

BBSR-
Online-Publikation
69/2024

CO₂-neutrale Bindemittel auf der Basis von Ziegelbruch- und Absaugfüllern

von

Dr. Annett Lipowsky
Jenny Götz
Prof. Anette Müller

CO₂-neutrale Bindemittel auf der Basis von Ziegelbruch- und Absaugfüllern

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wohnen, Stadtentwicklung
und Bauwesen

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

ZUKUNFT BAU
FORSCHUNGSFÖRDERUNG

Dieses Projekt wurde gefördert vom Bundesinstitut für Bau-, Stadt- und Raumforschung (BBSR) im Auftrag des Bundesministeriums für Wohnen, Stadtentwicklung und Bauwesen (BMWSB) aus Mitteln des Innovationsprogramms Zukunft Bau.

Aktenzeichen: 10.08.18.7-21.39

Projektlaufzeit: 12.2021 bis 11.2023

IMPRESSUM

Herausgeber

Bundesinstitut für Bau-, Stadt- und Raumforschung (BBSR)
im Bundesamt für Bauwesen und Raumordnung (BBR)
Deichmanns Aue 31–37
53179 Bonn

Fachbetreuer

Bundesinstitut für Bau-, Stadt- und Raumforschung
Referat WB 3 „Forschung und Innovation im Bauwesen“
Daniel Wöffen
daniel.woeffen@bbr.bund.de

Autorinnen

IAB – Institut für Angewandte Bauforschung Weimar gGmbH
Dr. Annett Lipowsky (Projektleitung)
a.lipowsky@iab-weimar.de

Jenny Götz, M. Sc.
Prof. Anette Müller

Redaktion

IAB – Institut für Angewandte Bauforschung Weimar gGmbH

Stand

Dezember 2023

Gestaltung

IAB – Institut für Angewandte Bauforschung Weimar gGmbH

Bildnachweis

Titelbild: IAB – Institut für Angewandte Bauforschung Weimar gGmbH
Alle Bilder sind Fotos und Zeichnungen der Autoren. Zeichnungen in Anlehnung an Bilder aus anderen Quellen werden in der Bildbeschreibung entsprechend gekennzeichnet.

Vervielfältigung

Alle Rechte vorbehalten

Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr für die Richtigkeit, die Genauigkeit und Vollständigkeit der Angaben sowie für die Beachtung privater Rechte Dritter. Die geäußerten Ansichten und Meinungen müssen nicht mit denen des Herausgebers übereinstimmen.

Zitierweise

Lipowsky, Annett; Götz, Jenny; Müller, Anette, 2024: CO₂-neutrale Bindemittel auf der Basis von Ziegelbruch- und Absaugfüllern.
BBSR-Online-Publikation 69/2024, Bonn.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	5
Abstract	5
1 Einleitung und Projektziel	6
2 Grundlagen	9
2.1 Ziegelbruch	9
2.2 Gesteinsfüller	10
2.3 Zementersatzstoffe	11
3 Charakterisierung der Ziegelmehle und Gesteinsfüller	17
3.1 Aufbereitung	19
3.1.1 Planetenmühle	19
3.1.2 Stoßwellenzerkleinerung	20
3.1.3 Mahlhilfsmittel	20
3.2 Korngrößenverteilung	21
3.3 Reaktivitätsuntersuchungen	27
3.3.1 Differenzkalorimetrie - DCA	27
3.3.2 DifferenzThermoAnalyse - DTA	30
3.3.3 Aktivitätsindex	36
4 Reaktivität von Festkörpern	43
5 Sortierung des Feinmaterials	46
5.1 Magnetscheidung	46
5.2 Versuchsmaterial	47
Bestimmung magnetischer Anteil	50
5.2.1 Glühverlustberechnung	50
5.2.2 Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS)	52
5.3 Versuche an einer realen Mischung	57
6 Technologiekonzept Sortierung und Weiterverarbeitung	59
7 Wissenschaftliche Anschlussfähigkeit	60
8 Fazit	61
9 Literaturverzeichnis	63
10 Abbildungsverzeichnis	65
11 Tabellenverzeichnis	70
12 Danksagung	71

Kurzfassung

Die Verwendung von rezyklierten Ziegelmehlen aus Mauerwerksbruch sowie der Einsatz bisher ungenutzter Gesteinsfüller hätte mehrere Vorteile, darunter die Erhaltung von Quellen natürlicher Zementersatzstoffe oder die Einsparung von Landflächen, die derzeit als Deponie genutzt werden. Dies alles trägt zu einem nachhaltigen Umgang mit der Umwelt bei. So kann der teilweise Ersatz von Zement dazu beitragen, den Kohlenstoff-Fußabdruck der Bauindustrie zu verkleinern.

In dieser Studie wurde der Einsatz von umweltfreundlichem, recyceltem Ziegelmehl und dem Anfallstoff Gesteinsfüller erfolgreich untersucht. Grundlage hierfür waren umfangreiche experimentelle Untersuchungen zum Einsatz dieser rezyklierten Mehle als mögliches Zementsubstitut und der damit verbundenen Reduktion der CO₂-Emissionen. Hierfür wurden eine Reihe von Tests durchgeführt, wie z. B. Druckfestigkeit, isothermische Kalorimetrie und Thermogravimetrie (TG/DTG).

Der ziegelhaltige Mauerwerksbruch wurde vor dem Einsatz in der Kugelmühle gemahlen, die Gesteinsfüller wurden im Ausgangszustand verwendet. Weiterhin wurden verschiedene Aufbereitungsaggregate und Mahlhilfsmittel getestet, um durch eine erhöhte Feinheit mögliche Füllereffekte oder durch die vergrößerte/veränderte Oberfläche Nukleationseffekte hervorzurufen. Dies konnte an einer verschobenen Hydratationskinetik und Unterschieden im Festigkeitsindex nachgewiesen werden. Die Effekte der Oberflächenaktivierung zeigten sich nur direkt nach der Aufbereitung, denn die am selben Material 6 Monate später durchgeführten Experimente konnten nur geringe Hinweise auf eine Oberflächenaktivierung liefern.

Unbehandelte Ziegel- und Gesteinsmehle weisen im Vergleich zu natürlichen vulkanischen Puzzolanen eine deutlich geringere Aktivität auf. Eine mechanische bzw. chemische Aktivierung führt zu einer gesteigerten Aktivität, sodass 63 % der Mischungen das Kriterium des Festigkeitsaktivitätsindex (SAI) von 75 % bei 25 M.% Zementersatz erfüllen. Geringere Mengen an substituiertem Zement können die Druckfestigkeitsverluste gegenüber reinem Zementmörtel teilweise bis zu 100 % ausgleichen.

Besonders die Ergebnisse der Versuche mit Ziegelmehl zeigen das Potential dieses Materials als mögliches Zementsubstitut. Ein entscheidender Punkt für die Anwendung ist jedoch eine erfolgreiche Separierung der Ziegelpartikel aus dem Bauschuttgemisch. Die Trennung ist ein grundlegender Schritt für einen Einsatz von Ziegelmehlen, denn nur sortenreine, aufgeschlossene Ziegelpartikel aus Mauerwerksbruch, der in der Regel als Gemisch aus Wandbaustoffen vorliegt, können erfolgreich rezykliert werden. Hierfür wurde das Verfahren der Magnetscheidung angewandt. Es erfolgten Versuche mit einem Magnetrollenseparator mit integriertem Hochleistungs-Neodym-Eisen-Bor-Magnet. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass diese Methode die Ziegelpartikel vom Mauerwerksbruch trennen kann. Das Material muss in einem Korngrößenbereich zwischen 0,5 und 2,8 mm vorliegen. Es konnte sortiertes Ziegelmaterial mit einer Verunreinigung < 5 M.% erzielt werden. Der Sortiererfolg ist jedoch von der magnetischen Suszeptibilität der zu sortierenden Ziegel und des restlichen im Gemisch befindlichen Mauerwerksbruchs abhängig. Die Effizienz der getesteten Methode wurde durch Glühverlustanalysen und laserinduzierte Plasmaspektroskopie-Messungen (LIBS) bewertet.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass vor allem Ziegelmehle das Potential zu einem Zementersatzstoff besitzen. Abhängig von möglicher weiterer Aufbereitung kann die Aktivität der Ersatzstoffe Ziegelmehl und Gesteinsfüller gesteigert werden und somit die möglichen Reaktivitätsanforderungen erfüllen. Die Aktivitätssteigerung bei einer hochenergieintensiven Aufbereitung ist jedoch nicht von Dauer (< 6 Monate). Die Bereitstellung von reinem Ziegelmaterial im Feinkornbereich könnte durch die Trennung mit einem Magnetrollenseparator erfolgen. Eine umfassende Untersuchung zur Magnetisierbarkeit von Bauschutt müsste die vorhandene Forschungslücke allerdings noch füllen.

Abstract

The use of recycled brick dust from masonry rubble as well as the usage of previously unused mineral fillers would have several advantages, including the preservation of sources of natural cement substitutes or the saving of land currently used as landfill. All of this contributes to a sustainable handling of the environment. Thus, the partial replacement of cement can help to reduce the carbon footprint of the construction industry.

In this study, the use of environmentally friendly, recycled brick dust and the byproduct mineral filler was successfully investigated. This was based on extensive experimental studies on the use of these recycled brick dusts as a possible cement substitute and the associated reduction of CO₂ emissions. A number of tests was carried out for this purpose, such as compressive strength, isothermal calorimetry and thermogravimetry (TG/DTG).

The brick material was milled in the ball mill before use, the mineral fillers were used in their initial state. Furthermore, various processing aggregates and grinding aids were tested in order to cause possible filler effects by an increased fineness or nucleation effects by an increased/modified surface. This was proved by shifted hydration kinetics and differences in the strength index. The effects of surface activation were only shown directly after processing; the experiments carried out on the same material 6 months later only provided little evidence of surface activation.

Untreated brick dust and rock flour have a significantly lower activity compared to natural volcanic pozzolans. Mechanical or chemical activation leads to an increased activity, so that 63 % of the mixtures meet the strength activity index (SAI) criterion of 75 % at 25 percent by mass cement substitute. Smaller quantities of substituted cement can sometimes compensate the loss of compressive strength compared to pure cement mortar by up to 100 %.

The results of the tests with brick dust in particular show the potential of this material as a possible cement substitute. However, a decisive point for the application is the successful separation of the brick particles from the rubble mix. Separation is a fundamental step for the use of brick dust, because only unmixed, broken down brick particles from masonry rubble, which is usually a mixture of wall-building materials, can be successfully recycled. The magnetic separation process was used for this purpose. Tests were carried out using a magnetic roller separator with integrated high-performance neodymium-iron-boron magnet. The results indicate that this method is able to separate the brick particles from the masonry rubble. The material must be available in a grain size range between 0.5 and 2.8 mm. Sorted brick material with a contamination < 5 percent by mass could be achieved. However, the success of the sorting depends on the magnetic susceptibility of the bricks and the remaining masonry rubble to be sorted. The efficiency of the tested method was evaluated by loss on ignition analysis and laser-induced plasma spectroscopy (LIBS) measurements.

Overall, it was shown that brick dust in particular has the potential to become a cement substitute. Depending on possible further processing, the activity of the substitute materials brick dust and mineral filler can be increased and thus fulfil the possible reactivity requirements. However, the increase in activity by high energy intensive processing is not permanent (< 6 months). The provision of pure brick material in the fine grain range could be achieved by separation with a magnetic roller separator. However, a comprehensive investigation of the magnetisability of rubble would have to fill the existing research gap.

1 Einleitung und Projektziel

Umweltverschmutzung und Ressourcenschonung sind Herausforderungen, denen sich unsere Gesellschaft besser heute denn morgen zu stellen hat. Der verantwortungsbewusste Umgang mit Abfällen und industriellen Reststoffen ist dabei von zentraler Bedeutung.

Mit 60 Mio. Tonnen stellen die Bau- und Abbruchabfälle einen großen Abfallstrom in Deutschland dar [1]. Auch bei dem Abbau von natürlicher Gesteinskörnung gibt es eine Differenz von 82 Mio. Tonnen zwischen abgebauter (513 Mio. t) und verwerteter Gesteinskörnung (431 Mio. t) [2]. Für diese Vielzahl von Anfallstoffen werden dringend Verwertungswege gesucht.

Im Gegensatz dazu steht die Zement-/Betonindustrie vor anderen Herausforderungen. Der mit der Betonherstellung verbundene Zementverbrauch ist für einen erheblichen CO₂-Eintrag in die Atmosphäre verantwortlich. Das CO₂ stammt zum einen aus dem Brennstoff für die Zementherstellung. Zum anderen ist die Entsäuerung des Kalksteins als essentielle Rohstoffkomponente für die Portlandzementklinkerherstellung mit einer CO₂-Freisetzung verbunden. Eine Möglichkeit die CO₂-Emissionen zu senken, stellt die Senkung des Klinkereinsatzfaktors dar, d.h. des Anteils an Portlandzementklinker im Zement. Diese Einflussmöglichkeit wird seit etwa Mitte der 1990er Jahren zunehmend genutzt. 2018 betrug der Klinkereinsatzfaktor ca. 71 % [3]. Eine Stagnation zeichnet sich ab, weil die hydraulische Erhärtung von Zementen nur mit einem bestimmten Anteil an Portlandzementklinker gewährleistet ist. In den aktuellen Forschungen zur Substitution des Portlandzementklinkers liegt der Schwerpunkt auf Materialien wie Kalkstein, gebrannten Tonen sowie natürlichen Puzzolanen [4, 5]. Daneben werden verschiedenste Rückstände der Erzaufbereitung, Schlacken oder Verbrennungsrückstände von organischen Materialien untersucht [6]. Deutliche Forschungslücken bestehen bei Stoffen, die bereits feindispers vorliegen wie z.B. Gesteinsfüller bzw. für die eine Verwertung gefunden werden muss, wie z.B. Ziegelmehle, die aus Mauerwerksbruch gewonnen werden können.

Um diesen Eintrag zu reduzieren, wird die Herstellung von Kompositzementen forciert, bei denen Zementklinker durch Zusatzstoffe ersetzt werden. Allerdings nimmt die Verfügbarkeit von den heute genutzten Zusatzstoffen wie Flugasche oder Hüttensand durch die Abkehr von fossilen Brennstoffen ab. Um das zu kompensieren, müssen neue Stoffe gefunden werden.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens „CO₂-neutrale Bindemittel auf der Basis von Ziegelbruch- und Absaugfüllern“ soll unter Nutzung der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Anfallstoffe eine Verwertung in Kompositzementen erfolgen.

Innerhalb des Projektes soll geprüft werden, ob durch spezielle Verfahrensschritte aufbereiteter Ziegelbruch als Rohstoff für die Herstellung eines puzzolanischen Zusatzstoffes geeignet ist. Die Verfahrensschritte und die Bedingungen für die Herstellung dieses Zusatzstoffes, der bei der Betonherstellung an die Stelle von Steinkohlenflugasche treten kann, sind Gegenstand der Forschung. Bei der Aufbereitung von Bauschutt entsteht je nach genutzten Aufbereitungsaggregaten bis zu 30 M.% Feinanteil [7]. Für diese Fraktion gibt es bisher keine möglichen Einsatzfelder. Ein Sortiervorgang mit welchem die Ziegelpartikel vom restlichen Mauerwerksbruch getrennt werden könnten, böte Möglichkeiten das reine Ziegelmaterial als Zementersatzstoff oder als Magerungsmittel in der Ziegelherstellung einzusetzen. Mit Hilfe der Magnetsortierung soll geprüft werden, inwieweit eine Trennung von Ziegel- und Restmauerwerksbruch bei feinkörnigen Mauerwerksbruch möglich ist.

Auch der Einsatz von Absaugfüllern aus der Gesteinsproduktion als Zementersatzstoff sind Teil der Untersuchungen. Neben der physikalischen Füllerwirkung, bei der die zwischen größeren Partikeln

verbleibenden Hohlräume ausgefüllt werden, kann bei einigen Gesteinsarten mit einer chemisch-mineralogischen Reaktivität, welche gefüge- und festigkeitsbildende Reaktionsprodukte hervorbringt, gerechnet werden.

Bei den physikalischen Eigenschaften stehen die Partikelgrößenverteilung der untersuchten Ziegel- und Gesteinsmehle im Mittelpunkt. Hierfür wurden verschiedene Aufbereitungsaggregate genutzt und verglichen.

Bei den chemischen Eigenschaften war die Reaktivität von unbehandelten und den verschieden aufbereiteten Mehlen Untersuchungsgegenstand innerhalb des Projektes.

Abschließend erfolgen Hinweise, wie ein auf den zuvor diskutierten Eigenschaften basierender Einsatz der untersuchten Materialien in Beton und Mörtel möglich ist.

2 Grundlagen

2.1 Ziegelbruch

Bauabfälle entstehen am Ende der Wertschöpfungskette. Bei ihnen – insbesondere bei Mauerwerksbruch – besteht ein Verwertungsdefizit. Diese Gemische aus Ziegel, mineralischen Wandbaustoffen sowie Mörtel und Putz fallen in Deutschland in Mengen von ca. 60 Mio. Tonnen pro Jahr an (Abbildung 1).

Der darin enthaltene Ziegelanteil von etwa 20 Mio. Tonnen [1] könnte als alternativer Rohstoff für die Herstellung von puzzolanischen Zusatzstoffen Verwendung finden, genau wie die in der Natursteinindustrie entstehenden Absaugfüller. Denn auch bei der Aufbereitung von Mauerwerksbruch fällt je nach verwendetem Aggregat eine Fraktion < 4 mm von bis zu 50 M.% an (Abbildung 2) [7]. Die Trennung in Ziegel und anderes Material ist in dieser Korngröße bisher nicht möglich.

Als Ziegel wird ein aus Ton geformter und gebrannter, künstlich hergestellter Körper bezeichnet. Je nach verwendetem Ton und gewünschter Ziegelart schwankt die Brenntemperatur zwischen 900 und 1300 °C. Die Gesamtsumme von mindestens 70 M.% für die drei relevanten Oxide (Al_2O_3 , SiO_2 und Fe_2O_3), welches die Einordnung als Puzzolan erlaubt (ASTM C618 [8]) und für puzzolanische Stoffe vorgegeben ist, wird von Ziegeln erfüllt. Als puzzolanische Reaktion wird die Bildung von Calcium-Silikat-Hydraten (C-S-H) aus dem Calciumhydroxid (CH, Portlandit) der Porenlösung und aus freigesetzten, reaktiven Silicium-Ionen der Zementersatzstoffe verstanden. Durch die unterschiedliche Zusammensetzung der für die verschiedenen Ziegel verwendeten Tone und die unterschiedlichen Brenntemperaturen entstehen verschiedene Mineralphasen, die unterschiedlich reaktiv sind. Deshalb werden Ziegel in der Literatur als teilweise puzzolanisch aktiv beschrieben.

So wird für die Hochlochofenziegel ein carbonathaltiger Ton verwendet, der bei einer Temperatur unter 950 °C gebrannt wird. Die Aktivierungstemperatur der Dreischichttonminerale erstreckt sich bis etwa 950 °C. Verschiedene Quellen beschäftigen sich mit den puzzolanen Eigenschaften von Dreischichttonmineralen [9]. Ab einer Temperatur > 1000 °C kommt es zu einer Rekristallisation der Minerale und ab 1100 °C kommt es zu einem Sinterprozess bei dem die amorphen Phasen in kristalline Phasen umgewandelt werden und die Puzzolanität abnimmt. Es gibt aber auch Studien die zeigen, dass trotz geringem Gehalt an amorphen Phasen potentiell puzzolanische Reaktionen durch eine erhöhte Feinheit des Ziegelmehls erreicht werden konnten [14].

Bei vielen Reaktivitätstests handelt es sich um indirekte Methoden zur Bestimmung der puzzolanischen Reaktivität der getesteten Stoffe [8]. Diese Effekte können aufgrund von physikalischen Mikrofüllereffekten oder schwach puzzolanischen chemischen Reaktionen hervorgerufen werden und sollen innerhalb des Projektes geprüft werden.



Abbildung 1: Gemischter Mauerwerksbruch auf der Baustelle



Abbildung 2: Gemischter Mauerwerksbruch nach dem Brechen

2.2 Gesteinsfüller

Die Gewinnung der Steine und Erden für den deutschen Verbrauch findet fast ausschließlich im eigenen Land statt. Es wird geschätzt, dass bei der Gewinnung und Verarbeitung von gebrochenen Gesteinskörnungen unweigerlich feindisperse Gesteinsfüller von mind. 8,1 Mio. t pro Jahr anfallen. Gesteinsfüller entsteht während des gesamten Abbau- und Aufbereitungsprozesses von gebrochenen Natursteinen (Gesteinskörnungen) durch Zerkleinerungsvorgänge. Die meisten entstehen in Form von Absaugfüllern. Als Füller werden Gesteinspartikel kleiner 63 µm bezeichnet (Abbildung 3). Der Fülleranteil ist für die Anwendung von großer Bedeutung, so darf im Straßenbau der Fülleranteil von 5 bis 10 % nicht überschritten werden [15]. Bei der Verarbeitung der Natursteine fällt meist ein höherer Fülleranteil an, der durch Entstaubung bzw. Siebung entsteht. Diese feindispersen Gesteinsmehle müssen wegen fehlender Verwertungsmöglichkeiten in der Regel auf innerbetrieblichen Flächen der Steinbrüche deponiert werden (Abbildung 4) [12]. Neben der Staubbildung bei der Verkipfung können Winderosion sowie Auswaschungen bei starken Regenfällen zu Ablagerungen in der Umwelt führen.



