen. Es war bildanalytisch nicht möglich, eine identische Bildauswertung für alle Betone zu verwenden. So mussten für die bildanalytische Auswertung der μ -RFA-Untersuchungen, je nach Gesteinskörnung, unterschiedliche Auswerterroutinen entwickelt werden. Auf Betone mit anderen Gesteinskörnungen sind diese Routinen jedoch ggf. nicht ohne Weiteres anwendbar. Hier ist eine robuste und universelle Bild-/ Phasenanalyse unverzichtbar, die ggf. durch eine direkte Auswertung von Röntgenfluoreszenzspektren erreicht werden kann. Eine Auswertung auf dieser Basis war im IGF-Vorhaben 17829 jedoch nicht vorgesehen. Zudem konnte der Einfluss von Gesteinsmehlen, des Luftporengehaltes und des w/z-Wertes auf die μ -RFA Untersuchungen nicht systematisch untersucht werden.

Die Entwicklung von Verfahren zur Bestimmung des w/z-Wertes oder der Sieblinie der Gesteinskörnung waren ebenfalls nicht Bestandteil des Vorläufervorhabens. Ein im Jahr 2014 durchgeführter Ringversuch belegt, dass die Bestimmung des Zementgehaltes nach DIN 52170-3 mit großen Fehlern behaftet ist. Das Verfahren kann zudem nur bei Gesteinskörnungen eingesetzt werden, die vollständig salzsäureunlöslich sind. Diese Voraussetzung ist häufig nicht erfüllt. Ein alternatives Verfahren ist bislang nicht etabliert

2 Ziel und Umfang der Untersuchungen

Das vorliegende Forschungsvorhaben verfolgte im Wesentlichen zwei Ziele. Zum Ersten sollten die im Vorläufervorhaben erarbeiteten Verfahren weiterentwickelt werden. Hierbei sollte eine robustere Auswertung der μ -RFA-Mappings mit Hilfe einer Phasenanalyse erreicht und mit weiteren Betonen, die andere Gesteinskörnungsarten enthielten, validiert werden. Zudem sollte systematisch untersucht werden, inwieweit sich der Feinanteil von Gesteinskörnungen auf die Zementgehaltsbestimmung auswirkt. Da die bildanalytische Bestimmung der Zementart auf Basis rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen relativ aufwändig ist, sollte untersucht werden, ob eine Abschätzung der Zementart auch auf Basis von μ -RFA-Mappings erfolgen kann. Hierzu sollte eine multivariate Datenanalyse auf Basis der μ -RFA-Spektren erarbeitet werden. Da die Probenpräparation für die μ -RFA-Untersuchungen im Vorläufervorhaben noch nicht optimal war, sollten hierzu weitere Opti-

mierungsversuche durchgeführt werden. Durch bildanalytische Auswertungen sollte zudem untersucht werden, inwieweit die Sieblinie der Gesteinskörnung auf Basis der μ -RFA- Untersuchungen ermittelt werden kann. Darüber hinaus sollte geprüft werden, ob es mit Hilfe der elektrodynamischen Fragmentierung möglich ist, die Gesteinskörnung und den Zementstein so aus einem Beton zu extrahieren, dass die Löslichkeit dieser Phasen in EDTA oder HNO_3 ermittelt werden können. Da im Korngrößenbereich < 4 mm Zementstein und Gesteinskörnung nebeneinander vorliegen, und nicht durch Siebung getrennt werden können, sollte ein Dichtentrennverfahren eingesetzt werden. Hierzu sollte die ungiftige Schwerelösung Natriumpolywolframat eingesetzt werden, deren Dichte durch Verdünnung mit Wasser im Bereich von $3,1 \text{ g/cm}^3$ und $1,1 \text{ g/cm}^3$ eingestellt werden kann.