Abbildung 3: Entnahme von Gesteinsfüller am Silo für das Material aus der Absaugung



Abbildung 4: Gesteinsfüller (helles Material) gelagert im Steinbruch

Einfluss auf die Qualität von Beton

In Beton kann Füller eingesetzt werden, um bestimmte Eigenschaften zu verbessern. Gesteinsfüller werden nach DIN 1045-2 den nicht reaktiven (inerten) Zusatzstoffen und der Gruppe Typ I zugeordnet [13]. Eine Zugabe von Füller in die Betonmischung kann die Kornzusammensetzung verbessern und das Wasserrückhaltevermögen erhöhen. Zudem werden Hohlräume im Zement-Gesteinskörnungsgemisch mit Füller ausgefüllt und können die Festigkeit von Beton [14] erhöhen. Jedoch nimmt mit zunehmendem Fülleranteil die spezifische Oberfläche der Betonmischung zu. Um eine Verarbeitbarkeit zu garantieren steigt der Wasserbedarf der Mischung, welches negative Effekte auf die Festigkeitsentwicklung des hergestellten Betons hervorruft.

2.3 Zementersatzstoffe

In den letzten Jahren wurde eine erhebliche Anzahl an Forschung im Bereich alternative zementersetzende Zusatzstoffe unternommen, die in der Fachliteratur unter dem Begriff Supplementary Cementitious Materials (SCMs) gebündelt werden. Auch wurde in den letzten Jahren durch die Normung (DIN EN 197-1) [15] der Einsatz einer großen Anzahl an Zementsorten, unterteilt in 6 Hauptzementarten, mit den jeweilig zulässigen Zusatzstoffen geregelt. Dieser Sammelbegriff der Zementersatzstoffe umfasst eine Vielzahl an Materialien mit verschiedenartigen chemischen Zusammensetzungen, abweichender Mineralogie und individuellen physikalischen Eigenschaften. Einige charakteristische Materialparameter, wie beispielsweise Grenzwerte in Bezug auf Oxidzusammensetzung, Siebdurchgang, Feuchtigkeitsgehalt oder Glühverlust, dienen der Kategorisierung und werden in den existierenden Regelwerken als Kriterien für die Einsetzbarkeit der Betonzusatzstoffe aufgeführt. Diese Kennwerte dienen zwar der Charakterisierung, geben jedoch wenig Aufschluss über die Reaktionsfähigkeit oder das Reaktionspotential im zementären System.

Je nach Art und Reaktivität eines Zementersatzstoffes kann die Wirkungsweise rein physikalische Füllereffekte umfassen oder bedingt durch chemische Reaktionen zusätzliche Phasenausbildungen bewirken.

In Abhängigkeit von ihrem spezifischen CaO/SiO₂-Verhältnis werden bei den reaktiven Gesteinsfüllern 3 Hauptgruppen von Bindemitteln unterschieden:

- hydraulisch
- latent hydraulisch
- puzzolanisch.

Regelmäßig entsteht durch die Zugabe von Zusatzstoffen eine optimierte Zementmatrix, was zu einer Verbesserung von Materialkennwerten und der Wirtschaftlichkeit von Beton führt.

Bei vielen potenziellen oder bereits in der Praxis etablierten Zusatzstoffen für zementgebundene Systeme handelt es sich um Nebenprodukte industrieller Produktionsprozesse. Ebenso zählen natürlich vorkommende Rohstoffe, welche durch eine Temperaturnachbehandlung gesteigerte Reaktionsvermögen erhalten, oder fein gemahlene Gesteinsmehle mit überwiegender Füllerwirkung dazu. Durch die Verwendung dieser Zementersatzstoffe kann dauerhafter und performance-optimierter Beton hergestellt werden, sodass sich nachhaltig die global benötigte Menge an Zement reduzieren lässt.

Herkunft

Um eine möglichst breitgefächerte Auswahl an Ziegelrecyclingmaterialien (ZRM) abbilden zu können, wurden an 5 verschiedenen Recyclinganlagen innerhalb Deutschlands Proben entnommen (Abbildung 5). Es ist davon auszugehen, dass zur Herstellung der ursprünglichen Ziegelprodukte (Primärprodukte vor Recycling) jeweils regionale Tonvorkommen verwendet wurden. In der Recyclinganlage wurde das Material ohne Vorsortierung entnommen.

Für die Wahl der Herkunft der Gesteinsfüller war die Art des Gesteines wichtiger als das Abbaugebiet, da gezielt nach Basalt, Rhyolith und Grauwacke gesucht wurde. Die Gesteinsfüller stammen aus den Silos der Absaugfüller aus Steinbrüchen in Bayern, Brandenburg, Hessen und Sachsen (Abbildung 5).

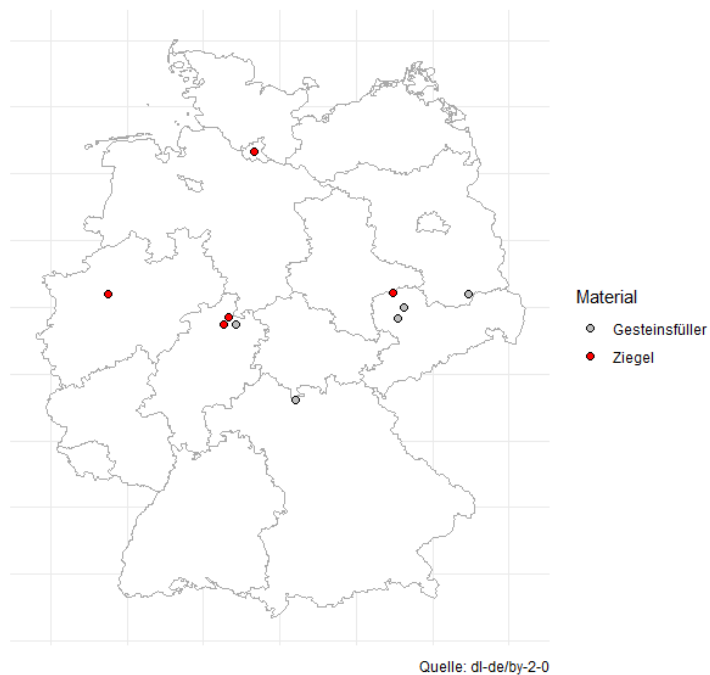


Abbildung 5: Herkunftsorte der Gesteinsfüller (Steinbruch) und des Ziegelrecyclingmaterials (Recyclinganlagen) in Deutschland

Die Abbildung 6 zeigt eine typische Materialprobe gemischtes Ziegelmaterial aus einer Anlage in Hessen mit deutlich sichtbaren Mörtel- und Putzanhaftungen.

Das Ziegelrecyclingmaterial 2 aus Nordsachsen wurde bereits in gebrochenem Zustand (0 - 4 cm) geliefert. Bei den anderen 4 Ziegelrecyclingmaterialien handelte es sich um Mauerziegel bzw. Klinker, Dachziegel waren im Probematerial nicht enthalten. Die 4 verschiedenen Ziegelmaterialien wurden im Backenbrecher gebrochen und für 60 min in der Kugelmühle aufgemahlen.

Mit dem vorliegenden gebrochenen Recyclingmaterial wurden im Laufe des Projektes erste Sortierversuche mit dem Magnetsortierer durchgeführt.



Abbildung 6: Ziegelrecyclingmaterial 4 im Ausgangszustand

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen die 5 untersuchten Ziegelrecyclingmaterialien (Abbildung 7) nach Mahlung in der Kugelmühle.

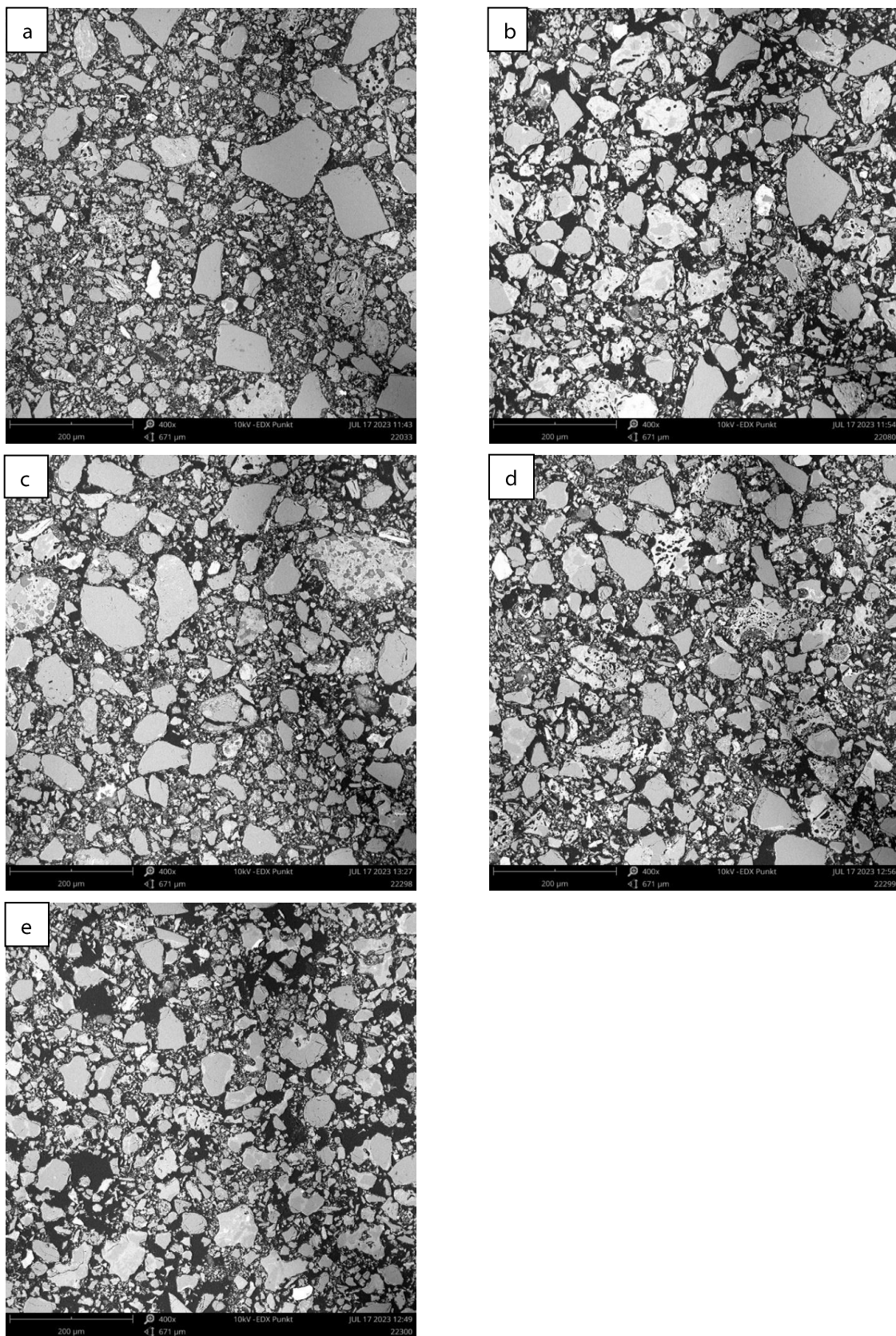


Abbildung 7: REM-Aufnahmen des ZRM 1 bis ZRM 5 (a – e) nach 60 min Behandlung in der Kugelmühle, aufgenommen mit 400facher Vergrößerung

Die getesteten feindispersen Gesteinsfüller stammen von 5 verschiedenen Steinbrüchen in Bayern, Brandenburg, Hessen und Sachsen (Abbildung 5). Dabei handelt es sich um 2 Basalte, 2 Rhyolithe und 1 Grauwacke. In allen Werken wurden die Proben an den Silos für die Entstaubung entnommen (Abbildung 3).

Basalt

Basalt ist ein SiO₂-armes Ergussgestein mit der weitesten Verbreitung innerhalb aller Vulkanitgesteine. Das Gefüge ist gewöhnlich feinkörnig, dicht bis sperrig und gilt als der verwitterungsbeständigste Naturstein überhaupt. Hauptsächlich wird er als Schotter mit hoher Beanspruchung (Gleisbau) und als Splittzuschlag für die Bitumenherstellung [16] genutzt.

Rhyolith

Rhyolith ist ein kieselsäurereiches Vulkanitgestein. Es zählt zu den SiO₂-reichsten Gesteinen der felsigen Vulkanite. Der Quarzanteil schwankt zwischen 20 und 60 %. Die restlichen 40 – 80 % bestehen hauptsächlich aus Feldspat. Verwendung findet Rhyolith hauptsächlich als Schotter und Splitt. Zum Teil wird er auch zur Pflasterherstellung verwendet [16].

Grauwacke

Grauwacke ist ein grauer bis graugrüner Sandstein mit mind. 25 % Feldspatgehalt und reichlich Gesteinsbruchstücken. Die Mineralien und Gesteinsbruchstücke sind in einer tonigen Grundmatrix (Chlorite, Glimmer) eingebettet. Durch die Auskristallisierung des kieseligen Bindemittels ist es ein sehr kompaktes, festes Gestein. Grauwacke wird als Schotter- und Splittmaterial für den Straßenbau genutzt [16].

Die REM-Aufnahmen der Original-Gesteinsmehle aus dem Silo sind in Abbildung 8 zu sehen.

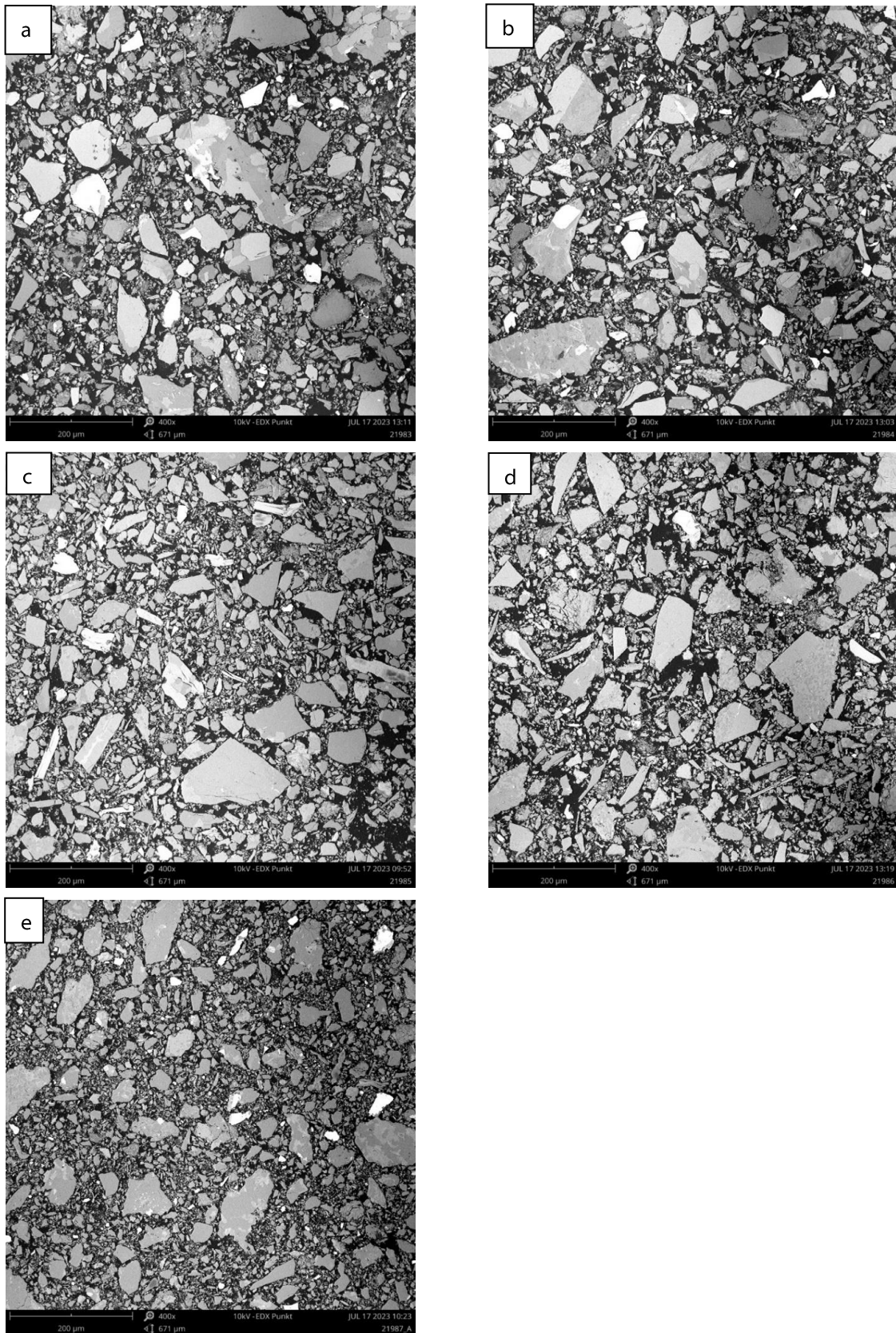


Abbildung 8: REM-Aufnahmen des Basalt 1 (a), Basalt 2 (b), Rhyolith 1 (c), Rhyolith 2 (d), Grauwacke (e), aufgenommen mit 400facher Vergrößerung

Referenzzement

Als Referenzzement wurde ein reiner Portlandzement CEM I mit der Festigkeitsklasse 52,5 N, welcher im Wesentlichen aus den 4 Hauptklinkermineralien C_3S , C_2S , C_3A sowie C_4AF besteht, genutzt. Es wurde ein Zement mit einer schnellen Festigkeitsentwicklung im jungen Alter gewählt, um eine hohe Aktivität der Hydratation in diesem Zeitraum zu gewährleisten. Sämtliche Ausführungen im nachfolgenden Text zum Reaktionsverhalten von Zement beziehen sich auf den reinen Portlandzement, der aus gemahlenem Klinker besteht und entsprechend nur die oben genannten Mineralien beinhaltet.

Inertes Material

Zumahlstoffe wie Kalksteinmehle und Quarzmehle werden als inert beziehungsweise quasiinert bezeichnet, da sie im Laufe der Zementhydratation kein eigenes oder ein vernachlässigbar kleines eigenes Reaktionsvermögen entwickeln. So wird auch ein mit Kalksteinmehl versetzter Portlandzement als Kompositzement bezeichnet.

Als inertes Vergleichsmaterial wurde ein feines, der mittleren Korngröße des Ziegelrecyclingmaterials und der Gesteinsfüller entsprechendes Quarzmehl eingesetzt.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Reaktivität der Stoffe kann unter Umständen auf die Bereitstellung von größeren Oberflächen als Keim für zusätzliche Hydratationsprodukte zurückgeführt werden. Die Untersuchungen an inerten Materialien dienen deshalb einem direkten Vergleich mit dem möglichen Reaktionspotential der zu testenden reaktiven Ziegelmehle und Gesteinsfüller.

3 Charakterisierung der Ziegelmehle und Gesteinsfüller

Eine physikalische, mineralogische und chemische Charakterisierung der getesteten Ziegelmehle und Gesteinsfüller ist notwendig, um die physikalischen und chemischen Einflüsse im Mörtel bzw. Beton abschätzen zu können. Als inertes Referenzmaterial wurde für alle folgenden Versuche ein Quarzmehl genutzt.

Die chemische Zusammensetzung wurde mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ermittelt. Zusammengefasst in Tabelle 1 sind die Hauptoxide der getesteten Materialien, unterteilt in Gesteinsfüller, Ziegelrecyclingmaterial und das Quarzmehl, sowie der Glühverlust bei 1025 °C dargestellt.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der verschiedenen Gesteinsfüller und Ziegelrecyclingmaterialien
(GV 1025 = Glühverlust bei 1025 °C)

	Gesteinsfüller					Ziegelrecyclingmaterial					Quarz
	Basalt 1	Basalt 2	Rhyolith 1	Rhyolith 2	Grauwacke	Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 5	
	M. [%]	M. [%]	M. [%]	M. [%]	M. [%]	M. [%]	M. [%]	M. [%]	M. [%]	M. [%]	M. [%]
SiO ₂	44,56	42,32	66,57	65,2	63,99	69,85	71,38	67,4	72,7	75,2	99,22
Al ₂ O ₃	13,05	11,41	14,8	14,96	15,09	13,26	13,16	11,2	8,77	9,75	0,25
Fe ₂ O ₃	12,73	12,01	4,4	4,61	7,56	4,39	6,08	4,4	5,13	3,97	0,05
CaO	9,68	10,49	2,27	2,89	0,54	3,52	2,78	5,11	6,92	4,17	0,02
MgO	8,81	12,2	0,93	1,18	1,75	1,24	1,04	3,58	1,04	1,33	n. d.
Na ₂ O	2,86	2,64	2,87	3,02	2,38	0,52	0,55	0,64	0,44	0,92	n. d.
K ₂ O	1,73	1,81	5,89	5,1	3,43	2,37	2,49	2,98	2,12	2,43	n. d.
TiO ₂	2,26	2,34	0,48	0,45	0,64	1,08	0,81	0,66	0,57	0,79	0,03
P ₂ O ₅	1	1,17	0,2	0,17	0,17	0,11	0,12	0,13	0,13	0,12	n. d.
SO ₃	0,06	0,09	0,1	0,11	0,23	0,36	0,22	0,13	0,35	0,17	n. d.
GV 1025°C	2,69	3,07	1,22	2,05	3,88	3,04	1,09	3,47	1,67	0,9	0,18

Chemisch unterscheidet sich vor allem der Basalt mit dem geringsten SiO₂-Gehalt von allen anderen Materialien. Der Basalt besitzt dafür einen höheren Fe₂O₃-, CaO- und MgO-Gehalt. Innerhalb des Ziegelrecyclingmaterials (ZRM) besitzen ZRM 3 und 4 die höchsten CaO-Gehalte, jedoch gibt es kein Material was sich in den Oxidgehalten stark von den anderen Materialien unterscheidet.

Eine erste Einschätzung zur Wirkung der getesteten Stoffe in zementären Systemen liefert das Dreistoffsystem CaO - Al₂O₃+Fe₂O₃ - SiO₂ (Abbildung 9). Vor allem die Ziegelmaterialien und die Rhyolithe liegen im Bereich der Puzzolane, eine Reaktionsbeteiligung erscheint möglich. Die Basalte liegen weit, die Grauwacke nur knapp außerhalb des puzzolanischen Bereiches.

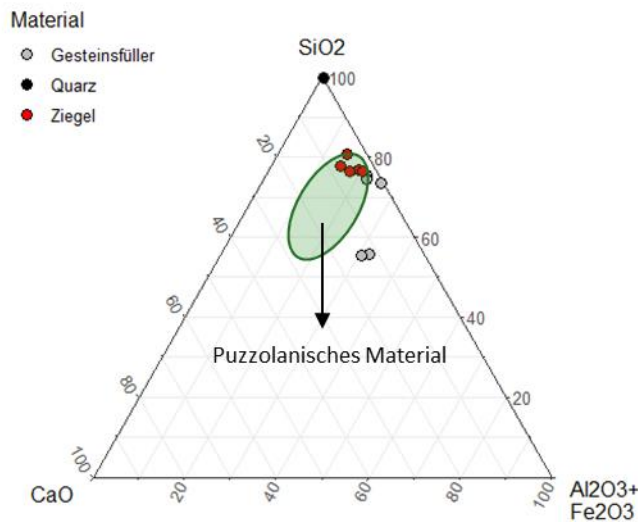


Abbildung 9: Lage der Gesteinsfüller, des Ziegelmaterials und des Quarzes im Dreistoffsystem CaO - Al₂O₃+Fe₂O₃ - SiO₂

Die Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction, XRD) dient zur Bestimmung der qualitativen und quantitativen Mineralphasenzusammensetzung von Feststoffen. Die Analyse beruht auf der Messung der Beugung von monochromatischen Röntgenstrahlen an den Kristallgitterebenen der in der pulverförmigen Probe enthaltenen Mineralphasen.

Die Gesteinsmehle enthalten Tonminerale, das Ziegelrecyclingmaterial enthält keine dieser Tonminerale die in ungebrannten Ziegeln oder auch im Gesteinsfüller zu finden sind (z.B.: Illit) (Tabelle 2). Das Ziegelrecyclingmaterial enthält große Mengen an Quarz, Feldspat, Oligoklas und geringe Mengen an Hämatit. Die Menge an amorphen Phasen, sowie die geringe Menge an Mullit, welches bei Brenntemperaturen über 1000 °C entsteht, lässt eine Hoffnung auf eine Reaktivität zu. Im Basalt konnten keine Quarzphasen nachgewiesen werden, er enthält eine nicht unerhebliche Menge an Diopsid (Tabelle 2).

Tabelle 2: Ergebnisse der Phasenanalyse (XRD) der getesteten Gesteinsfüller und Ziegelrecyclingmaterialien

	Basalt 1	Basalt 2	Rhyolith 1	Rhyolith 2	Grauwacke	ZRM 1	ZRM 2	ZRM 3	ZRM 4	ZRM 5
Nichttonminerale										
Quarz	-	-	29	27	36	41	37	33	28	38
Cristobalit	-	-	-	-	-	2	3	-	?	-
K-Feldspat (Mikroklin/Orthoklas)	3	3	10	15	1	1	1	4	1	2
Oligoklas (Plagioklas: Na-Ca-FS)	5	5	15	15	14	2	2	2	3	5
Sanidine (K-Na-FS)	15	15	23	15	-	-	-	-	-	-
Analzim (Zeolithe)	?	2	-	-	-	-	-	-	-	-
Mullit	-	-	-	-	-	3	4	-	-	-
Augit, Diopsid (Pyroxene)	24	20	-	-	-	-	-	-	-	-
Calcit	-	-	1	2	-	2	1,5	2	1	1
Calciumsilikat-Hydrate	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-
Hämatit	-	5	-	-	-	4	6	3	4	4
Pyrit / Markasit	-	-	-	-	4	-	-	-	-	-
Gips / Bassanit	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-
Anhydrit	-	-	-	-	-	?	0,50	-	-	-
Amorphes, organisch	-	-	-	-	-	1,0	?	n.b.	n.b.	n.b.
Amorphes, silikatisch	25	25	-	-	-	37	45	56	63	50
Tonminerale										
Muskovit / Biotit	5	5	2	6	7	-	-	-	-	-
Illit	-	-	-	-	14	-	-	-	-	-
Smektit	18	15	-	-	-	-	-	-	-	-
Chlorit	5	5	20	20	24	-	-	-	-	-

? - unsicher bzw. Spuren; n.b. - nicht nachweisbar

3.1 Aufbereitung

Die Zementmahlung ist der letzte Schritt der Zementherstellung und beeinflusst die Zementeigenschaften maßgeblich. Durch die Mahlung wird die spezifische Oberfläche vergrößert, wodurch die Reaktivität des Zements erhöht wird. Höhere Zementfeinheiten führen zu höheren Normfestigkeiten sowie höheren Wasseransprüchen. Werden jedoch höhere Feinstanteile (< 5 µm) verwendet, kann der Wasseranspruch durch die breitere Korngrößenverteilung und eine höhere Packungsdichte reduziert werden.

Das Ziegelrecyclingmaterial wurde vor den Versuchen mit einer Kugelmühle für 60 min gemahlen. Die Gesteinsfüller lagen im mittleren Korngrößenbereich < 63 µm vor und konnten für die Analysen und erste Reaktivitätstests im Originalzustand verwendet werden. Um eine weitere Erhöhung der Feinheit zu erreichen kamen weitere Mahlaggregate und Mahlhilfsmittel zum Einsatz (Tabelle 3).

3.1.1 Planetenmühle

Planetenmühlen, eine Sonderform der Kugelmühle, wurden für ihren hohen Energieeintrag konzipiert. Die Mahlbedingungen sind gut einstell- und reproduzierbar. Es kommt zu einem mechanischen Energieeintrag. Die rotierenden Mahlbecher einer Planetenmühle drehen sich gegenläufig auf einer Scheibe, wodurch auf die Mahlkugeln und das Mahlgut Zentrifugal- und Reibungskräfte wirken. Das Mahlgut wird im Wesentlichen durch Schlag-, Scherung- und Druckbeanspruchung zerkleinert. In der großtechnischen Anwendung dieser Mühlen treten erhebliche maschinentechnische Probleme auf, die durch die hohen Energieübertragungsdichten hervorgerufen werden. Problematisch sind hierbei die Auslegung der Antriebe, die kontinuierliche Zuführung des Mahlgutes und die Kühlung der Mahlräume bei der Trockenmahlung.

Das Material wurde trocken für 3 min gemahlen und danach erfolgte eine 9-minütige Ruhepause zur Abkühlung des Mahlgutes und um die möglichen Einflüsse der Erhitzung durch die Mahlung zu

vermeiden. Alle 3 Minuten mit Erstentnahme nach 6 min wurde Probematerial entnommen und die Korngrößenverteilung bestimmt, um daraus die Mahldauer mit der höchsten Feinheit festzulegen und eine während des Mahlvorgangs später wieder auftretende Agglomeration zu vermeiden. Denn konnten die Partikel so fein aufbereitet werden, dass die interpartikulären Anziehungskräfte (z.B. van-der-Waals-Kräfte und elektrostatische Kräfte) größer als die Gewichtskraft der Partikel sind, kommt es zur Bildung von Agglomeraten (große Partikel die aus kleinen Partikeln bestehen). Beispielsweise ist bei einem Partikel von 1 µm die Anziehungskraft um den Faktor 106 höher als die der Gewichtskraft [17]. Hierdurch gehen die Partikel eine später relativ schwer zu trennende Verbindung ein.

3.1.2 Stoßwellenzerkleinerung

Als eine weitere Form der Mahlung wurde die Zerkleinerung durch Stoßwellen getestet. Der Vorteil dieser Form der Zerkleinerung sind die geringen Verluste durch Reibung, in diesem Fall tritt nur Luftreibung auf. Bei der Stoßwellenzerkleinerung werden definierte Schallstoßwellen erzeugt. Die Überlagerung dieser Wellen führt zur Zerkleinerung des zugeführten Materials. Dabei wird ein Luftstrom erzeugt, der das Material ansaugt und nach der Zerkleinerung ausbläst. Das Gefüge mineralischer Materialien wird durch die Stoßwellen fein aufgebrochen. Es geht nur ein sehr geringer Anteil der Energie durch Reibungsverluste als Wärme ins Material über.

Die Versuche wurden bei der Fa. Krause Maschinenbau GmbH mit dem Gerät „nanofractor“ durchgeführt.

3.1.3 Mahlhilfsmittel

Agglomerationen des Mahlguts in Kugelmøhlen zeigen sich oft in Form von Verpelzungen der Mahlkörper und Anlagerungen an den Mahlrauminnenelementen. Diese Anlagerungen können die Mahlleistung der Møhle stark reduzieren. Sind sehr feine Partikel in der Møhle agglomeriert, müssen diese neu entstandenen Sekundärpartikel vor der eigentlichen Zerkleinerung aufgespalten werden.

Um die Agglomeration der Partikel und das Verpelzen der Mahlkörper zu reduzieren, werden Mahlhilfsmittel eingesetzt, welche die Oberflächenenergie der Partikel verringern. Die notwendige Mahlenergie kann durch die Zugabe von Mahlhilfsmitteln verringert werden, zusätzlich verbessern sich die Fließeigenschaften der Partikel.

Die Mahlhilfsmittel wurden uns von der Fa. Sika Deutschland GmbH zur Verfügung gestellt. Getestet wurde ein Produkt für die Zementmahlung (MH 1), welches für die Mahlung von Zementen mit Klinkerersatzstoffen adaptiert wurde. Sowie ein von Sika vor allem auf den Ziegelbruch angepasstes Mahlhilfsmittel (MH 2), welches ursprünglich aus der Metallaufbereitung stammt. Wenn im Text keine anderen Angaben zu finden sind, wurde das Mahlhilfsmittel mit 0,05 M.% des Ziegelrecyclingmaterials oder der Gesteinsfüller dosiert.

Tabelle 3: Zusammenfassung der genutzten Aufbereitungsaggregate und Mahlhilfsmittel pro Anfallstoff

	Ausgangs- material (O)	Mahldauer Planetenmühle (PM)	Mahlhilfs- mittel 1 (MH1)	Mahlhilfs- mittel 2 (MH2)	Stoßwellen- zerkleinerung (SW)
ZRM 1	1h Kugelmühle	12 min	X	X	X
ZRM 2	1h Kugelmühle	30 min	X		X
ZRM 3	1h Kugelmühle	12 min			
ZRM 4	1h Kugelmühle	24 min	X		
ZRM 5	1h Kugelmühle	30 min	X		X
Basalt 1	Absaugfüller	12 min	X		
Basalt 1	Absaugfüller	12 min	X		
Rhyolith 1	Absaugfüller	12 min			
Rhyolith 2	Absaugfüller	12 min	X		X
Grauwacke	Absaugfüller	6 min	X	X	X
Quarz	W3 0/0,25	30 min	X		

3.2 Korngrößenverteilung

Bei der Herstellung moderner leistungsfähiger Zemente wird überwiegend die gesamte Korngrößenverteilung durch Lasergranulometrie bestimmt.

Die Korngrößenverteilung wurde im nassen Verfahren mit Isopropanol gemessen. Zur besseren Verteilung der Partikel im Medium werden diese mit Ultraschall dispergiert. Die Ergebnisse verschiedener Lasergranulometer weichen in Abhängigkeit verschiedener Parameter (z.B.: Dispergiereinheit, Geometrie, Berechnungssoftware) teils stark voneinander ab. Für die Versuche wurde ein Lasergranulometer der Fa. Beckman Coulter LS 13320 verwendet. Alle Proben wurden in Isopropanol mit einer Dispergierdauer von 1 min gemessen.

In der Abbildung 10 bis Abbildung 13 sind die Korngrößenverteilungen des Ziegelrecyclingmaterials nach 60 min Mahlung in der Kugelmühle und die Gesteinsfüller direkt wie sie aus den Silos für die Absaugfüller gewonnen wurden, dargestellt. Dies wird im folgenden Text als Ausgangszustand/Original definiert. In den Graphen sind zu Vergleichszwecken immer der für die Versuche genutzte Zement der Klasse CEM I 52,5 N sowie das inerte Quarzmehl aufgeführt.

Der Zement besitzt die höchste Feinheit, das Quarzmehl die geringste Feinheit (Abbildung 10 und Abbildung 11). Obwohl das Ziegelmateriale mit dem gleichen Mahlaggregat und der identischen Mahldauer behandelt wurde, unterscheiden sich vor allem die Verteilungen des ZRM 1 und ZRM 5 von den übrigen 3 Ziegelrecyclingmaterialien. Im Bereich zwischen 2 und 10 µm besitzt das ZRM 1 einen höheren Anteil an Partikeln als der Referenzzement.

Ein ähnliches Bild zeigt sich bei den Gesteinsfüllern. Auch hier zeigt der Zement die höchste Feinheit und das Quarzmehl die geringste Feinheit. Die Grauwacke ist unbehandelt der feinste Füller. Im Bereich zwischen 2 und 10 µm zeigt die Grauwacke eine höhere Feinheit als der Zement (Abbildung 12 und Abbildung 13).

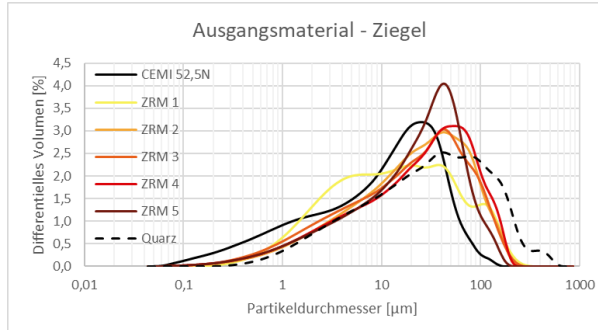


Abbildung 10: Vergleich der Korngrößenverteilungen der verschiedenen ZRMs nach der Aufbereitung in der Kugelmühle im Vergleich zu dem CEM I 52,5N und einem Quarzmehl ähnlicher Feinheit

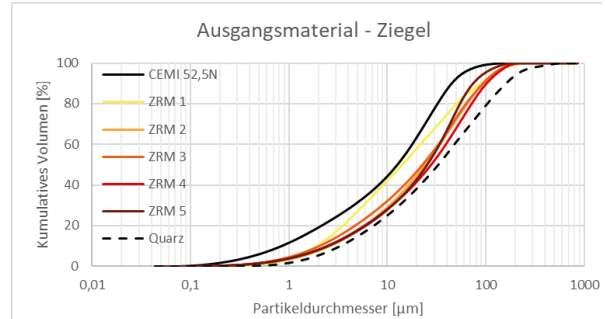


Abbildung 11: Kumulative Korngrößenverteilung der ZRMs im Ausgangszustand

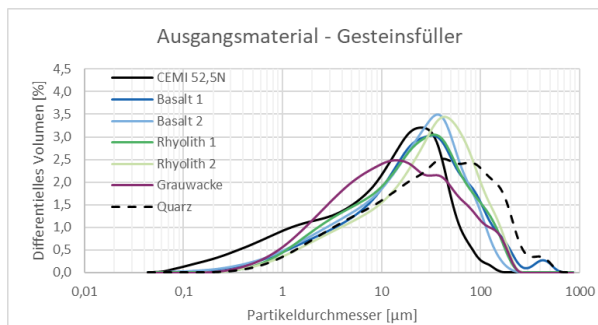


Abbildung 12: Vergleich der Korngrößenverteilungen der verschiedenen Gesteinsfüller nach der Aufbereitung in der Kugelmühle im Vergleich zu dem CEM I 52,5N und einem Quarzmehl ähnlicher Feinheit

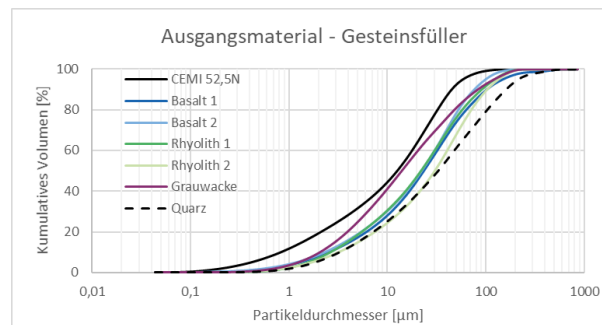


Abbildung 13: Kumulative Korngrößenverteilung der Gesteinsfüller im Ausgangszustand

In Abbildung 14 und Abbildung 15 ist beispielhaft der Mahlfortschritt von ZRM 1 und Rhyolith 2 nach fortschreitender Mahldauer in der Planetenmühle aufgezeigt. Das Ziegelmehl liegt nach der Mahlung in der Kugelmühle als eine sehr breite Verteilung vor (Abbildung 14). Auch nach der Mahlung in der Planetenmühle ist die Verteilung noch sehr breit, bloß in den Feinbereich ($< 3 \mu\text{m}$) verschoben. Mit fortschreitender Mahldauer zeigt sich, besonders nach 24 bzw. 30 min, eine verstärkte Bildung von Agglomeraten im Korngrößenbereich zwischen 50 und 100 µm.

Der Rhyolith liegt im Ausgangszustand als schmalere Verteilung vor (Abbildung 15). Durch die Mahlung in der Planetenmühle entsteht auch hier eine breitere Verteilung. Auch bei diesem Mehl kommt es ab einer Mahldauer von 18 min zur Agglomeratbildung, mit der Bildung von Sekundärpartikeln > 80 bis 200 µm.

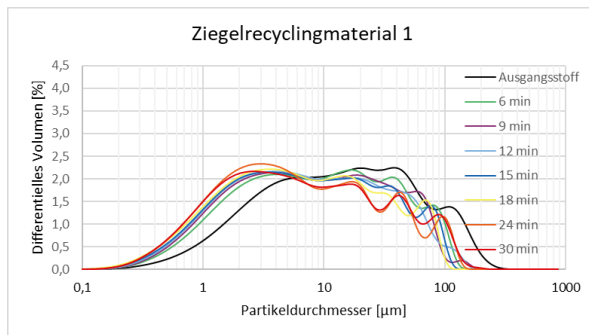


Abbildung 14: Mahlfortschritt (Planetenmühle) des ZRM 1 aufgezigt anhand der Korngrößenverteilungen

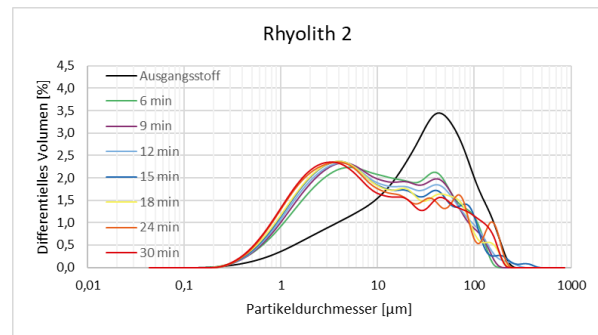


Abbildung 15: Mahlfortschritt (Planetenmühle) des Rhyolith 2 aufgezigt anhand der Korngrößenverteilungen

Die Darstellungen in Abbildung 16 und Abbildung 17 zeigen, dass bei beiden Materialien der d₅₀-Wert der Korngrößenverteilung schon nach 6 min Mahldauer unter dem des Zementes liegt. Bei dem ZRM1 konnte der d₉₀-Wert (90 % der Probe sind kleiner als der angegebene Wert) fast unter den Wert des Zementes gesenkt werden. Bei dem Rhyolith wurde diese Feinheit nicht erreicht. Der leichte Anstieg der Partikelgrößen des d₉₀-Wertes mit zunehmender Mahldauer lässt auf die Bildung von Agglomeraten schließen (Abbildung 16 und Abbildung 17).

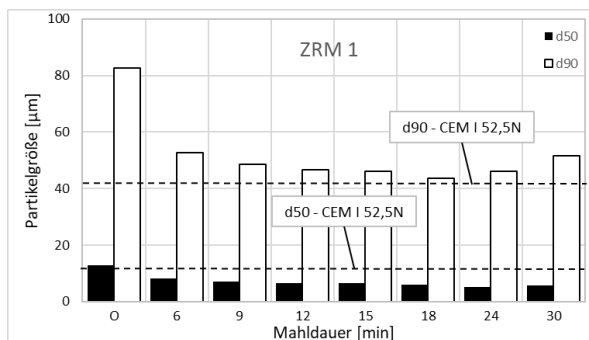


Abbildung 16: d₅₀- und d₉₀-Wert des ZRM 1 nach verschieden langer Mahldauer im Vergleich zum d₅₀- bzw. d₉₀-Wert des Zementes

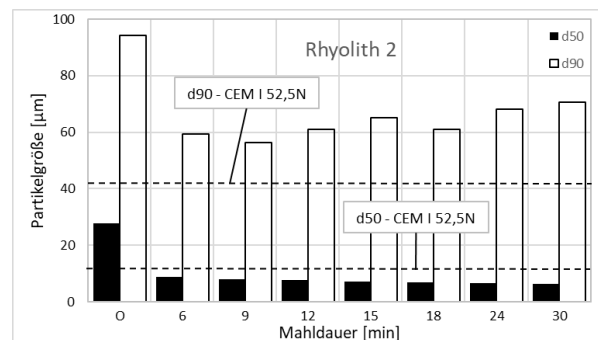


Abbildung 17: d₅₀- und d₉₀-Wert des Rhyolith 2 nach verschieden langer Mahldauer im Vergleich zum d₅₀- bzw. d₉₀-Wert des Zementes

Den Vergleich der Wirkungsweise der Planetenmühle auf die verschiedenen Ziegel- und Gesteinsmaterialien zeigen die Abbildung 18 bis Abbildung 21. Dargestellt sind hierbei nur die nach optischer Bewertung ausgesuchten Verteilungen mit dem höchsten Feinanteil und geringer Aggregationsbildung. Die Mahldauer variierte dabei bei den Ziegeln zwischen 12 und 30 min und bei den Gesteinsfüllern zwischen 6 und 12 min.