Zum zweiten sollte die im Vorläufervorhaben erarbeitete Verfahrenssammlung um die Bestimmung der Sieblinie der Gesteinskörnungen ergänzt werden. Hierbei wurden zwei Ansätze verfolgt. Zum einen sollte die Sieblinie bildanalytisch anhand von μ -RFA-Mappings bestimmt werden. Dies hat den großen Vorteil, dass verschiedene betontechnologisch wichtige Parameter (Zementgehalt, Sieblinie, ggf. Luftporengehalt, ggf. Zementart) gleichzeitig mit einer Analysenmethode ermittelt werden könnten. Zum anderen wurde untersucht, ob die Sieblinie der Gesteinskörnungen aus den elektrodynamisch fragmentierten Betonen ermittelt werden kann.

3 Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse

Für die Herstellung der Zemente wurden zunächst zwei nebenbestandteilsfreie Portlandzemente, zwei Hüttensande, ein Kalksteinmehl, ein Trass, eine Steinkohlenflugasche und ein getemperter Ton beschafft und chemisch-mineralogisch charakterisiert. Für die Herstellung der Betone wurden zudem ein Rheinkies, ein Kalksteinsplitt, eine basaltische Gesteinskörnung, ein Granit und eine Grauwacke beschafft. Die Kornzusammensetzungen der einzelnen Fraktionen wurden ermittelt und geeignete Mischungen zur Erreichung verschiedener Sieblinien (A/B 8 bis B/C 32) berechnet. Die einzelnen Fraktionen wurden zudem chemisch mineralogisch charakterisiert, um später die „Reinheit“ der aus dem Beton abgetrennten Gesteinskörnungsfractionen ermitteln zu können. Darüber hinaus wurden die Ausgangsstoffe mit verschiedenen RFA-Verfahren wellenlängen- und energiedispersiv sowie ortsaufgelöst (μ -RFA) untersucht und die vollständigen Spektren in Vorbereitung für die chemometrische Auswertung aufgenommen.

Die Analyse der Betonzusammensetzung, unter anderem mit dem Ziel die Abschätzung der Zementart zu konsolidieren, setzte die genaue Kenntnis der Zementzusammensetzung voraus. Daher wurden die Zemente durch intensives Mischen der Portlandzementkomponente mit den weiteren Zementhauptbestandteilen hergestellt. Insgesamt wurden 25 verschiedene Zemente aus diesen Bestandteilen hergestellt. Aus jedem Zement wurden jeweils ein Zementstein und ein Normmörtel mit $w/z = 0,5$ hergestellt und im Alter von 56 d für die μ -RFA-Untersuchungen vorbereitet. Diese große Bandbreite der verwendeten Zementarten wurde benötigt, um eine alternative Methode zur Abschätzung der Zementart an Betonen auf Basis von μ -RFA-Mappings zu erarbeiten.

Für die systematische Untersuchung des Einflusses des Feinanteils der Gesteinskörnung auf die bildanalytische Bestimmung des Zementgehaltes wurden insgesamt 12 zusätzliche Mörtel hergestellt. Jeweils 6 Mörtel enthielten einen CEM I Zement und Rheinkies als

Gesteinskörnung. Die Gesteinskörnung wurde in diskreten Fraktionen zugesetzt, um das Auflösungsvermögen und mögliche Fehler in der bildanalytischen Bestimmung des Zementgehaltes abzuschätzen. Hierzu wurde jeweils eine der folgenden Fraktionen eingesetzt: 4 - 1 mm; 1 - 0,5 mm; 0,5 - 0,125 mm; 0,125 - 0,063 mm; 0,063 - 0,032 mm; < 0,032 mm. Die weiteren 6 Mörtel enthielten einen CEM III/B-Zement und einen Kalksteinsplitt in den oben angegebenen Korngrößenfraktionen. Hiermit sollte das Auflösungsvermögen und mögliche Fehler mit einer weiteren Gesteins- und Zementart abgeschätzt werden. Nach rd. 2 Monaten Hydratation wurden die Mörtelprismen senkrecht zur Herstelloberseite gesägt, um mehrere Querschnittsflächen analysieren zu können. Diese wurden planparallel geschliffen, um eine optimale Analyse zu ermöglichen. Die bildanalytische Auswertung der μ -RFA-Mappings zeigte, dass beim Rheinkiessand bis zu einer Korngröße von 63 μ m noch mehr als 80 % der Gesteinskörnung erfasst wurde. Unterhalb dieser Korngröße lag die Wiederfindung teilweise nur bei 70 %. Dies kann insbesondere bei Betonen, die Gesteinskörnungen mit hohem Feinanteil enthalten, zu Minderbestimmungen im Gesteinskörnungsanteil und damit Überbestimmungen im Bindemittelgehalt führen. Dies zeigte sich auch in den Ergebnissen der Analyse der Betone, bei denen bei 2 Betonen mit einer B/C-Sieblinie deutlich zu hohe Bindemittelgehalte resultierten.