Das Quarzmehl lag im Ausgangszustand am Größten vor, konnte aber mit einer Mahldauer von 30 min am Feinsten aufbereitet werden (Abbildung 19 und Abbildung 21). Der Mittelwert aller mit der Planetenmühle gemahlenen Ziegel- und Gesteinsmehle liegt unter dem des Referenzzementes. Bei den Ziegelmehlen fällt das ZRM3, bei den Gesteinsmehlen das Rhyolith 2 mit der geringsten Mahlbarkeit bei d₅₀ und d₉₀ auf.

Der d₅₀-Wert der Gesteinsfüller schwankt nur zwischen 7,1 und 8,4 µm. Keines der Gesteinsmehle erreicht einen d₉₀ kleiner des Referenzzementes (Abbildung 21).

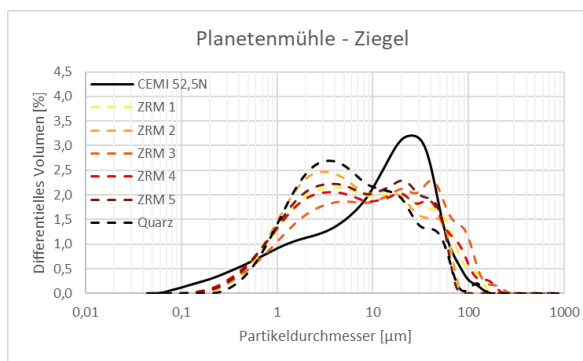


Abbildung 18: Korngrößenverteilungen der ZRMs und des Quarzes nach optimaler Mahldauer in der Planetenmühle im Vergleich zum Zement

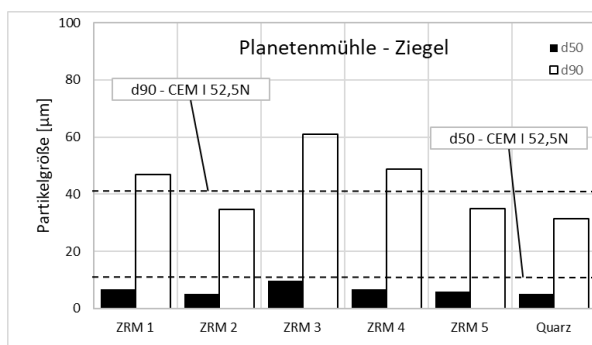


Abbildung 19: d50- und d90-Wert der verschiedenen ZRMs und des Quarzes nach optimaler Mahldauer in der Planetenmühle im Vergleich zum d50- bzw. d90-Wert des Zementes

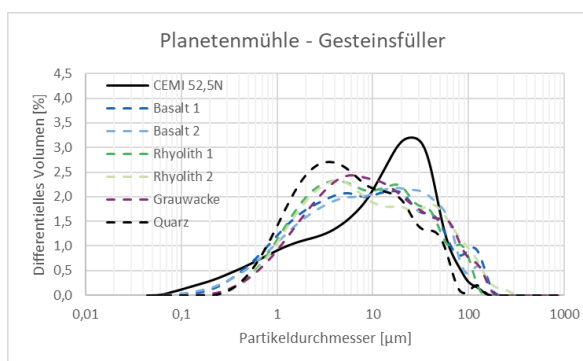


Abbildung 20: Korngrößenverteilungen der Gesteinsfüller und des Quarzes nach optimaler Mahldauer in der Planetenmühle im Vergleich zum Zement

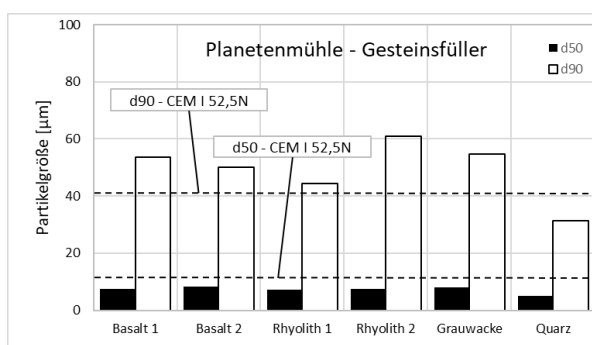


Abbildung 21: d50- und d90-Wert der verschiedenen Gesteinsfüller und des Quarzes nach optimaler Mahldauer in der Planetenmühle im Vergleich zum d50- bzw. d90-Wert des Zementes

Mit der Stoßwellenzerkleinerung wurden nicht alle 11 Materialien (Ziegelrecyclingmaterial, Gesteinsfüller, Quarzmehl) behandelt (Tabelle 3). Bei den 3 Ziegelmehlen und den 2 Gesteinsfüllern zeigt sich folgendes Bild (Abbildung 22). ZRM 2 und 5 weisen eine ähnliche Verteilung auf, die Grauwacke eine breite Verteilung. Bei den Gesteinsfüllern liegen die d50-Werte unter denen der mit der Planetenmühle erreichten Werte, bei den ZRMs über den mit der Planetenmühle erreichten Werte. Der Referenzzement hat einen höheren Feinanteil im Bereich 0,1 bis 1 µm (Abbildung 22). Der d50- und der d90-Wert aller mit der Stoßwellentechnik behandelten Materialien liegt unter den Werten des Referenzzementes (Abbildung 23).

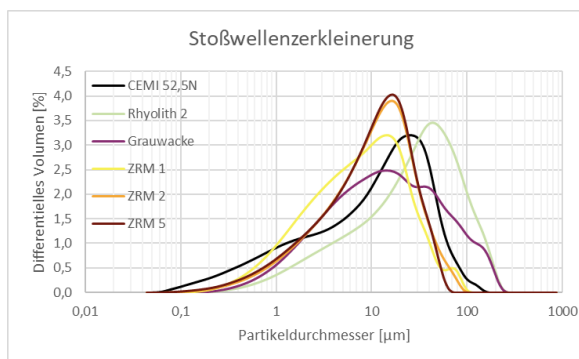


Abbildung 22: Korngrößenverteilungen der mit der Stößwellenzerkleinerung behandelten Materialien im Vergleich zum Zement

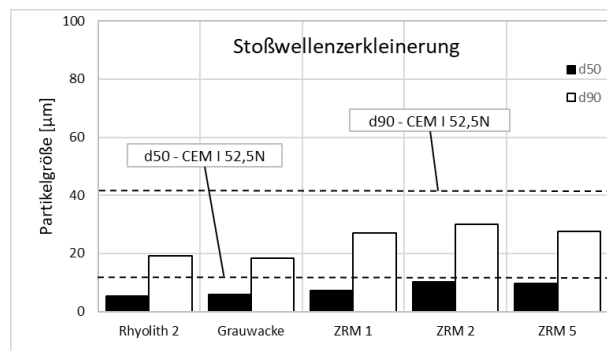


Abbildung 23: d50- und d90-Wert der mit der Stößwellenzerkleinerung behandelten Materialien im Vergleich zum d50- bzw. d90-Wert des Zementes

Vergleicht man die unterschiedlichen Aufbereitungsaggregate und Mahlhilfsmittel ähneln sich die Verteilungen der Kugelmühle und der Planetenmühle mit oder ohne Mahlhilfsmittel (Abbildung 24) bei dem ZRM1. Während bei der Mahlung mit der Planetenmühle kein Peak erkennbar ist, erzeugt die Stößwellenbehandlung auch eine relativ breite Verteilung, verglichen mit dem Zement, jedoch ist ein Peak erkennbar.

Bei dem Rhyolith kann man ein ähnliches Muster erkennen. Der Einsatz der Mahlhilfsmittel führt zu keinen großen Unterschieden in der Korngrößenverteilung (Abbildung 25). Die Stößwellenzerkleinerung erzeugt eine schmalere Verteilung mit geringeren Korngrößen.

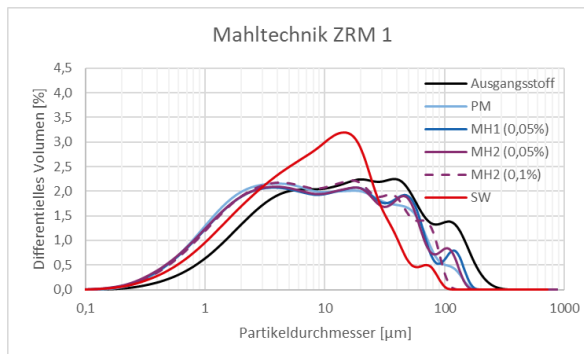


Abbildung 24: Vergleich der Korngrößenverteilungen des ZRM 1 behandelt mit verschiedenen Aufbereitungsmethoden und Mahlhilfsmitteln

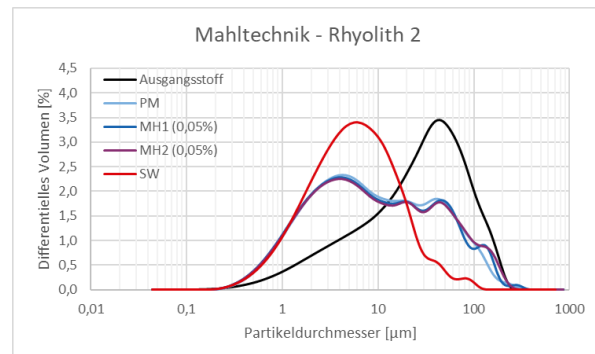


Abbildung 25: Vergleich der Korngrößenverteilungen des Rhyolith 2 behandelt mit verschiedenen Aufbereitungsmethoden und Mahlhilfsmitteln

Die REM-Aufnahmen der Grauwacke, direkt aus dem Silo und mit verschiedenen Aufbereitungsmethoden behandelt, spiegeln die unterschiedlichen Korngrößen und Verteilungen wieder (Abbildung 26). Auf allen Aufnahmen der nachbehandelten Mehle (b-d) ist ein höherer Anteil Feinmaterial erkennbar, wobei dieser besonders bei den mit der Planetenmühle behandelten Material nochmal höher liegt. Bei allen Aufbereitungsmethoden finden sich noch Partikel größer 40 µm. Abbildung 26 d zeigt, dass das Material zu lange gemahlen wurde. Es bilden sich Agglomerate/Sekundärpartikel welche sich in der Anwendung als Zementsubstitut beim Einmischen nicht sofort auflösen und als ganzer/grober Partikel im System agieren.

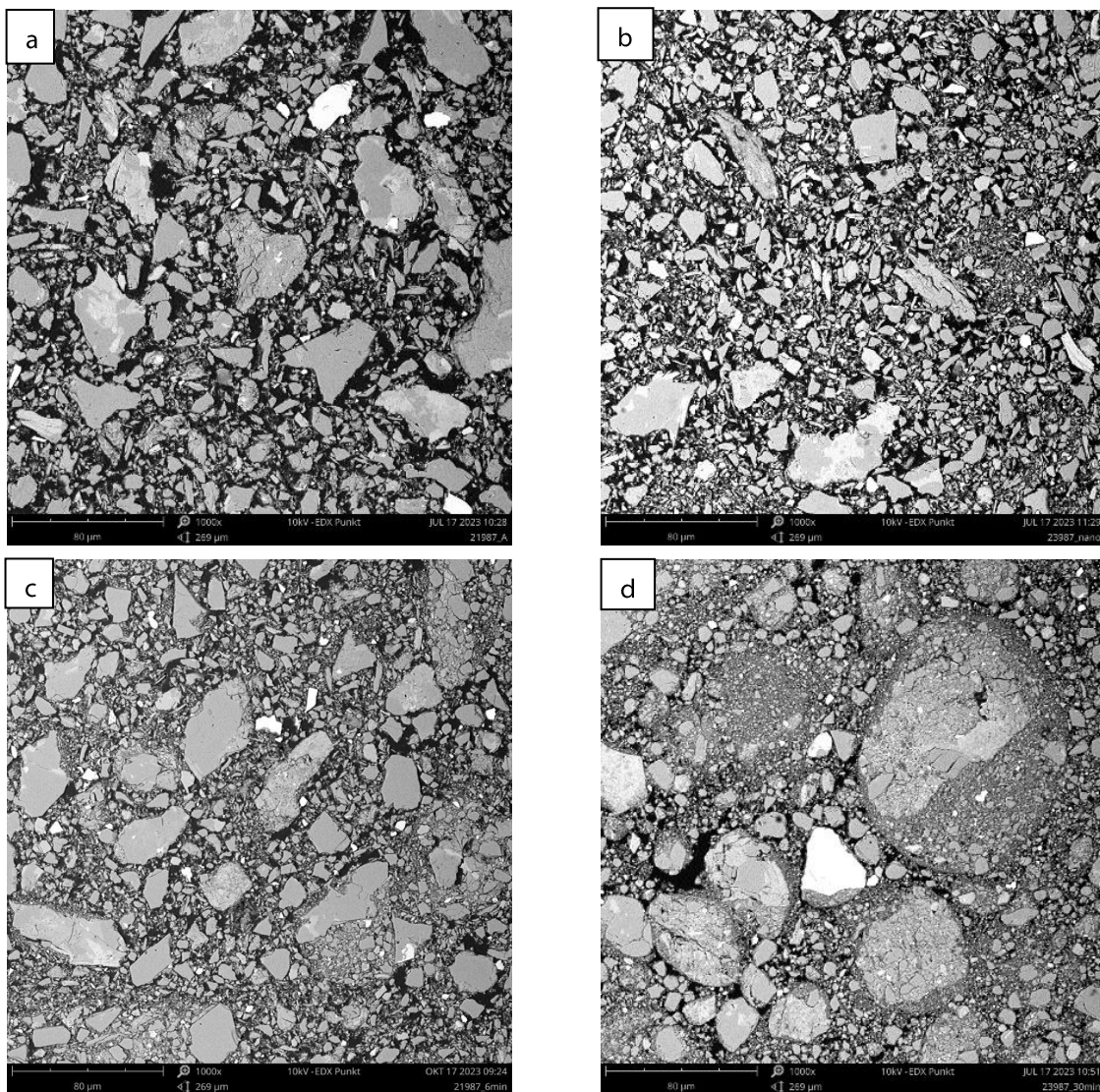


Abbildung 26: REM-Aufnahmen der Grauwanke a) Ausgangszustand, b) Stoßwellenzerkleinerung, c) 6 min Mahldauer in der Planetenmühle, d) 30 min Mahldauer in der Planetenmühle aufgenommen mit 1000facher Vergrößerung

Abgebildet in Abbildung 27 und Abbildung 28 sind die d50- und d90-Werte von 3 Ziegelmehlen und 3 Gesteinsfüllern. Unabhängig welche Form der Aufbereitung genutzt wird, führt dies zu einer Verringerung der Korngröße unter den d50-Wert des Referenzzementes (Abbildung 27, Abbildung 28). Die Stoßwellenzerkleinerung erbringt die größten Effekte in der Verringerung des d50- und des d90-Wertes verglichen mit der Aufbereitung in der Planetenmühle. Der Effekt der Mahlhilfsmittel ist eher gering einzuschätzen und zeigt kein eindeutiges Muster im Vergleich ohne oder mit Mahlhilfsmittel 1 oder 2.

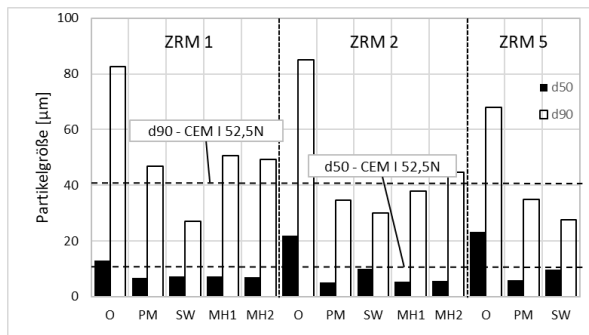


Abbildung 27: d50- und d90-Wert der mit verschiedenen Mahlaggregaten und – hilfsmitteln (O – Original, PM – Planetenmühle, SW – Stoßwelle, MH – Mahlhilfsmittel) behandelten ZRM im Vergleich zum d50- bzw. d90-Wert des Zementes

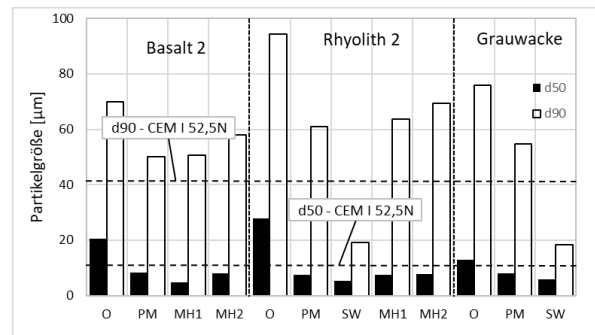


Abbildung 28: d50- und d90-Wert der mit verschiedenen Mahlaggregaten und – hilfsmitteln (O – Original, PM – Planetenmühle, SW – Stoßwelle, MH – Mahlhilfsmittel) behandelten Gesteinsfüller im Vergleich zum d50- bzw. d90-Wert des Zementes

3.3 Reaktivitätsuntersuchungen

3.3.1 Differenzkalorimetrie - DCA

Mit dem Wärmeflusskalorimeter können Hydratationsprozesse an Bindemittelleimen kontinuierlich über die Zeit verfolgt werden. Dabei wird der Sachverhalt genutzt, dass die Hydratationsreaktion von hydraulischen Bindemitteln exotherm verläuft. Die abgegebene Hydratationswärme wird als Wärmestromkurve aufgezeichnet. Es können Aussagen zur Reaktionskinetik der Bindemittelprobe und zur Temperaturabhängigkeit der Reaktion getroffen, sowie auch Hydratphasenbildungen im komplexen Hydratationsprozess von hydraulischen Bindemittelsystemen abgeleitet werden.

Zur tiefergehenden Analyse der Zementhydratation wurden Leime mit $w/z = 0,50$ hergestellt, an denen die Hydratationswärmeentwicklung in den ersten zwei Tagen mit der isothermen Differenzkalorimetrie (DCA) ermittelt wurden. Hierbei wurde 35 M.% des Zementes durch den jeweiligen Ersatzstoff substituiert. Für die Messungen werden 10 g Bindemittel (Zement + Anfallstoff) in ein Schraubdeckelgefäß eingewogen. Die Ausgangsstoffe wurden mindestens 12 Stunden bei 25 °C im Gerät temperiert. Das Anrühren des Bindemittelleims erfolgt intern im Gerät. Die Messung wurde wiederholt und bei jedem Messdurchgang wurde eine reine Zementprobe als Referenz mitgemessen.

Die isotherme Differenzkalorimetrie (DCA) beruht auf der kontinuierlichen Messung der freiwerdenden Hydratationswärme von Bindemitteln, wodurch sich Aussagen zu deren Reaktionskinetik treffen lassen. Dazu wird eine Leimprobe in einer thermisch isolierten Messzelle bei konstanter Temperatur gehalten. Die durch die Reaktion mit Wasser stattfindende Wärmefreisetzung wird dann durch Messung des Wärmestroms gegen eine inerte Referenzprobe mit gleicher spezifischer Wärmekapazität aufgezeichnet.

Zum Einsatz kam ein 8 Kanal-Zement Kalorimeter Calmetrix I-Cal Ultra mit 8 Messzellen zum parallelen Betrieb. Die Analysatemperatur wurde auf 25 °C eingestellt.

Der Hydratationsfortschritt der Leime 2 verschiedener Ziegelrecyclingmaterialien (ZRM 2 und ZRM 5) und 2 verschiedener Gesteinsfüller (Basalt 2 und Grauwacke) wurde durch isothermische Kalorimetrie bewertet.

Abbildung 29, 31, 33 und 35 zeigen die Wärmeflusskurve der Leime, während Abbildung 30, 32, 34 und 36 die Gesamthydratationswärmeentwicklung der Materialien zeigt. Auch hier wurde zum Vergleich Material aus den verschiedenen Aufbereitungen genutzt.

Bei allen vier Materialien sind deutlich drei Peaks zu erkennen, die aus dem unterschiedlichen exothermen Verhalten der zementhaltigen Bindemittel resultieren (Abbildung 29, Abbildung 31, Abbildung 33, Abbildung 35). Der erste exotherme Peak erscheint sofort nach dem Mischen der Rohstoffe mit Wasser, was im Allgemeinen als die Freisetzung von Wärme durch die Benetzung (Benetzungsenergie) verstanden wird. Der zweite und dritte Peak entspricht der Literatur zufolge der Hydratation von C₃S (Tricalciumsilikat) und C₃A (Tricalciumaluminat) aus Zement [18]. Es ist sehr deutlich, dass der reine Zementleim die höchste Hydratationsrate aufweist.

Bei allen 4 SCMs ist die Hydratationswärmefreisetzung verglichen mit dem reinen Zementleim deutlich verringert, was mit früheren Studien übereinstimmt [18]. Der Rückgang der Hydratationswärme lässt sich hauptsächlich aufgrund des Verdünnungseffektes des Zements erklären. In den Abbildungen (Abbildung 30, Abbildung 32, Abbildung 34 und Abbildung 36) der Gesamthydratationswärmeentwicklung wurden deshalb auch die berechnete Verdünnungskurve des reinen Zementes eingezeichnet. Jedoch verschlechtern sich die Hydratationsgrade von C₃S und C₃A mit abnehmendem Zementgehalt, was zu einer geringeren Produktion von C-S(-A)-H (Calciumsilicat(aluminat)hydratphasen) und einer geringeren Hydratationswärme führt.

Die Haupthydratationsspitze (Peak 2) des Zements trat früher und mit einem höheren Wärmestromwert in den reinen Zementleimen im Vergleich mit den Leimen mit Zementersatzstoffen auf. Der 3. Peak findet in den Leimen mit Zementersatz zeitlich früher statt als bei Leimen mit reinem Zement.

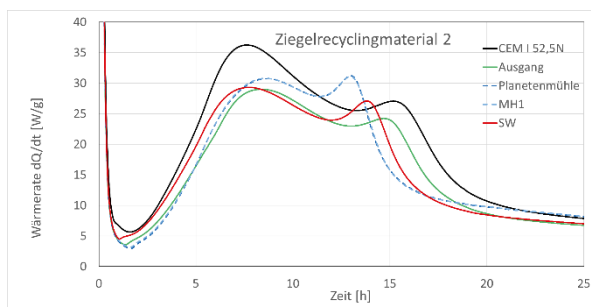


Abbildung 29: Verlauf des Wärmeflusses des ZRM 2 nach verschiedenen Aufbereitungsmethoden

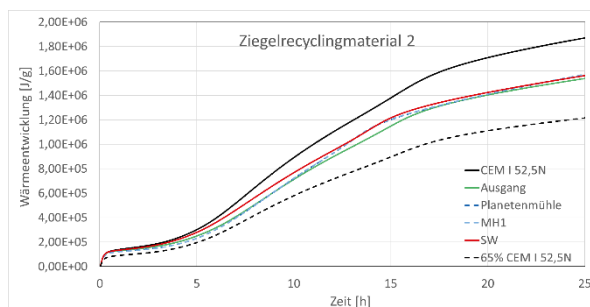


Abbildung 30: Hydratationswärmeentwicklung von ZRM 2 nach verschiedenen Aufbereitungsmethoden

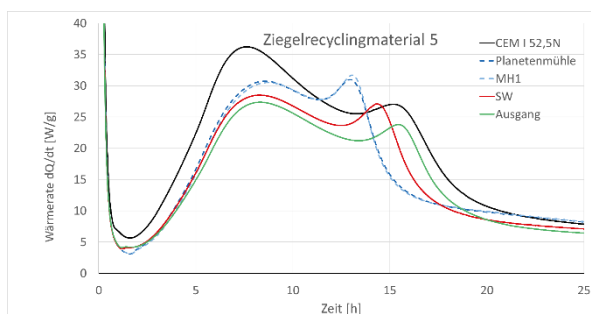


Abbildung 31: Verlauf des Wärmeflusses des ZRM 5 nach verschiedenen Aufbereitungsmethoden

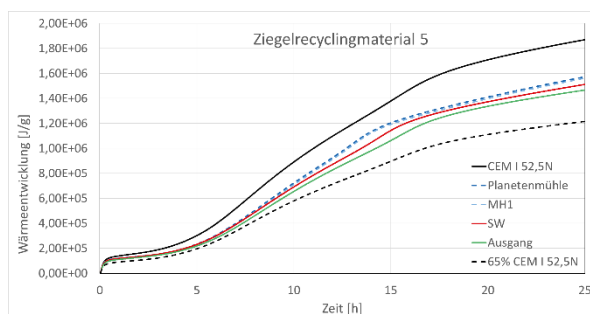


Abbildung 32: Hydratationswärmeentwicklung von ZRM 5 nach verschiedenen Aufbereitungsmethoden

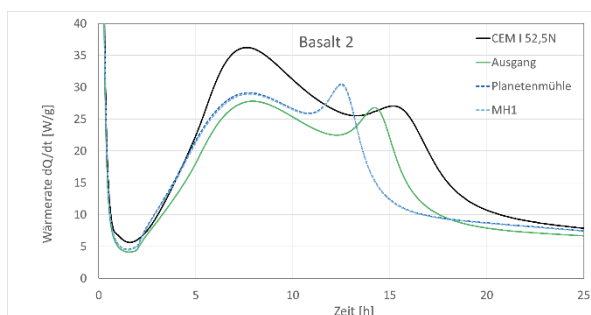


Abbildung 33: Verlauf des Wärmeflusses des Basaltmehls 2 nach verschiedenen Aufbereitungsmethoden

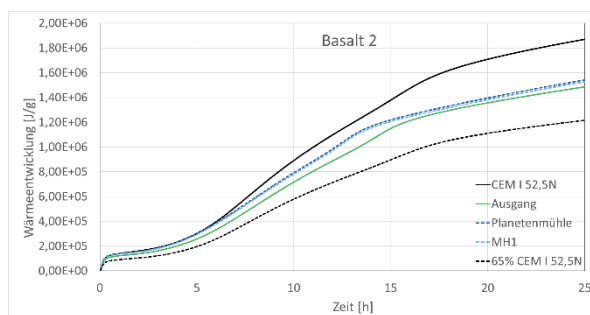


Abbildung 34: Hydratationswärmeentwicklung des Basaltmehls 2 nach verschiedenen Aufbereitungsmethoden

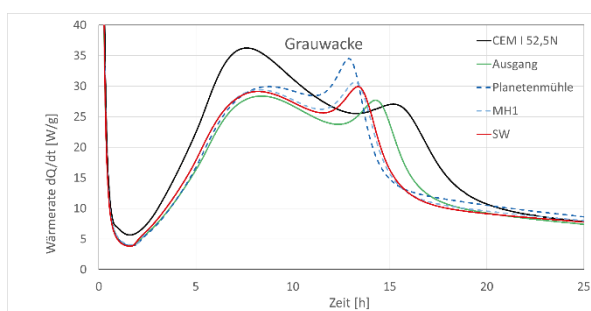


Abbildung 35: Verlauf des Wärmeflusses des Grauwackemehls nach verschiedenen Aufbereitungsmethoden

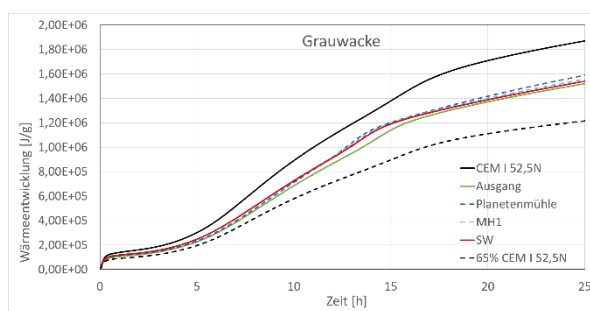


Abbildung 36: Hydratationswärmeentwicklung des Grauwackemehls nach verschiedenen Aufbereitungsmethoden

Betrachtet man die unterschiedlichen Behandlungsmethoden so ist vergleichsweise festzustellen, dass die Gesamthydrationswärmeentwicklung bei allen Zementersatzstoffen ähnlich ist (Abbildung 37 und Abbildung 38). Allerdings verschiebt sich der Kurvenverlauf in Abhängigkeit der Behandlung und einhergehend mit Unterschieden in der Korngrößenverteilung zeitlich nach vorn.

Die Partikelgrößenverteilung der SCMs hat einen Einfluss auf die Keimbildung, wobei die große spezifische Oberfläche einen Platz für die Hydratation der Zementpartikel und die Entwicklung von Hydrationsprodukten bietet. In Leimen, die SCMs mit einer größeren Oberfläche enthalten, beschleunigt der Nukleationseffekt die Bildung von C-S-H-Phasen wobei mehr Sulfat adsorbiert wird. Durch die Sulfatverarmung verschiebt sich der Aluminiumpeak zeitlich nach vorn. Der Zustand der Untersulfatierung, hat nachteilige Auswirkungen auf die Hydratation, was sich im weiteren Verlauf negativ auf die Gesamtfestigkeit von zementhaltigen Materialien auswirken kann [19].

Bei allen Behandlungsmethoden der Zementersatzstoffe zeigt sich der Beschleunigungseffekt nach 24 bzw. 72 h anhand der gemessenen Wärmeentwicklung (Abbildung 37, Abbildung 38). Dieser Beschleunigungseffekt erklärt sich laut Literatur [19] anhand der Oberflächenvergrößerung. Die Unterschiede in den ermittelten Wärmeleistungen sind nur gering. Warum die Stoßwellenzerkleinerung die geringste Wärmeentwicklung nach den Originalmehlen zeigt, konnte im Rahmen dieser Versuche nicht geklärt werden.

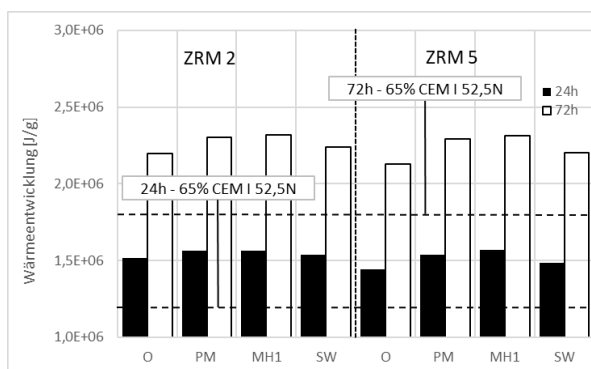


Abbildung 37: Wärmeentwicklung nach 24 bzw. 72 h des ZRM 2 und 5 unterschieden in die verschiedenen Aufbereitungsaggregate

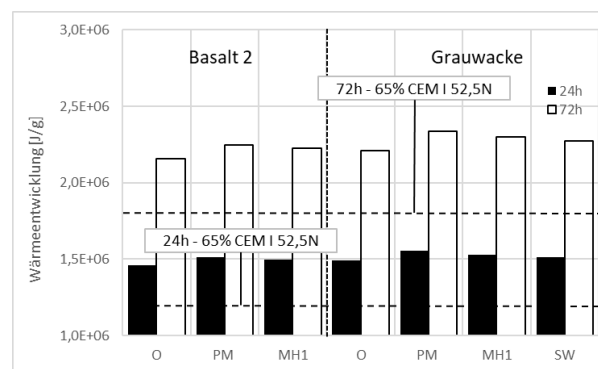


Abbildung 38: Wärmeentwicklung nach 24 bzw. 72 h des Basalt 2 und der Grauwacke unterschieden in die verschiedenen Aufbereitungsaggregate

Die Nutzung von Ziegel- und Gesteinsmehl als Ersatz für einen CEM I mindert den Hydrationswärmefluss obwohl der Keimbildungseffekt den Verdünnungseffekt des geringeren Zementgehalts teilweise kompensieren kann. Der Einfluss der Zementersatzstoffe auf die mechanischen Eigenschaften von Mörteln oder Betonen kann durch die Kalorimetrie nicht vorhergesagt werden.

3.3.2 DifferenzThermoAnalyse - DTA

Zu einer weiteren Methode der Bestimmung der Reaktivität zählt die DifferenzThermoAnalyse (DTA). Die puzzolanische Reaktivität wird anhand des CH (Calciumhydroxid)-Verbrauchs, der durch TGA bestimmt wird, bewertet. Im Projekt wurden dafür Zementleim- bzw. Zementleim-Ziegelgemisch- und Zementleim-Gesteinsfüller-Proben (wobei 35 % des Zementes durch die verschiedenen Substitute ersetzt wurden), mit einem w/b-Wert (Wasser-/Bindemittelverhältnis) von 0,7 angemischt. Bei allen angesetzten Proben lag ein Wasserüberschuss vor. Die Hydratation wurde nach 28 bzw. 90 Tagen durch Mahlung, Zugabe von Isopropanol und Trocknung gestoppt und anschließend mit Hilfe der simultanen thermischen Analyse (STA) untersucht.

Die Simultane Thermische Analyse (STA) verbindet die Methoden der Thermogravimetrie (TG) und der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) in einem Gerät. Beide dienen der Beschreibung temperaturbedingter Transformationen, wobei mit der TG Massenänderungen mittels einer hochempfindlichen Thermowaage detektiert werden. Bei der DSC werden hingegen Wärmemengen gemessen, die zur Aufrechterhaltung der jeweiligen Proben temperatur abgeben oder aufgenommen werden. Damit lassen sich Phasenänderungen in exotherme und endotherme Prozesse unterscheiden und quantitative Aussagen zur Reaktionsenthalpie treffen.

Für die eigenen Untersuchungen wurde das Messsystem STA 449 F3 Jupiter der Firma Netzsch verwendet. Gemessen wurde in Luftatmosphäre unter Normaldruck, wobei als Probenbehälter Platintiegel verwendet wurden. Die Probenmenge betrug in etwa 40 bis 45 mg. Die Aufheizgeschwindigkeit wurde auf 10 K/min eingestellt.

Vergleich der verschiedenen Materialien mittels DTA

In dem Temperaturbereich von 400 °C bis 600 °C erfolgt die Zersetzung der festigkeitsbildenden CSH-Phasen sowie die der Ca(OH)₂-Phasen (Portlandit) (Abbildung 39 und Abbildung 41), weshalb dieser Temperaturabschnitt in den folgenden Graphen (Abbildung 40 und Abbildung 42) noch einmal genauer dargestellt wird. Der Masseverlust nach 90 d ist leicht höher als der nach 28 d gemessene Masseverlust (Abbildung 39 und Abbildung 41) bei den Ziegelrecyclingmaterialien. Die Masseverluste der einzelnen Ziegelmehle unterscheiden sich dabei leicht (Abbildung 40 und Abbildung 42).

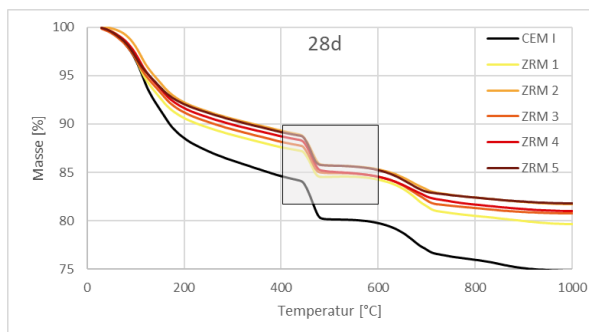


Abbildung 39: Masseverlust von 28 Tage alten Ziegelzementleimprismen ermittelt durch die TGA

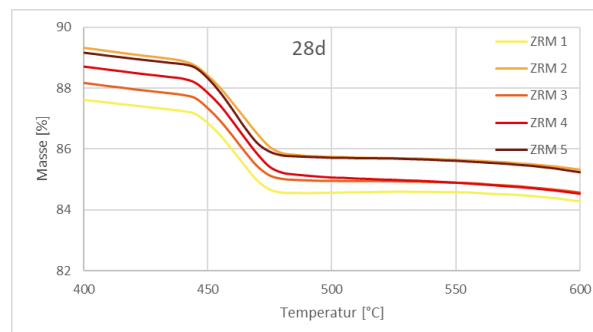


Abbildung 40: Masseverlust von 28 Tage alten Ziegelzementleimprismen zwischen 400 und 600°C

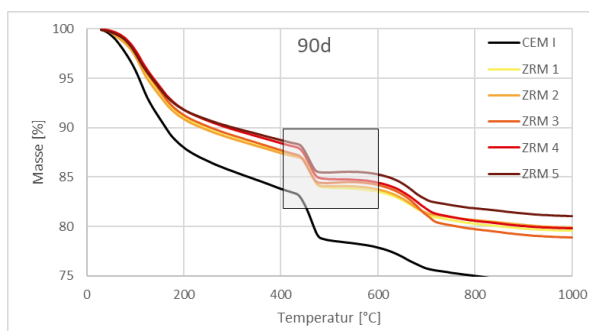


Abbildung 41: Masseverlust von 90 Tage alten Ziegelzementleimprismen ermittelt durch die TGA

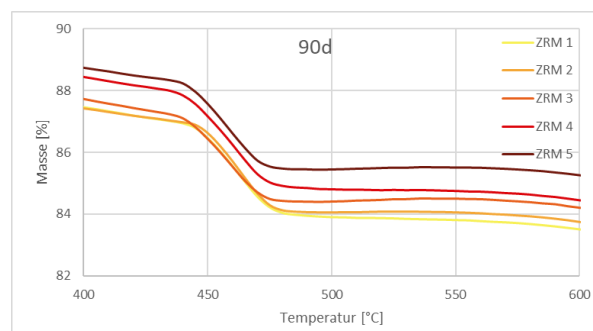


Abbildung 42: Masseverlust von 90 Tage alten Ziegelzementleimprismen zwischen 400 und 600°C

Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Gesteinsfüllern fallen geringer aus als die zwischen den Ziegelmehlen (Abbildung 39 bis Abbildung 46). Auch ändert sich der Masseverlust bei den Gesteinsfüllerproben zwischen 28 und 90 Tagen nur noch geringfügig (Abbildung 44 und Abbildung 46).

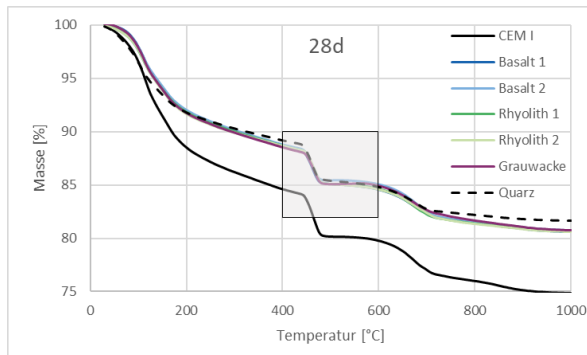


Abbildung 43: Masseverlust von 28 Tage alten Gesteinsmehlzementleimprismen ermittelt durch die TGA

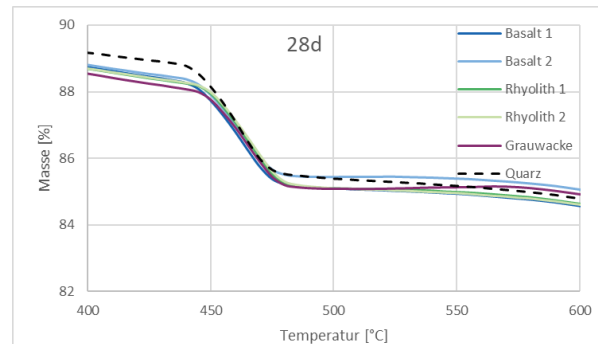


Abbildung 44: Masseverlust von 28 Tage alten Gesteinsmehlzementleimprismen zwischen 400 und 600°C

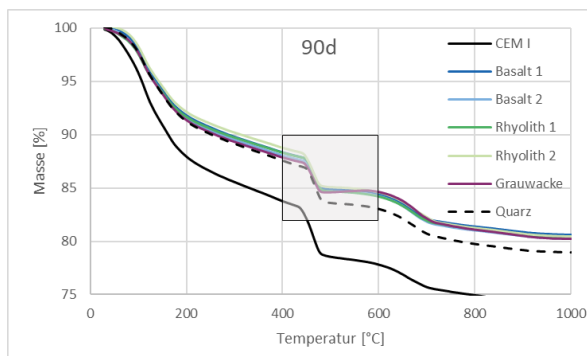


Abbildung 45: Masseverlust von 90 Tage alten Gesteinsmehlzementleimprismen ermittelt durch die TGA

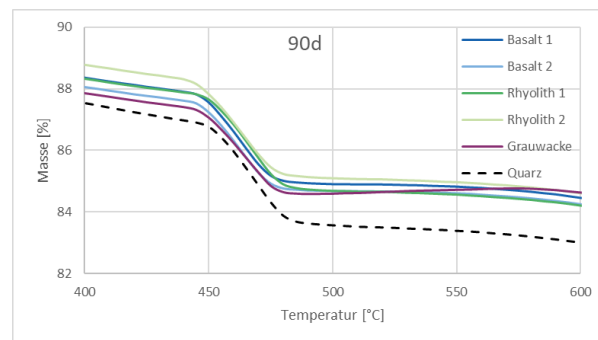


Abbildung 46: Masseverlust von 90 Tage alten Gesteinsmehlzementleimprismen zwischen 400 und 600°C

Darüber hinaus wurde der Gehalt an hydratisierten Phasen nach 28 und 90 Tagen auch anhand des Massenverlusts im Intervall 50 - 440 °C berechnet. In diesem Temperaturbereich findet die Dehydroxylierung oder die Dehydratisierung der wichtigsten mineralogischen Phasen, die während der Hydratation des Portlandzements oder der puzzolanischen Reaktion entstehen, statt. Es kommt zur Dehydratisierung des C-S-H-Gels, zum Verlust von Wasser aus Ettringit, zur Dehydroxylierung von Tetracalciumaluminathydrat und auch die Dehydroxylierung von hydratisiertem Monocarboaluminat findet statt [19].

Obwohl nicht repräsentativ, wurde der Wert des C-S-H-Gehalts in den Leimen zur Berechnung eines Hydrated Phases Index (HP-Index) genutzt, der direkt mit den Gehalten der Referenzzementmischung verglichen wurde (Tabelle 4) [19].

Tabelle 4: Masseverlust in Abhängigkeit vom Hydrated Phases Index (HP-Index) für die Zementleimpasten nach 28 bzw. 90 Tagen

Material	ZRM 1	ZRM 2	ZRM 3	ZRM 4	ZRM 5	Basalt 1	Basalt 2	Rhyolith 1	Rhyolith 2	Grauwacke
28 d										
MV* in der HP**-region (50-440°C)	12,35	11,02	11,65	11,25	10,74	11,63	11,49	11,49	11,42	11,88
HP-Index in Beziehung zum Zement	80,41	71,77	80,31	75,92	74,05	75,73	74,83	74,84	74,4	77,34
90 d										
MV in der HP-region (50-440°C)	12,77	12,67	12,61	11,95	11,47	12,12	12,18	11,82	11,77	12,24
HP-Index in Beziehung zum Zement	77,71	77,1	85,31	81,06	77,56	73,8	74,17	71,96	71,66	74,51

*MV – Masseverlust; **HP - Hydratphasen

Prinzipiell enthält der reine Zementleim mehr Klinker als die anderen Mischungen, da in den Leimen mit Substitutionsmaterial 35 M.% des CEM I-Zements durch die Anfallstoffe ersetzt wurde. Keine der substituierten Zementleimmischungen zeigt einen erhöhten HP-Index im Vergleich zu 100 % Referenzzement, die 65 % der Hydratphasen die laut Verdünnung erzielt werden müssen, wird von allen getesteten Mischungen (Tabelle 4) erreicht. Der HP-Index der Ziegelmehle steigt mit Ausnahme des ZRM1 von 28 auf 90 Tage, dies lässt mögliche Rückschlüsse auf eine langsame puzzolanische Reaktion schließen (Tabelle 4). Der HP-Index der Gesteinsmehle liegt meist unter dem der ZRMs und verringert sich zwischen 28 und 90 Tagen.