Für die Ausarbeitung einer Methode zur Bestimmung der Sieblinie einer Gesteinskörnung wurden Probekörper von insgesamt 27 Betonen hergestellt. Bei diesen Betonen wurden systematische Untersuchungen zum Einfluss der Art der Gesteinskörnung, sowie unterschiedlicher Sieblinien auf die Güte des Ergebnisses durchgeführt. Auch die Zementart, der Zementgehalt, der w/z-Wert und der Luftporengehalt wurden variiert. Nach rd. 2 Monaten Hydratation wurden die Betonwürfel mit einer Kantenlänge von 15 cm in ca. 1,5 bis 2 cm dicke Querschnitte senkrecht zur Herstelloberseite gesägt. Die Ergebnisse im Vorläufervorhaben IGF 17829 N zeigten, dass die Luftporen für die Betonanalyse möglichst vollständig ausgefüllt sein müssen und idealerweise ausreichend Röntgenstrahlung absorbieren sollten. Eine Belegung von Oberflächen außerhalb der Poren muss jedoch vermieden werden, um eine Verfälschung der μ -RFA-Untersuchungen zu vermeiden. In IGF 17829 N wurde diese Füllung durch Bariumsulfatpulver realisiert, das jedoch teilweise nicht vollständig von den Oberflächen entfernt werden konnte. Daher wurden im Rahmen dieses Projektes weitere Versuche zur Optimierung der Porenfüllung mit verschiedenen Materialien durchgeführt. Die Versuche ergaben, dass Zirkoniumoxid-Pulver ein geeignetes Füllmaterial darstellt. Dieses wurde mit einem Spachtel auf die Betonscheiben aufgebracht und überschüssiges Material mit Klebeband von der Oberfläche entfernt. Zur Bestimmung des Zementgehalts wurden zwei Ansätze verfolgt. Der erste Ansatz knüpfte an das Vorläuferprojekt IGF 17829 N an und bestimmte die Flächenanteile der Gesteinskörnung bildanalytisch. Der zweite Ansatz verfolgte eine Phasenanalyse auf Basis der μ -RFA-Spektren. Hierdurch sollte eine universellere Phasenerkennung erreicht werden. Bei Proben mit einem Größtkorn < 32 mm wurden Flächen von 400 cm², bei Proben mit Größtkorn 32 mm Flächen von 800 cm² analysiert. Alle Proben wurden einmal mit und einmal ohne Füllung der Poren mittels μ -RFA analysiert. Aufgrund der Vielzahl der Proben und der doppelten Messung aller Flächen, erstreckte sich die Gesamtmesszeit für alle Proben über einen Zeitraum von >1100 Stunden. Beim bildanalytischen Ansatz in Anlehnung an IGF 17829 N mussten verschiedene Bildauswertungen je Gesteinskörnung verwendet werden. Bei Verfüllung der Proben mit Zirkoniumoxid resultierten, wie bei der Füllung mit Bariumsulfat in IGF 17829 N, wesentlich bessere Ergebnisse als ohne eine Porenfüllung. Der mittlere Fehler lag bei der gewählten Auswertung bei rd. \pm 10%

des Bindemittelgehaltes, wobei dieser mittlere Fehler auch zwei deutliche Überbestimmungen bei Betonen mit B/C-Sieblinie enthält.