Vergleich der Aufbereitungsmethoden mittels DTA

Vergleicht man die Masseverluste des mit verschiedenen Aggregaten aufbereiteten ZRM 1 zeigen sich geringe Unterschiede zwischen den Aggregaten, dem Einsatz von Mahlhilfsmitteln und im Verlauf bei 28 und bei 90 Tagen (Abbildung 47 bis Abbildung 50). Ein ähnliches Muster findet sich ebenfalls bei den weiteren Ziegelrecyclingmaterialien.

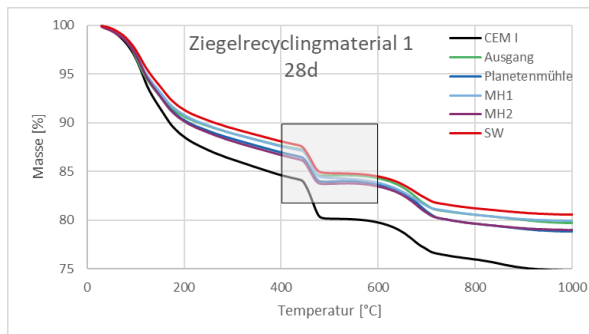


Abbildung 47: Masseverluste von unterschiedlich behandelten 28 Tage alten Ziegelmehlzementleimprismen ermittelt durch die TGA

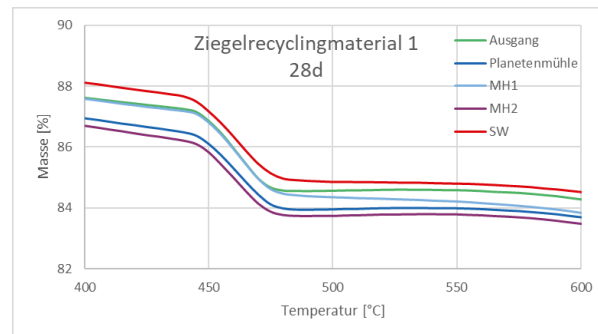


Abbildung 48: Masseverlust von unterschiedlich behandelten 28 Tage alten Ziegelmehlzementleimprismen zwischen 400 und 600°C

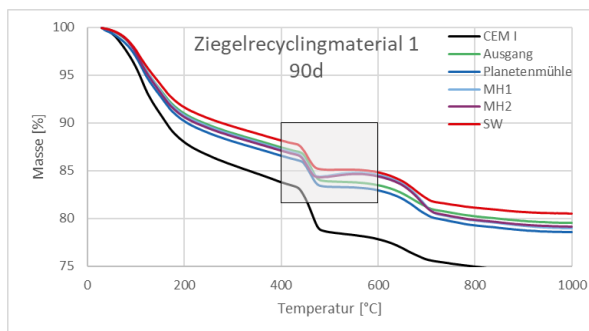


Abbildung 49: Masseverluste von unterschiedlich behandelten 90 Tage alten Ziegelmehlzementleimprismen ermittelt durch die TGA

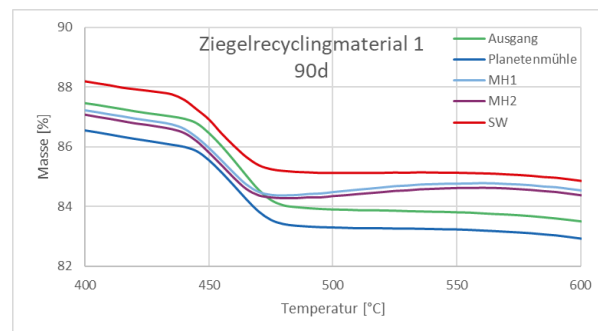


Abbildung 50: Masseverlust von unterschiedlich behandelten 90 Tage alten Ziegelmehlzementleimprismen zwischen 400 und 600°C

Ähnliche Unterschiede finden sich auch beim Rhyolith 2. Es treten Unterschiede in Abhängigkeit des genutzten Mahlaggregates auf (Abbildung 51 bis Abbildung 54). Das gleiche Bild zeigt sich bei allen anderen Gesteinsfüllern auch.

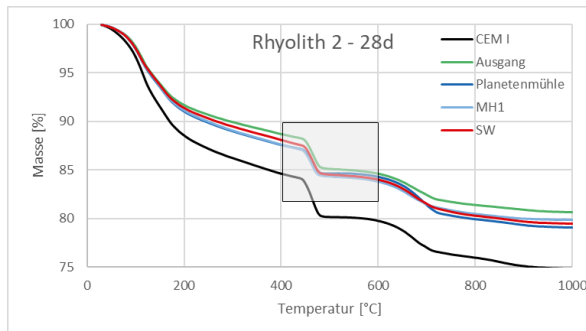


Abbildung 51: Masseverluste von unterschiedlich behandelten 28 Tage alten Rhyolithmehlzementleimprismen ermittelt durch die TGA

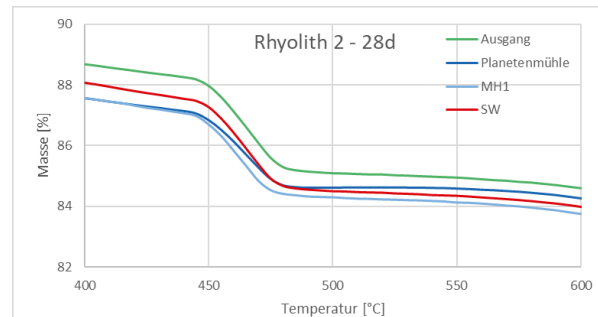


Abbildung 52: Masseverlust von unterschiedlich behandelten 28 Tage alten Rhyolithmehlzementleimprismen zwischen 400 und 600°C

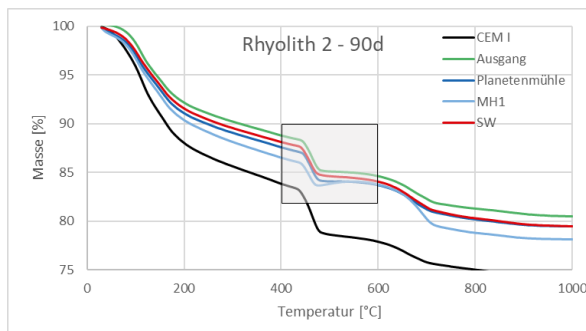


Abbildung 53: Masseverluste von unterschiedlich behandelten 90 Tage alten Rhyolithmehlzementleimprismen ermittelt durch die TGA

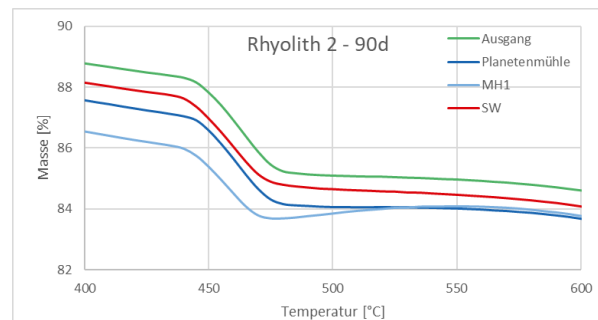


Abbildung 54: Masseverlust von unterschiedlich behandelten 90 Tage alten Rhyolithmehlzementleimprismen zwischen 400 und 600°C

Auch die Aufbereitung führt nicht zu einer Erhöhung des HP-Index über dem Wert des Referenzementes (Tabelle 5). Alle Aufbereitungsarten steigern den HP-Index im Vergleich zum Ausgangsstoff. Vergleicht man die Ergebnisse aller Zementersatzstoffe zeigt sich kein eindeutiges Bild, welche der genutzten Aufbereitungsaggregate den höchsten HP-Index liefert (Tabelle 5). Auch steigt der errechnete HP-Index nicht automatisch von Tag 28 auf Tag 90.

Tabelle 5: Masseverlust in Abhängigkeit vom Hydrated Phases Index (HP-Index) für die Zementleimpasten mit unterschiedlich behandelten ZRM 1 und Rhyolithmehl 2 nach 28 bzw. 90 Tagen

Material	ZRM 1					Rhyolith 2			
	Ausgang	PM	MH1	MH2	SW	Ausgang	PM	MH1	SW
28 d									
MV* in der HP**-region (50-440°C)	12,35	13,12	12,42	13,24	12,06	11,42	12,56	12,60	12,14
HP-Index in Beziehung zum Zement	80,41	85,47	85,60	91,28	81,41	74,40	81,80	86,86	81,95
90d									
MV in der HP-region (50-440°C)	12,24	12,56	12,71	12,41	12,54	11,77	12,28	13,20	12,00
HP-Index in Beziehung zum Zement	74,51	76,45	81,05	79,10	85,02	71,66	74,77	89,28	73,03

*MV – Masseverlust; **HP – Hydratphasen

PM – Planetenmühle; MH – Mahlhilfsmittel; SW - Stoßwellenzerkleinerung

3.3.3 Aktivitätsindex

Beim Aktivitätsindex handelt es sich um den Quotienten aus der 28 d-Druckfestigkeit bzw. 90 d-Druckfestigkeit des Kompositzements und des reinen Portlandzements. Dieser Aktivitätsindex kann auch für die Biegezugfestigkeit berechnet werden. In unserem Fall wurde ein CEM I 52,5N verwendet. Die an Normmörteln nach DIN EN 196-1 [20] geprüften Druckfestigkeiten bzw. Biegezugfestigkeiten konnten somit hinsichtlich des Festigkeitsbeitrages des jeweiligen Substitutes bewertet werden. Dies stellt eine aussagekräftige Methode zur Ermittlung der Aktivität im Zement dar und wird in ähnlicher Weise auch in den Normen für Hüttensand [21] und Steinkohlenflugasche [22] angeführt.

Der amerikanische Standard ASTM C618 [8] gibt zusätzlich zu den physikalischen und chemischen Anforderungen an Steinkohlenflugaschen und unbehandelte oder kalzinierte natürliche Puzzolane eine Druckfestigkeit von 75 % der Referenzproben der Mörtelprismen an. In Anlehnung an die Norm für Steinkohlenflugasche [22] mit der dort beschriebenen Substituierung von 25 M.% wurden 25 M.% des Portlandzements ausgetauscht. Jedoch wurden auch 5 M.%, 15 M.% und 35 M.% Portlandzements substituiert. Alle Mischungen wurden mit einem konstanten w/b-Verhältnis (Wasser/Binder) von 0,5 hergestellt um den Einfluss der variierenden Ersatzstoffe und ihre Feinheit zu studieren.

In Ergänzung zur Festigkeitsprüfung wurden die Ausbreitmaße der Frischmörtel nach DIN EN 1015-3 [23] ermittelt, was einen ersten Vergleich der Verarbeitungseigenschaften zuließ.

Die Untersuchungen fanden mit allen unbehandelten und aufbereiteten Ziegelrecyclingmaterialien und Gesteinsfüllern statt, um im Sinne einer Parameterstudie die optimalen Aufbereitungsbedingungen für den jeweiligen Rohstoff zu ermitteln. Die Mörteltests erfolgten 24-36 h nach Aufbereitung in der Planetenmühle oder der Stoßwellenzerkleinerung um einen Alterungseinfluss auf das Material zu vermeiden.

Druckfestigkeit

Die Druckfestigkeit ist der Widerstand von Beton gegen einwirkende Belastungen. Sie wird als die wichtigste Eigenschaft von Beton angesehen und manchmal als Index für die Qualität des Betons verwendet. Die DIN EN 450-1 [22] besagt, dass bei 25 M.% Zementersatz nach 28 Tagen 75 % der Festigkeit des Referenzzementes, nach 90 Tagen dann 85 % der Festigkeit des Referenzzementes, erreicht werden müssen. Nach der Mahlung mit der Kugelmühle (Ausgangszustand) erfüllen 3 der 5 getesteten Ziegelrecyclingmaterialien die Vorgabe von 75 % nach 28 d und 1 Material (ZRM 4) erreicht die 85 % Festigkeit nach 90 d (Abbildung 55). Durch die Mahlung mit der Planetenmühle kann die 75 %-Grenze von allen Ziegelrecyclingmaterialien erreicht werden, 85 % nach 90 d erreichen nur 2 Ziegelrecyclingmaterialien (Abbildung 55).

Die Gesteinsfüller zeigen schlechtere Ergebnisse (Abbildung 56). Ohne zusätzliche Mahlung kann die 75 % Druckfestigkeit von keinem der getesteten Füller erreicht werden. Nach Behandlung mit der Planetenmühle erreichen alle Mehle, einschließlich des inertes Quarzmehls die 75 % Grenze, die 85 % Vorgabe nach 90 Tagen kann von keinem Mehl erfüllt werden (Abbildung 56).

Biegezugfestigkeit

Die Biegezugfestigkeit eines Materials ist seine Fähigkeit, unter Zugbelastung zu brechen oder Rissbildung unter Zugbelastung zu widerstehen. Beton ist sehr zugschwach, und seine Zugfestigkeit beträgt etwa 10 % seiner Druckfestigkeit. Die Schwäche von Beton auf Zugbelastung zu reagieren ist auf die schwache Verbindung zwischen seinen Bestandteilen an der Oberflächengrenzzone zurück zu führen. Obwohl Beton nur selten für Zugbeanspruchung in Bauwerken ausgelegt ist, ist die Abschätzung seiner Zugfestigkeit entscheidend für das Verständnis des Schadensausmaßes im Falle einer anormalen Zugbelastung. Die Biegezugfestigkeit des Betons steht in direktem aber nicht linearen Zusammenhang mit seiner Druckfestigkeit.

Der Einsatz von 25 M.% Ziegelrecyclingmaterial als Zementersatz zeigt einen geringeren Effekt als wie durch die Verdünnung vermutet würde (Abbildung 57). Kein ZRM erzielt Biegezugfestigkeiten kleiner 75 % des Referenzzementes. Einige Mischungen (ZRM 2 und ZRM 4) erreichen über 100 % der Biegezugfestigkeit des Referenzzementes (Abbildung 57) unabhängig der beiden Aufbereitungsarten.

Auch die Gesteinsfüller erreichen Biegezugfestigkeiten von mind. 75 % des Referenzzementes (Abbildung 58). Werte von 100 % des Referenzzementes werden nach 90 d jedoch nicht erreicht. Die Grenze von 85 % der Biegezugfestigkeit der Referenz wird von allen sogar den unbehandelten Gesteinsfüller erreicht (Abbildung 58).

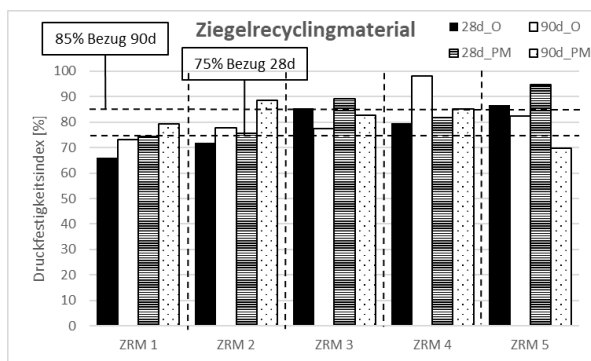


Abbildung 55: Aktivitätsindex für die Druckfestigkeit in % für die Ziegelmehlmischungen (Original und Planetenmühle) unter Zusatz von 25 M.% Zementersatz nach 28 bzw 90 Tagen

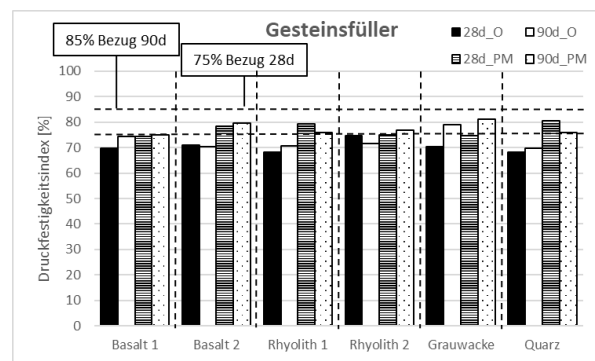


Abbildung 56: Aktivitätsindex für die Druckfestigkeit in % für die Gesteinsmehlmischungen (Original und Planetenmühle) unter Zusatz von 25 M.% Zementersatz nach 28 bzw 90 Tagen

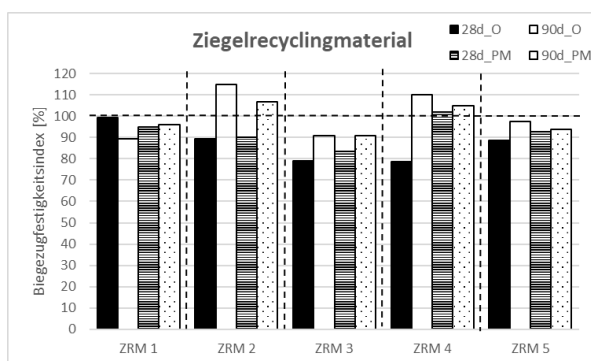


Abbildung 57: Aktivitätsindex für die Biegezugfestigkeit in % für die Ziegelmehlmischungen (Original und Planetenmühle) unter Zusatz von 25 M.% Zementersatz nach 28 bzw 90 Tagen

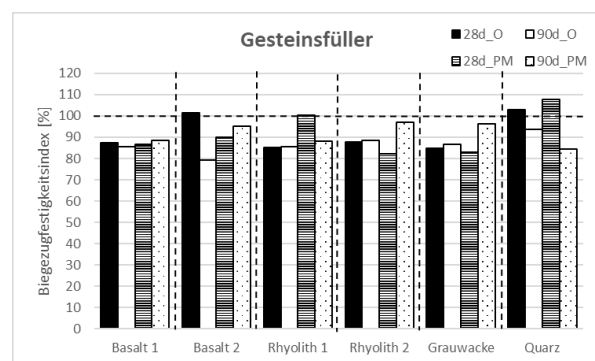


Abbildung 58: Aktivitätsindex für die Biegezugfestigkeit in % für die Gesteinsmehlmischungen (Original und Planetenmühle) unter Zusatz von 25 M.% Zementersatz nach 28 bzw 90 Tagen

Druckfestigkeitsindex und verschiedene Aufbereitungsaggregate

Abbildung 59 und Abbildung 60 zeigen den Einfluss der Aufbereitung auf die Festigkeit der Mörtelprismen bei 25 % Zementersatz. Die Mahlhilfsmittel und die Stoßwellenzerkleinerung führen zu einer Steigerung der Druckfestigkeit im Vergleich zum Ausgangsprodukt bzw. dem Einsatz der Planetenmühle. Die Anforderungen aus der Norm für den Einsatz von Flugasche im Beton [22] können mit der Nutzung von Mahlhilfsmitteln erreicht werden. Auch Mahlhilfsmittel 2 und die Stoßwellenzerkleinerung bringt eine Steigerung der Festigkeit welche die Norm erfüllt oder nur knapp unter den Vorgaben der Norm liegt. Die Korngrößenverteilungen unterscheidet sich durch Anwendung der Mahlhilfsmittel nur gering, es zeigen sich aber deutliche Vorteile des Einsatzes von Mahlhilfsmitteln bei der gemessenen Druckfestigkeit (Abbildung 59 und Abbildung 60).

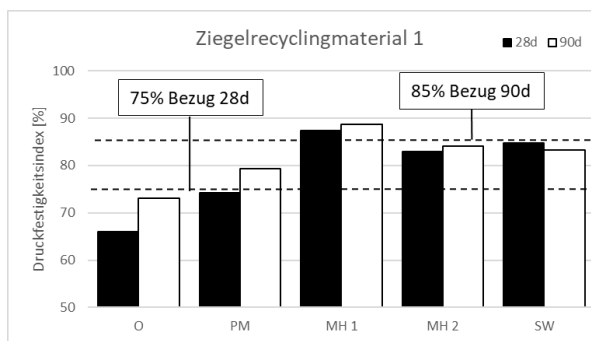


Abbildung 59: Aktivitätsindex für die Druckfestigkeit in % für das verschieden behandelte Ziegelmehl 1 (O – Original; PM – Planetenmühle, MH – Mahlhilfsmittel, SW – Stoßwellenzerkleinerung) unter Zusatz von 25 M.% Zementersatz nach 28 bzw 90 Tagen

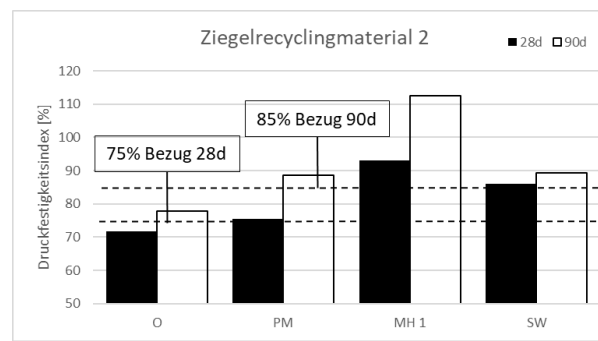


Abbildung 60: Aktivitätsindex für die Druckfestigkeit in % für das verschieden behandelte Ziegelmehl 2 (O – Original; PM – Planetenmühle, MH – Mahlhilfsmittel, SW – Stoßwellenzerkleinerung) unter Zusatz von 25 M.% Zementersatz nach 28 bzw 90 Tagen

Auch bei den Gesteinsfüllern ist ein positiver Effekt von Mahlhilfsmittel 1 und der Stoßwellenzerkleinerung erkennbar (Abbildung 61 und Abbildung 62). Das Mahlhilfsmittel 2 zeigt keine positiven Effekte bei der Grauwacke. Trotz der Steigerung der Festigkeit können die Ziele von 85 % der Druckfestigkeit des Referenzementes nach 90 Tagen mit keiner Behandlungsmethode erreicht werden, 75 % des Zielwertes nach 28 Tagen sind realisierbar (Abbildung 61 und Abbildung 62).