Die Bestimmung der Sieblinie der Gesteinskörnung erfolgte ebenfalls über die Software ImageJ. Hier wurde der minimale Feret-Durchmesser der segmentierten Partikel ermittelt. Die Partikel wurden in die entsprechenden Kornklassen eingeordnet und die Volumenanteile über die Flächenanteile der Partikel abgeschätzt. Partikel am Bildrand wurden dabei ausgeschlossen. Stereologische Korrekturen wurden nicht vorgenommen. Bei Betonen mit A/B-Sieblinien lagen die experimentell ermittelten Siebdurchgänge i. d. R. tatsächlich zwischen den Sieblinien A und B. Tendenziell ergaben sich etwas zu hohe Siebdurchgänge für die grobe Gesteinskörnung und etwas zu niedrige Durchgänge für die feine Gesteinskörnung, sodass die Sieblinien im Feinanteil tendenziell dichter an der Sieblinie A lagen. Für Betone mit den Sieblinien B/C war dieser Effekt stärker ausgeprägt, sodass die experimentell ermittelten Siebdurchgänge eher der Sieblinie B entsprachen. Eine Ursache für die zu hohen Siebdurchgänge bei der groben Gesteinskörnung könnte der Umgang mit Randpartikeln sein. Je kleiner die Analysenfläche ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass grobe Partikel am Rand abgeschnitten und von der Auswertung ausgeschlossen werden. Dieser Einfluss könnte idealerweise durch eine große zusammenhängende Analysenfläche minimiert werden, sodass die Randpartikel einen geringeren Anteil an der Gesamtpartikelanzahl aufweisen. Dies ist technisch jedoch nur schwer zu realisieren, da bei einer Probenahme aus einem Bauwerk nicht unbegrenzt große Prüfkörper entnommen werden können. Ungeklärt ist bislang, ob dieser Effekt durch eine stereologische Korrektur bzw. Randeffektkorrektur behoben werden kann. Im Feinanteil ist es möglich, dass die begrenzte Auflösung im Feinanteil dazu führt, dass weniger kleine Partikel erkannt werden und damit der Siebdurchgang zu gering ist. Auch eine Agglomeration oder eine unvollständige Trennung von zusammenhängenden Partikeln bei der Bildanalyse wäre denkbar.

Darüber hinaus wurde eine Phasenanalyse für die Mörtel- und Betonproben erarbeitet. Bei den Mörteln konnte eine Trennung von Zementstein und Sand erreicht werden, wobei der Zementsteinanteil überbestimmt wurde. Dies ist, wie bei der Bildanalyse, auf die begrenzte Auflösung im Feinanteil der Betone zurückzuführen. Eine Besonderheit der Phasenanalyse war, dass Summenspektren aller Pixel gebildet werden konnten, die zu einer Phase zugeordnet wurden. Auf diese Weise konnte die Zementsteinphase der Mörtel mit Referenzspektren von reinen Zementsteinen verglichen werden, die dieselben Zemente enthielten und die ebenfalls im Rahmen dieses Vorhabens aufgenommen wurden. Die Zementsteinphase im Mörtel war tendenziell siliciumreicher und calciumärmer als der Referenzzementstein. Die Hauptursache wird auch hier das begrenzte Auflösungsvermögen im Feinanteil sein, das dazu führte, dass einzelne Partikel des siliciumreichen Sandes zum Zementstein zugeordnet wurden. Insbesondere für eine präzise Segmentierung des Zementsteins und der Gesteinskörnung wäre eine geringere Abweichung anzustreben. Die Herausforderung ist dabei, dass bei den eingesetzten Messzeiten zwar gut differenzierbare Summenspektren über alle Pixel einer Phase entstehen, dass jedoch insbesondere für die leichteren Elemente, wie z. B. Aluminium und Silicium, nur sehr geringe Zählraten an den einzelnen Messpunkten vorliegen. Dies machte eine Zuordnung von Spektren einzelner Messpunkte zu z. B. Mineralphasen unmöglich und erschwerte damit eine leistungsstarke Phasenerkennung. Lediglich bei schwereren Elementen und/oder hohen Konzentrationen, wie z. B. bei Calcium und Eisen, konnten mit den verwendeten Einstellungen relativ hohe Zählraten in einzelnen Pixeln erreicht werden. Dies erklärt auch, dass insbesondere diese Spektren für die Bildanalyse in

Abschnitt **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** verwendet werden konnten. Um besser aufgelöste Spektren zu erhalten, müssten die Messzeiten pro Pixel erhöht werden. Dies erhöht entweder die Gesamtmesszeit oder die Messflächen müssten verringert werden. Eine Verringerung der Messflächen ist jedoch nicht zielführend, da repräsentative Flächen für Betone analysiert werden müssen. Mit dem verfügbaren μ -RFA-Gerät war eine Verlängerung der Messzeit nicht mit vertretbarem Aufwand realisierbar. Weiterentwicklungen in diesem Gebiet, z. B. die Verwendung mehrerer Detektoren, könnte ggf. größere Zählraten in einzelnen Pixeln realisieren. Auch ein Übergang von einer Flächenanalyse in eine intelligente Pixelanalyse könnte zielführend sein. Könnte z. B. die grobe Gesteinskörnung anhand eines schnellen Screenings lokalisiert und nur deren Randbereiche und zementsteinreiche Bereiche mit höherer Auflösung und Messzeit gemessen werden, so wäre ggf. eine Qualitätsverbesserung möglich. Auch die Aufstellung einer Phasendatenbank wäre hilfreich, um die Zuordnung automatisch erkannter Phasen zum Zementstein oder der Gesteinskörnung zu vereinfachen.

Ein weiteres Ziel des Vorhabens war die Abschätzung der Zementart der Betone auf Basis der μ -RFA-Daten. Hierzu wurde jeweils ein sogenanntes Summenspektrum des Gesamtbetons (Summe der einzelnen gemessenen Spektren aller Punkte des Betons) ohne einen vorhergehenden Segmentierungsschritt verwendet. Dies ermöglichte neben der Abschätzung der Zementart auch die Bestimmung der Gesteinskörnungsart. Zunächst wurden die Summenspektren hierzu normiert und einer Hauptkomponentenanalyse unterzogen. Bei der Hauptkomponentenanalyse (PCA) werden die Spektren zunächst als Vektoren interpretiert, wobei jede gemessene Energie einer Dimension entsprach. Bei der PCA wurde ein neues Koordinatensystem des Datensatzes berechnet, dessen Achsen Linearkombinationen der gemessenen Energien sind und jeweils in die Richtungen der größten erklärten Varianz der Daten gerichtet sind (PC). Die PC-Achsen des neuen Koordinatensystems wurden dabei in Reihenfolge eines abnehmenden Beitrags der Erklärung der Gesamtvarianz des betrachteten Datensatzes gebildet. Anhand der ersten zwei Hauptkomponenten konnte die Art der Gesteinskörnung bereits gut differenziert werden. Eine Abschätzung der Zementart war hiermit jedoch noch nicht möglich. Daher wurde eine Lineare Diskriminanzanalyse (LDA) angeschlossen, um die Spektren anhand der zugehörigen Probencharakterisierung, wie z. B. Zementart, Sieblinie oder Gesteinskörnung, zu klassifizieren. Zur Trennung von Proben unterschiedlicher Klassenzugehörigkeit, also z. B. zu einer bestimmten Zementart oder Gesteinskörnung, wurden wie bei der PCA neue Komponenten (LD) gebildet, die die Richtungen der höchsten Klassentrennung darstellten. Die Modellgüte von chemometrischen Klassifizierungsmodellen, wie der LDA, wurde durch Kreuzvalidierung abgeschätzt. Bei der Kreuzvalidierung wird der gesamte Datensatz in mehreren Iterationen nacheinander aufgeteilt und einerseits zum Training des Modells und andererseits zur Vorhersage der nicht zum Training genutzten Proben verwendet. Die Ergebnisse dieser Analyse ermöglichten eine Identifikation der in den Betonen verwendeten Zement- und Gesteinsarten.