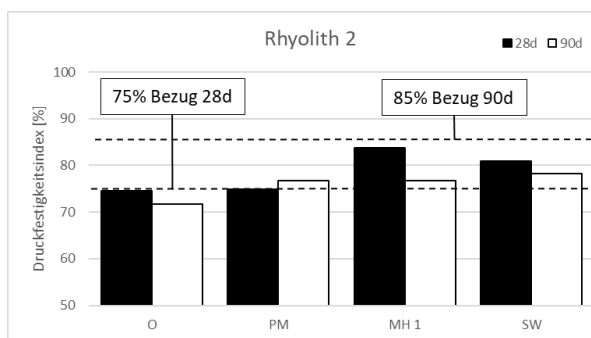


Abbildung 61: Aktivitätsindex für die Druckfestigkeit in % für das verschieden behandelte Rhyolithmehl (O – Original; PM – Planetenmühle, MH – Mahlhilfsmittel, SW – Stoßwellenzerkleinerung) unter Zusatz von 25 M.% Zementersatz nach 28 bzw 90 Tagen

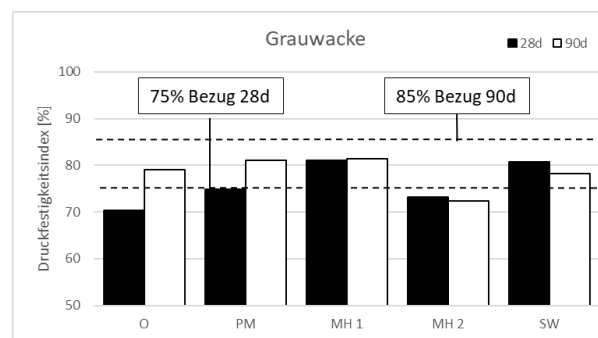


Abbildung 62: Aktivitätsindex für die Druckfestigkeit in % für das verschieden behandelte Grauwackemehl (O – Original; PM – Planetenmühle, MH – Mahlhilfsmittel, SW – Stoßwellenzerkleinerung) unter Zusatz von 25 M.% Zementersatz nach 28 bzw 90 Tagen

Die Stoßwellenzerkleinerung konnte nur an 5 verschiedenen Mehlen getestet werden. Abbildung 63 zeigt die Ergebnisse des Ersatzes von 25 M.% Zement durch die so behandelten Ersatzstoffe. Obwohl die Stoßwellenzerkleinerung die feinste Korngrößenverteilung hervorbringt (Abbildung 22 und Abbildung 23), erreicht nur das ZRM 2 den nach DIN EN 450-1 [22] geforderten Wert von 85% der Festigkeit nach 90 Tagen.

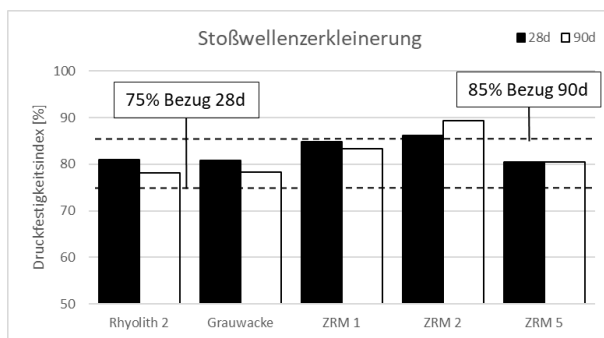


Abbildung 63: Vergleich der Aktivitätsindizes (25% Ersatz) der verschiedenen Materialien welche durch Stoßwellenzerkleinerung hergestellt wurden

Die Druckfestigkeiten steigen mit dem Einsatz von Mahlhilfsmitteln. So erreichen 3 der 4 getesteten Ziegelrecyclingmaterialien die 75 bzw. 85 %-Grenze nach 28 und 90 Tagen und erfüllen so die Anforderungen der DIN EN 450-1 [22] (Abbildung 64). Zwar steigert der Einsatz von Mahlhilfsmitteln die Druckfestigkeit der Prismen mit Gesteinsfüllern, jedoch kann keiner der mit Mahlhilfsmitteln aufbereiteten Füllern den Grenzwert von 85 % der Festigkeit nach 90 d erreichen (Abbildung 65), die Basalte und Rhyolith 1 liegen jedoch nur knapp unter dem geforderten Grenzwert.

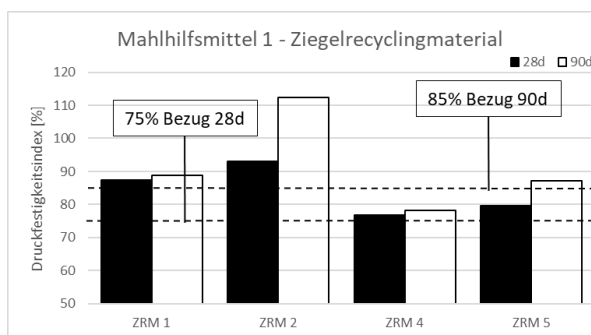


Abbildung 64: Ergebnisse des Aktivitätsindex (25% Ersatz) der verschiedenen Ziegelmehle versetzt mit Mahlhilfsmittel

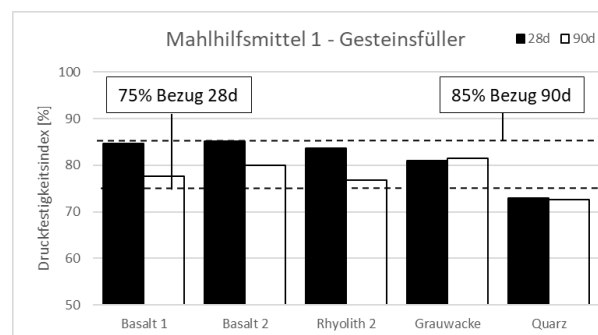


Abbildung 65: Ergebnisse des Aktivitätsindex (25% Ersatz) der verschiedenen Gesteinsfüller versetzt mit Mahlhilfsmittel

Die Vorgaben der ASTM C618 [8] an die Druckfestigkeit können von vielen der getesteten Ersatzstoffe erfüllt werden. Von 38 verschiedenen Varianten erfüllen nach 28 Tagen 24 die geforderte Festigkeit von 75 % des Referenzementes. Unter den 14 Mischungen die die geforderten 75 % nicht erreichen befinden sich 8 Mehle im Ausgangszustand (alle Gesteinsfüller, das Quarzmehl und ZRM 1 und 2) sowie 4 mit der Planetenmühle aufbereitete Materialien (3 Gesteinsmehle und ZRM 1).

Nach 90 Tagen verschiebt sich das Ergebnis nochmals etwas. Hier erfüllen 29 getestete Mischungen die Vorgaben der ASTM C618 [8]. Unter den 9 Mischungen die die gewünschte Festigkeit nicht erzielen befinden sich die Original Gesteinsfüller mit Ausnahme der Grauwacke sowie 2 Quarz-Varianten und 2 ZRM-Varianten.

Die Abbildung 66 bis Abbildung 69 zeigen die Ergebnisse für den Ersatz von 5 M.%, 15 M.%, 25 M.% und 35 M.% Zement durch die verschiedenen Ziegelrecyclingmaterialien (Ausgangszustand und verschiedene Aufbereitungsmethoden). Wie in den Abbildung 66 bis Abbildung 69 zu erkennen ist, zeigt sich ein sehr gemischtes Bild bei den Ziegelrecyclingmaterialien. Die reinen Verdünnungseffekte (schwarze Strichmarkierung im Graph) werden bei fast allen Mischungen erreicht oder überschritten, mit Ausnahme einiger Mischungen mit unbehandelten ZRM. ZRM 4 und ZRM 5 zeigen in einigen Fällen im unbehandelten Zustand (nur Kugelmühle) bessere Ergebnisse als aufbereitete Mehle.

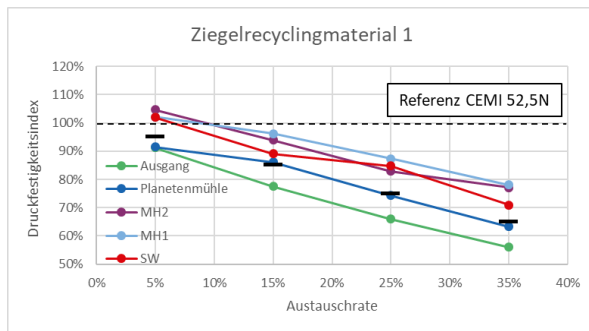


Abbildung 66: Druckfestigkeitsindex des verschieden behandelten ZRM 1 für verschiedene Zementersatzmengen (5, 15, 25, 35%)

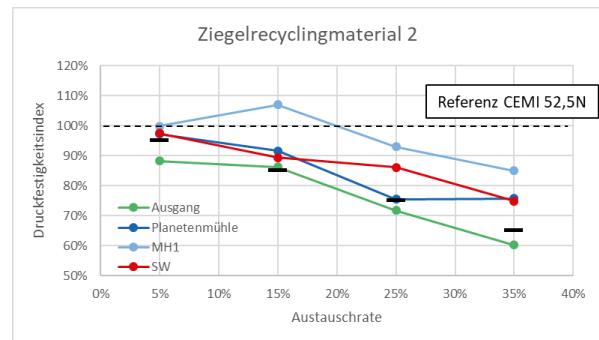


Abbildung 67: Druckfestigkeitsindex des verschieden behandelten ZRM 2 für verschiedene Zementersatzmengen (5, 15, 25, 35%)

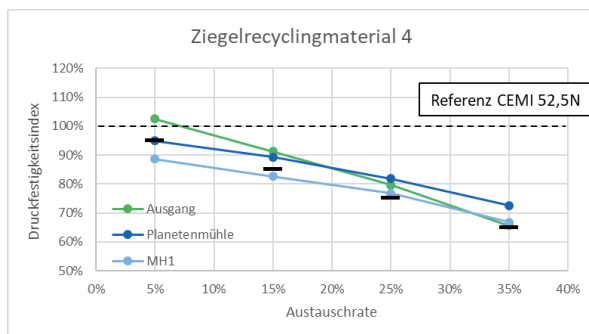


Abbildung 68: Druckfestigkeitsindex des verschieden behandelten ZRM 4 für verschiedene Zementersatzmengen (5, 15, 25, 35%)

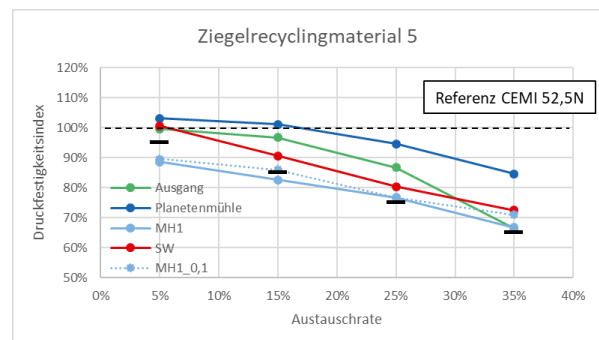


Abbildung 69: Druckfestigkeitsindex des verschieden behandelten ZRM 5 für verschiedene Zementersatzmengen (5, 15, 25, 35%)

Auch bei den Gesteinsfüllern zeigt sich ein sehr gemischtes Bild (Abbildung 70 bis Abbildung 72). Die Werte des Verdünnungseffektes werden bei fast allen Mischungen erreicht. In den meisten Fällen zeigt die Behandlung durch Mahlung und/oder Mahlhilfsmitteln eine Steigerung der Festigkeit (Abbildung 70 bis Abbildung 72).

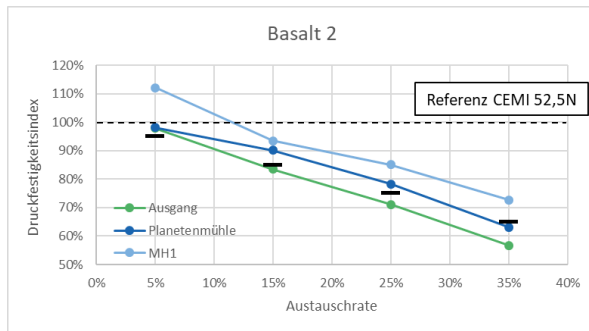


Abbildung 70: Druckfestigkeitsindex des verschieden behandelten Basaltmehls 2 für verschiedene Zementersatzmengen (5, 15, 25, 35%)

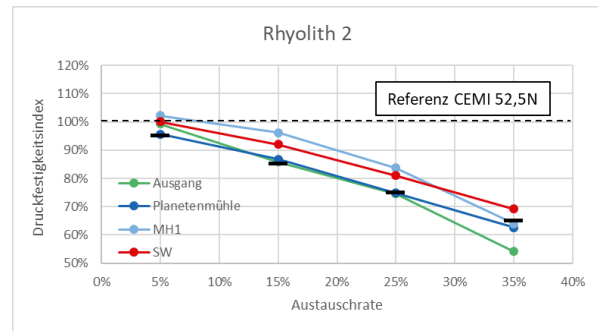


Abbildung 71: Druckfestigkeitsindex des verschieden behandelten Rhyolithmehls 2 für verschiedene Zementersatzmengen (5, 15, 25, 35%)

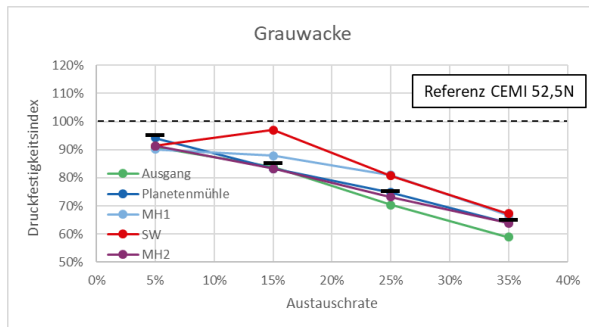


Abbildung 72: Druckfestigkeitsindex des verschieden behandelten Grauwackemehls für verschiedene Zementersatzmengen (5, 15, 25, 35%)

4 Reaktivität von Festkörpern

Eigenschaften von Festkörpern können durch verschiedene Methoden verändert werden. Mögliche Einflussfaktoren sind eine chemische oder mechanische Behandlung oder auch Bestrahlung. Durch die Änderung von Prozessbedingungen wie z.B.: Ultraschallexposition, elektrische oder magnetische Felder, Wärmeeinwirkung oder der Einsatz von Reagenzien.

Unter Zerkleinern versteht man die mechanische Zerstörung von Feststoffpartikeln, ohne deren Aggregatzustand zu ändern. Die Feinvermahlung von Feststoffen ist ein sehr energieintensiver Prozess. Nur ein geringer Anteil der aufgewendeten Energie wird tatsächlich zur Zerkleinerung der Partikel verwendet. Ein großer Anteil geht in Reibungs- und Wärmeenergie verloren. Durch das Mahlen kann sich nicht nur die Größe und die Oberfläche der Partikel, sondern auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Teilchen, ändern.

Bei der mechanischen Aktivierung geht man davon aus, dass eine Energiespeicherung in Form von Defekten in der Kristallstruktur der Festkörperpartikel stattfindet. Es wird davon ausgegangen, dass durch den Einsatz von Additiven (z.B.: Mahlhilfs- und Hydrophobierungsmitteln) die Größe und die Ausdehnung der Kristallgitterdefekte zunimmt (Rebinder-Effekt) und strukturelle Änderungen an den Oberflächenschichten stattfinden. Diese Änderungen in der Oberflächenstruktur oder Fehler in der Kristallstruktur sind nicht irreversibel und der Ausgangszustand kann mit der Zeit wiederhergestellt werden.

Um diese Aussagen zu überprüfen wurden Versuche mit frisch aufbereiteten Material und dem gleichen Material nach einer 6-monatigen Lagerdauer realisiert. Hierfür wurden erneut Versuche mit dem Kalorimeter durchgeführt und der Aktivitätsindex an Mörtelprismen geprüft.

Während der Verlauf der Wärmerate für die Aufbereitung mit der Planetenmühle mit und ohne Mahlhilfsmittel fast identisch ist, verschiebt sich der Kurvenverlauf für das gelagerte Material ein wenig (Abbildung 73 und Abbildung 74). Der Vergleich des Verlaufs der gelagerten Materialien ähnelt einander aber wieder sehr (Abbildung 73 und Abbildung 74).

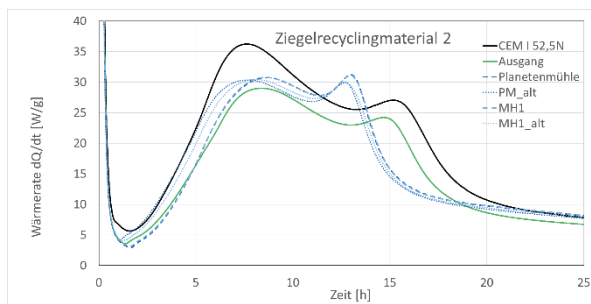


Abbildung 73: Verlauf des Wärmeflusses des Ziegelrecyclingmaterials 2 direkt nach der Aufbereitung oder nach 6 Monate Lagerung

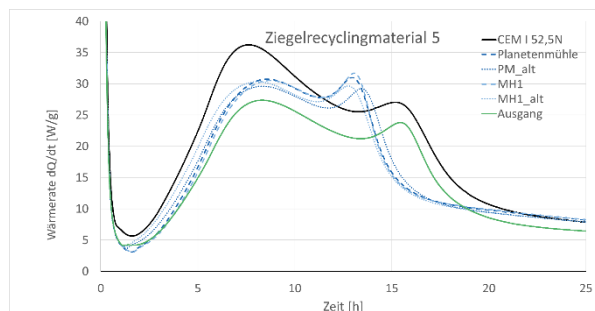


Abbildung 74: Verlauf des Wärmeflusses des Ziegelrecyclingmaterials 5 direkt nach der Aufbereitung oder nach 6 Monate Lagerung

Unterschiede in der absoluten Wärmeentwicklung sind bei den 2 getesteten ZRMs (Abbildung 75), unabhängig von der Aufbereitung, den zusätzlichen Additiven und dem Alter des Mahlgutes aus der Planetenmühle, nicht zu finden.

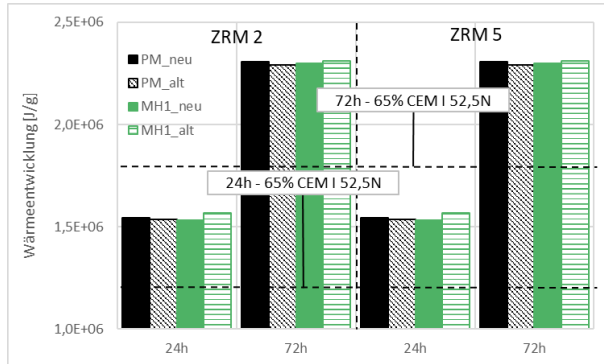


Abbildung 75: Vergleich der Wärmeentwicklung des frisch aufbereiteten (24h) oder 6 Monate gelagerten Ziegelrecyclingmaterials 2 und 5

Jedoch sind deutliche Unterschiede in Bezug auf das Alter des Mahlgutes und den Festigkeiten der daraus hergestellten Prismen zu finden. Bei den Mehlen die mit einer oberflächenenergiesteigernden Methode (Planetenmühle, Stoßwellenzerkleinerung und Mahlhilfsmittel) hergestellt wurden, reichen die Festigkeiten der mit Material welches vor 6 Monaten aufbereitet wurde nicht an die Festigkeiten der Proben welche nur 24 h altes Aufbereitungsgut verarbeitet heran (Abbildung 76 bis Abbildung 78). Die Aktivitätsindexe verringern sich in fast allen getesteten Fällen auf das Verdünnungsniveau, egal ob bei der Aufbereitung mit der Planetenmühle, bei der Stoßwellenzerkleinerung oder mit und ohne Einsatz von Mahlhilfsmitteln. Dieses Phänomen tritt sowohl bei dem Ziegelrecyclingmaterial als auch bei den getesteten Gesteinsfüllern auf (Abbildung 76 bis Abbildung 78).