An den 27 hergestellten Betonen wurde zudem untersucht, ob die Gesteinskörnung durch eine Kombination von elektrodynamischer Fragmentierung und Dichtentrennung so aus dem Beton extrahiert werden kann, dass die unlöslichen Rückstände in EDTA-Lösung und verdünnter Salpetersäure bestimmt werden können. Hierzu wurden je Beton 2 Betonwürfel mit einer Kantenlänge von 15 cm in Betonscheiben mit den maximalen Maßen von $7 \times 7 \times 4 \text{ cm}^3$ gesägt. Dies waren die maximalen Abmessungen, die in der Apparatur zur elektrodynamischen Fragmentierung bearbeitet werden konnten. Je nach Größtkorn der Gesteinskörnung

wurden insgesamt zwischen 5 – 10 kg je Beton zur elektrodynamischen Fragmentierung an das Fraunhofer Institut für Bauphysik versendet. Die Betone wurden dort unter Wasser elektrodynamisch fragmentiert, nach einer kurzen Sedimentationsphase der Feststoff abdekantiert und die Proben getrocknet und zurück an den VDZ versendet. Nach der Trocknung wurde bei den Proben ein Massenverlust in einer Größenordnung von bis zu 10 M.-% gegenüber dem Zustand vor der elektrodynamischen Fragmentierung festgestellt. Leider konnte am Fraunhoferinstitut aus organisatorischen Gründen keine längere Sedimentationsphase realisiert werden. Dies führte dazu, dass nach der elektrodynamischen Fragmentierung weniger Feinanteil vorhanden war, als in der Gesteinskörnung im Originalzustand. Anschließend wurden die fragmentierten Betone über vier Siebgrößen in vier Fraktionen gesiebt (> 4 mm, 4-2 mm, 2-0,125 mm, <0,125 mm). Dieser Schritt wurde durchgeführt, um ähnliche Korngrößen und damit ähnliche Sedimentationsgeschwindigkeiten der Körnungen zu erreichen. Um ein Verfahren zur Dichtentrennung zu erarbeiten, wurden Testversuche mit gebrochenem Zementstein und Gesteinskörnung durchgeführt. Diese zeigten, dass eine saubere Abtrennung der Gesteinskörnung über die Dichtentrennung erreicht werden kann, sofern Gesteinskörnung und Zementstein nicht mehr aneinander haften. Es konnte jedoch auch eine Ausfällung von Calciumwolframat und Wolframoxid beobachtet werden, die zu einer Verringerung der Dichte der Schwerelösung und damit zu deren Verbrauch führte. Zur Minimierung dieses Effektes, wurden anschließend Versuche zur Verringerung der Calciumlöslichkeit aus dem Beton durchgeführt. Hierzu wurden die fragmentierten Betone in gesättigter Natriumcarbonatlösung dispergiert und nach 30 min abfiltriert und gewaschen. Dies führte zu einer „nassen“ Carbonatisierung des Betons und damit einer deutlich verringerten Freisetzung von Calcium im Rahmen der Dichtentrennung. Dies senkte zwar den Verbrauch an Schwerelösung deutlich, konnte diesen aber nicht komplett vermeiden, sodass die Schwerelösung regelmäßig erneuert werden musste. Mit diesem Verfahren wurden die einzelnen Fraktionen der Dichtentrennung unterzogen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Anschließend wurden alle Fraktionen gesiebt und die Siebdurchgänge ermittelt. Da die Betone für der elektrodynamischen Fragmentierung zersägt wurden, war damit zu rechnen, dass ein zu großer Siebdurchgang für die groben Fraktionen vorliegt. Hierzu wurde eine Korrekturrechnung durch Adaption einer Gleichung zur Randeffect-Korrektur angewendet. Trotz dieser Korrekturrechnung wurde bei den Gesteinskörnungen ein zu großer Siebdurchgang im Grobbereich und ein zu kleiner Siebdurchgang im Feinbereich beobachtet. Im Grobbereich ist einerseits denkbar, dass die Korrekturrechnung die Vorzerkleinerung nicht ausgleichen konnte. Andererseits kann auch eine gewisse Zerkleinerung durch die elektrodynamische Fragmentierung nicht vollständig ausgeschlossen werden. Der zu geringe Durchgang im Feinanteil kann einerseits durch den Probenverlust im Sedimentationschritt nach der elektrodynamischen Fragmentierung erklärt werden. Während die Abtrennung der Gesteinskörnung vom Zementstein in der Grobfraction nahezu vollständig war, lagen in den feineren Fraktionen andererseits teilweise noch Zementstein und Gesteinskörnung zusammenhängend vor. Dieser Anteil fehlte dadurch auch in der Bestimmung der Sieblinie. Eine verlässliche Abschätzung der Sieblinie von Betonen ist mit diesem Verfahren zum aktuellen Zeitpunkt demnach nicht möglich.

Die Analyse der Reinheit der Gesteinskörnungen wurde an den einzelnen Fraktionen durchgeführt. Die Fraktion >4 mm konnte im Mittel mit einer Reinheit von >99 M.-% wieder gewonnen werden. Über alle Fraktionen hinweg betrug die Reinheit im Mittel rd. 98,2 M.-% und nur bei 2 der 70 Fraktionen lag die Reinheit bei 88 – 90 M.-%. Insofern konnte auch ein erheblicher Anteil an Gesteinskörnung < 4 mm über die elektrodynamische Fragmentierung

und Dichtentrennung sauber aus den Betonen extrahiert werden. Im Anschluss wurden die Fraktionen aufgemahlen und zu einer repräsentativen Gesteismehlprobe entsprechend den Massenanteilen zusammengesetzt und gründlich homogenisiert. An diesen Proben wurden die unlöslichen Rückstände in einer EDTA-Lösung und verdünnter Salpetersäure gemäß CEN/TR 196-4 ermittelt und mit den Ergebnissen der Originalgesteinskörnungen verglichen. Die Differenzen der unlöslichen Rückstände in EDTA und HNO_3 werden für die Abschätzung von Hüttensandgehalten im Beton benötigt. Diese Differenzen liegen bei den Originalgesteinskörnungen und den extrahierten Gesteinskörnungen in der gleichen Größenordnung. Da jedoch auch schon Abweichungen von 0,5 M.-% zu deutlichen Fehlbestimmungen für den Hüttensandgehalt im Beton führen können, reicht die Genauigkeit der Ergebnisse, trotz der hohen Reinheit der Gesteinsfraktionen, bislang nicht für eine verlässliche Abschätzung des Hüttensandgehaltes aus. Um die Ergebnisse zu verbessern, müsste zunächst das Calciumwolframat von den Gesteinskörnungen abgetrennt werden. Versuche im alkalischen Milieu mit Ammoniak- oder Natriumhydroxidlösung (0,1 mol/L) waren nicht erfolgreich. Auch ein Wechsel der Schwerelösung wäre ggf. zielführend, sofern diese keine Verbindung mit den Gesteinskörnungen eingehen kann. Die Arbeit mit giftigen, organischen Schwerelösungen (iodiert oder bromiert) wurde aus Arbeitssicherheitsgründen bewusst vermieden.

Die selektive Zerkleinerung in Kombination mit der Dichtentrennung könnte neben der Laboranwendung ggf. auch für das Betonrecycling an Bedeutung gewinnen. Während aktuell im Wesentlichen die groben Gesteinsfraktionen > 2 mm als Recyclingkörnung im Beton eingesetzt werden können, könnten durch die Abtrennung der zementsteinreichen Partikel auch feinere Gesteinsfraktionen zurückgewonnen und im Beton eingesetzt werden. Auch hierzu wäre ein automatisierbarer und großtechnisch realisierbarer Trennungsprozess notwendig.

Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben Nr. 19475 N der VDZ gGmbH, Tannenstraße 2, 40476 Düsseldorf wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.