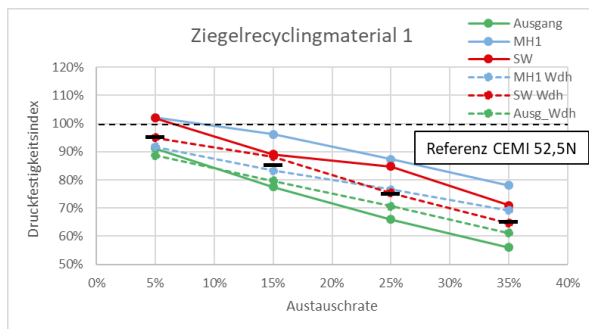


Abbildung 76: Druckfestigkeitsindex des verschieden behandelten ZRM 1 für verschiedene Zementersatzmengen (5, 15, 25, 35%) frisch hergestellt (24h) oder nach 6 Monate Lagerung

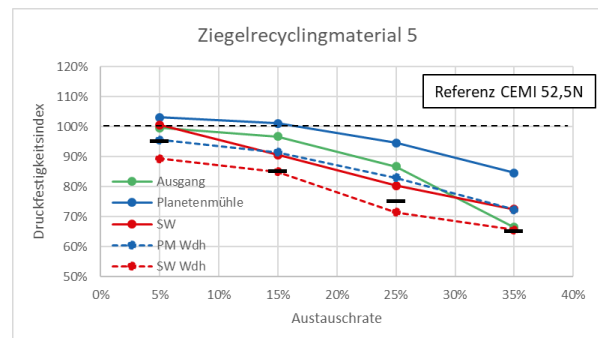


Abbildung 77: Druckfestigkeitsindex des verschieden behandelten ZRM 5 für verschiedene Zementersatzmengen (5, 15, 25, 35%) frisch hergestellt (24h) oder nach 6 Monate Lagerung

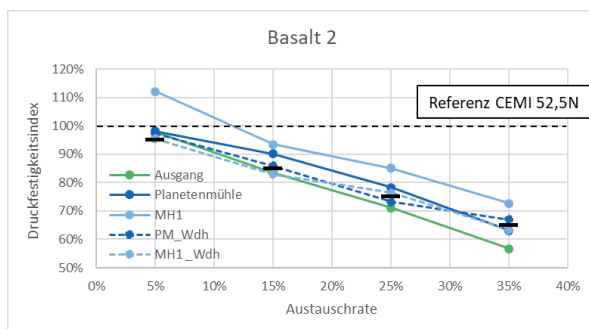


Abbildung 78: Druckfestigkeitsindex des verschieden behandelten Basaltmehls 2 für verschiedene Zementersatzmengen (5, 15, 25, 35%) frisch hergestellt (24h) oder nach 6 Monate Lagerung

5 Sortierung des Feinmaterials

Lösungen für das Sortieren von fein- oder feinstkörnigem Mauerwerksbruch sind weder aus der Praxis noch aus der Literatur bekannt. Innerhalb des Projektes sollten Sortiermerkmale, in denen sich Ziegelpartikel eindeutig von den anderen Bestandteilen des Bauschutts unterscheiden und die auch im Sand- und Mehlbereich handhabbar sind, gefunden werden. Als neue, bisher nicht ins Auge gefasste Möglichkeit wird auf die paramagnetischen Eigenschaften von Ziegelpartikeln zurückgegriffen. Hierfür wurden Tests mit dem trockenen Verfahren der Magnetscheidung durchgeführt.

5.1 Magnetscheidung

Die Magnetscheidung ist ein Sortierverfahren, bei dem Partikel vordergründig nach ihrer Magnetisierbarkeit in ein magnetisches und ein nicht magnetisches Gut getrennt werden. Entscheidend für eine Trennung ist eine auf die Partikel wirkende magnetische Kraft, die in ihrer Größe von den weiteren auf die Partikel wirkenden Feldkräften verschieden ist.

Magnetische Eigenschaften

Der Magnetismus von Stoffen ist eine physikalische Eigenschaft, welche auf Grundlage von Effekten auf atomarer Ebene hervorgerufen wird.

Atome, Ionen und Moleküle können in einem Magnetfeld, aufgrund ihrer unterschiedlichen Elektronenkonfiguration, ein magnetisches Moment M (Magnetisierung) erhalten. Dabei besteht zwischen der Magnetisierbarkeit eines Minerals, der magn. Suszeptilität (χ) und der Stärke des angelegten magnetischen Feldes H die Beziehung $\chi = M/H$. Nach der Höhe der Suszeptilität und damit dem Verhalten im magn. Feld unterscheidet man diamagnetische, paramagnetische und ferromagnetische Stoffe.

Stoffe mit negativer Suszeptilität ($\chi < 0$) bezeichnet man als diamagnetisch. Sie haben ursprünglich kein magnetisches Moment. Im Magnetfeld entwickeln sie einen Widerstand, indem sich die induzierten magnetischen Momente senkrecht zu den Feldlinien stellen. Das Mineral wird aus dem Magnetfeld hinausgedrängt.

Stoffe mit positiver Suszeptilität ($\chi > 0$) sind paramagnetisch, sie leiten Kraftlinien gut und richten sich im Magnetfeld aus. Mit Ausnahme der ferromagnetischen Stoffe sind alle Fe-haltigen Minerale paramagnetisch.

Stoffe besonders hoher Suszeptilität (z.B. Eisen, Nickel) sind ferromagnetisch. Hier liegen primär bereits Bereiche mit parallelen magn. Momenten vor, die sich aber wegen ihrer unterschiedlichen Orientierung gegenseitig aufheben. Schon durch die Einwirkung eines geringen magnetischen Feldes bleibt ein Restmagnetismus (Remanenz) erhalten.

Magnetrollenseparator

Für die Sortierversuche an der IAB Weimar gGmbH wurde ein Magnetrollenseparator aus der Mineraaufbereitung eingesetzt. Abbildung 79 und Abbildung 80 zeigen das Funktionsschema des eingesetzten Separators sowie das für die Versuche genutzte Model. Während des Berichtszeitraumes wurden eine Vielzahl von Maschinen- und Materialeinflussgrößen untersucht. Es wurde die Rollengeschwindigkeit, die Splitterposition, die Bandstärke (Beltstärke) und der Feuchtegehalt des Aufgabematerials variiert. Außerdem durchliefen Proben mehrfach den Magnetsortierer und der Einfluss der Breite der Fraktionen wurde bestimmt.

Bei den Versuchen wurde jeweils nur der in Betracht kommende Parameter variiert, alle anderen Maschinen- bzw. Materialparameter wurden für die einzelnen Versuche konstant gehalten, um mögliche Interaktionen zu vermeiden und Vergleiche zu ermöglichen.

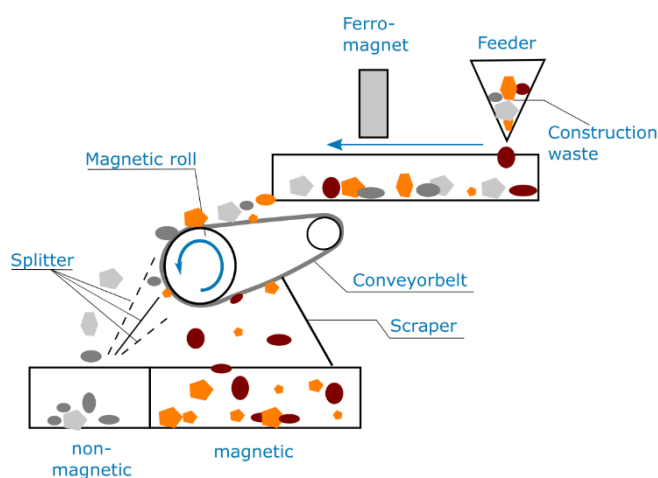


Abbildung 79: Funktionszeichnung des Magnetrollenseparators



Abbildung 80: Für die Testversuche genutzte Magnetsortierer

5.2 Versuchsmaterial

Für die ersten Sortierversuche wurde auf Ziegel und Beton zurückgegriffen, welches sich chemisch vor allem durch den Fe₂O₃-Gehalt und durch den Glühverlust, auch innerhalb der einzelnen Ziegel- bzw. Betonarten, unterscheidet.

Alle Ausgangsmaterialien wurden mit einem Brecher auf eine Korngröße < 2,8 mm gebrochen und in 3 Fraktionen klassiert (Abbildung 81).

Für die Versuche wurden folgende 3 Fraktionen produziert:

Feinfraktion 0,063 mm – 0,5 mm

Mittelfraktion 0,5 mm – 1,0 mm

Grobfraktion 1,0 mm – 2,8 mm

Die Materialien wurden innerhalb der einzelnen Fraktionen nochmals chemisch untersucht um sicherzugehen, dass es durch die verschiedenen Brechwiderstände in keiner der einzelnen Korngrößenklassen zu Anreicherungen bestimmter Oxide/Minerale kommt.

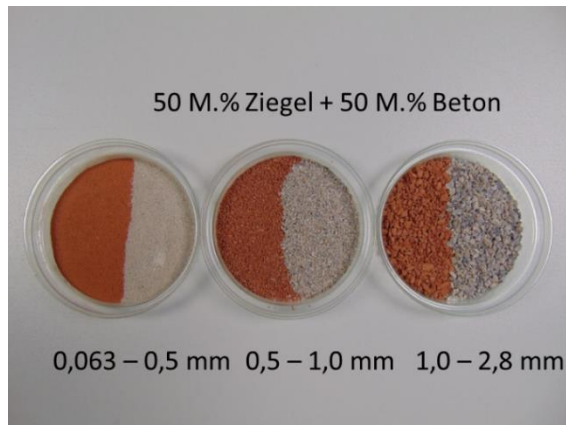


Abbildung 81: Beispielmischungen geteilt in beide Ausgangsstoffe in den einzelnen Korngrößenfraktion

Für die ersten Versuche wurden Modellmischungen aus allen 3 Fraktionen hergestellt, die aus 50 M.% reinem Ziegel und 50 M.% reinem Beton bestehen und so auf den Magnetsortierer aufgegeben wurden.

Die Abbildung 82 bis Abbildung 84 zeigen die angesetzte Mischung (oberer Bildabschnitt) und erste Sortiierungsergebnisse in Form des nicht-magnetischen (linke Seite) und des magnetischen (rechte Seite) Austrags. Nach optischer Einschätzung findet eine Anreicherung des Ziegelmaterials in der magnetischen Fraktion statt. Eine Methode zur Ermittlung des Anteils Ziegel in der magnetischen Fraktion musste innerhalb des Projektes gefunden werden.



Abbildung 82: Mischung (50/50, oben)
Fraktion 0,063 mm – 0,5 mm
sortiert in nicht-magn. (links) und magn. (rechts) Anteil



Abbildung 83: Mischung (50/50 oben)
Fraktion 0,5 mm – 1,0 mm
sortiert in nicht-magn. (links) und magn. (rechts) Anteil

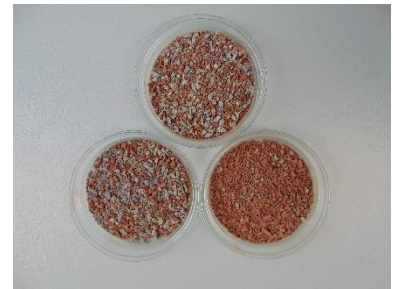


Abbildung 84: Mischung (50/50 oben)
Fraktion 1,0 mm – 2,8 mm
sortiert in nicht-magn. (links) und magn. (rechts) Anteil

Bestimmung magnetischer Anteil

5.2.1 Glühverlustberechnung

Von allen Ausgangsstofffraktionen und den durch den Magnetscheider getrennten magnetischen und nicht-magnetischen Austrag der jeweiligen Mischungen wurde der Glühverlust bestimmt.

Hierfür wurde eine Stichprobe von 25 g auf kleiner 63 µm aufgemahlen. Jeweils 5 g dieser aufgemahlenen Proben wurden in Keramiktiegeln eingewogen und erst bei 40 °C für 24 h im Vakuum getrocknet, um danach mit einheitlichem Brennregime für 1 h bei 950 °C geglüht zu werden. Abbildung 85 zeigt verschiedene Proben vor dem Glühen. Für alle Proben erfolgte eine Doppelbestimmung des Glühverlustes. Bei einer Standardabweichung >0,5 des berechneten Mittelwertes wurde eine Drittbestimmung des Glühverlustes durchgeführt.



Abbildung 85: Beispiel der verschiedenen Proben zur Bestimmung der Glühverluste zur Berechnung des Ziegel- bzw. Betonanteils im magnetischen Outputs

Mit Hilfe der für alle Ausgangsstoffe und sortierten Materialien bestimmten Glühverluste wurde der Erfolg der magnetischen Sortierung errechnet, denn der Glühverlust von Ziegel und Beton unterscheidet sich deutlich.

Gesamtbilanz

$$m_{\text{magnetisch}} = m_{\text{Zmag}} + m_{\text{Bmag}}$$

“Glühverlustbilanz”

$$m_{\text{magnetisch}} * GV_{\text{magnetisch}} = m_{\text{Zmag}} * GV_{\text{Ziegel}} + m_{\text{Bmag}} * GV_{\text{Beton}}$$

Z = Ziegel; B = Beton; mag = magnetisch

Durch diese Berechnung wurde der Anteil Ziegel und der Anteil Beton in der magnetischen Fraktion bestimmt. Beispielhaft werden die Ergebnisse in Abbildung 86 und Abbildung 87 durch ein Sankey-Diagramm, ein Flussdiagramm, in welchem die Mengen durch mengenproportional dicke Pfeile dargestellt werden, veranschaulicht.

Wie in Abbildung 86 dargestellt wurde bei dieser Mischung fast 50 M.% in der magnetischen und 50 M.% in der nicht-magnetischen Fraktion aussortiert. Nach der Berechnung über den Glühverlust ergibt sich dann auch ein Anteil von über 96 M.% im magnetischen Austrag und laut Berechnung befinden sich nur knapp 4 M.% Beton im magnetischen Output.

Ein ganz anderes Sortierergebnis zeigt Abbildung 87. Hier werden knapp 70 M.% im magnetischen Austrag aussortiert, was auf eine Verunreinigung mit Beton im magnetischen Material hinweist. Nach der Berechnung über den Glühverlust ergibt sich ein Anteil von knapp 62 M.% Ziegel und 38 M.% Beton im magnetischen Austrag. So wurden zwar 86 M.% des Ausgangsziegelmaterials durch den Magnetscheider in der magnetischen Fraktion aussortiert, jedoch ist das aussortierte Material durch den hohen Anteil Beton noch stark verunreinigt und von einer erfolgreichen Sortierung kann nicht gesprochen werden.

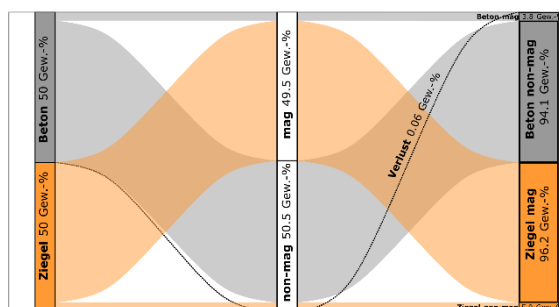


Abbildung 86: Darstellung der Mengenflüsse im Sankey-Diagramm bei einer Mischung mit gutem Sortiererfolg

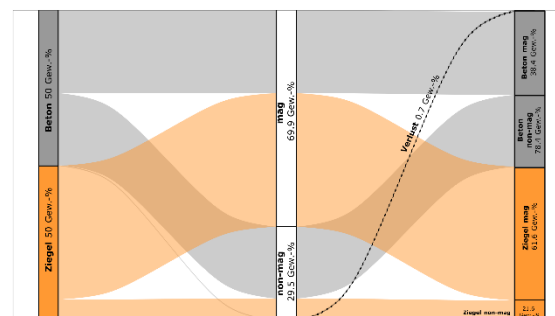


Abbildung 87: Darstellung der Mengenflüsse im Sankey-Diagramm bei einer Mischung mit schlechtem Sortiererfolg

Für die Modelversuche war die Berechnung des Ziegelanteils in dem magnetischen Austrag, mit Hilfe der Glühverlustes auch der Ausgangsstoffe, eine mögliche Variante. Für reale Recyclingmischungen ist diese Berechnungsmöglichkeit keine Lösung, da die Glühverluste der reinen Ausgangsstoffe nicht vorliegen. Eine Verallgemeinerung des Glühverlustes des reinen Ziegels und dem restlichen Mauerwerksbruch kann keine aussagekräftigen Ergebnisse liefern. Es wurde deshalb nach Lösungen gesucht, um die Frage der Reinheit des sortierten Materials zu lösen.

5.2.2 Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS)

Eine mögliche Methode zur Qualitätssicherung der sortierten Produkte stellt der Einsatz der LIBS dar.

Bei dem LIBS-Verfahren handelt es sich um laserinduzierte Plasmaspektroskopie, bei diesem Analyseverfahren wird Elementzusammensetzung von Materialien bestimmt.

Am IAB Weimar wird ein im Handel erhältliches LIBS-System, das FiberLIBS Lab der Firma Secopta Analytics GmbH, verwendet. Der Aufbau besteht aus einem diodengepumpten Nd:YAG Laser (Pulslänge: 1,5 ns, Energie: 3 mJ, Pulswiederholungsrate: 100 Hz, Wellenlänge: 1064 nm), der auf der Oberfläche der Probe fokussiert wird. Bei einem Punktdurchmesser von $\sim 80 \mu\text{m}$ wird im Brennpunkt des Laserstrahls eine Laserleistungsdichte von $\sim 39 \text{ GW cm}^{-2}$ erzeugt.

Aufgrund der hohen Bestrahlungsstärke des Lasers wird Probenmaterial abgetragen und ein Plasma erzeugt. Dabei werden Elektronen der äußeren Schalen der äußeren Atome herausgeschleudert. Die ausgestoßenen Elektronen erzeugen eine Leerstelle, die das Atom instabil macht. Wenn der Puls stoppt, beginnt das Plasma abzukühlen und die Lücke wird durch Elektronen gefüllt, die von den äußeren Elektronenhüllen nach unten kaskadieren. Die überschüssige Energie, die beim Bewegen der Elektronen zwischen zwei Energieniveaus oder Schalen entsteht, wird in Form von elementspezifischem Licht emittiert (Abbildung 88).

Die emittierte Strahlung wird von Parabolspiegeln und einer optischen Faser zu den Spektrometern geführt und verarbeitet. Unser Gerät besteht aus drei Spektrometern, die verschiedene Wellenlängenbereiche abdecken (UV-Bereich: 210,83 - 481,84 nm, mittlerer Bereich: 572,03 - 798,52 nm, NIR-Bereich: 745,78 – 942,93 nm).

Eine Messung kann unter einer kontinuierlich laufenden Heliumspülung von 6 l/min durchgeführt werden, um äußere Einflüsse aus der Atmosphäre zu vermeiden und die Empfindlichkeit der Elementlinien zu erhöhen.

Die Verwendung von Gasspülungen ist ein üblicher Weg, um Signale zu verbessern und äußere Einflüsse zu minimieren. Mit einem x, y-linearen Tisch wird die Probe während der Messung bewegt, um die Bildung von Kratern zu verhindern. Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern, werden sechs Plasmazündungen für ein Spektrum auf dem Detektor akkumuliert.

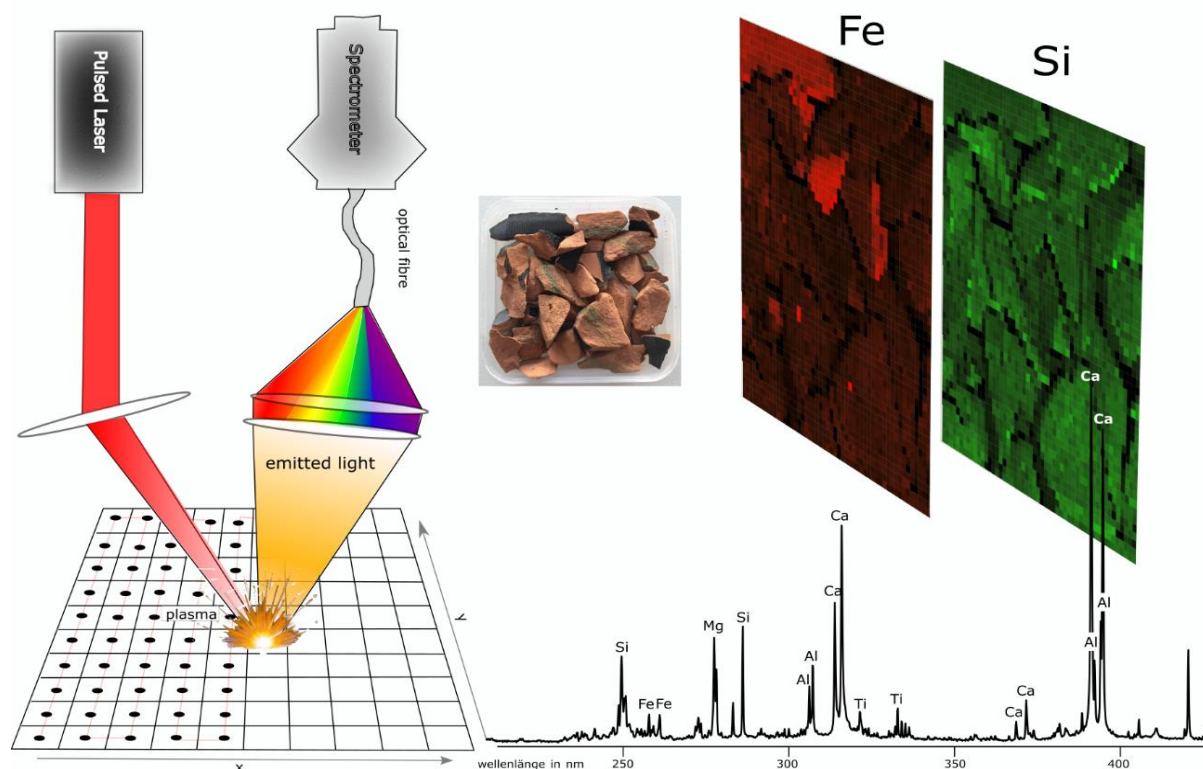


Abbildung 88: Schematische Skizze einer LIBS-Messung an einer Ziegelprobe

LIBS-Spektren sind ziemlich komplex, so können Hunderte oder sogar Tausende von Peaks durch ein Element erzeugt werden. Ein LIBS-Spektrum unseres Geräts besitzt im Wellenlängenbereich von 211 bis 943 nm 6144 Intensitätswerte.

In Abbildung 89 ist ein Beton- (grau) und Ziegelspektrum (orange) dargestellt. Einige Elemente wie z.B. Kalzium (Ca), Silizium (Si) oder Kalium (K) haben mehrere Peaks.

Erste Unterschiede zwischen Beton und Ziegel werden mithilfe dieser beiden Spektren sichtbar.

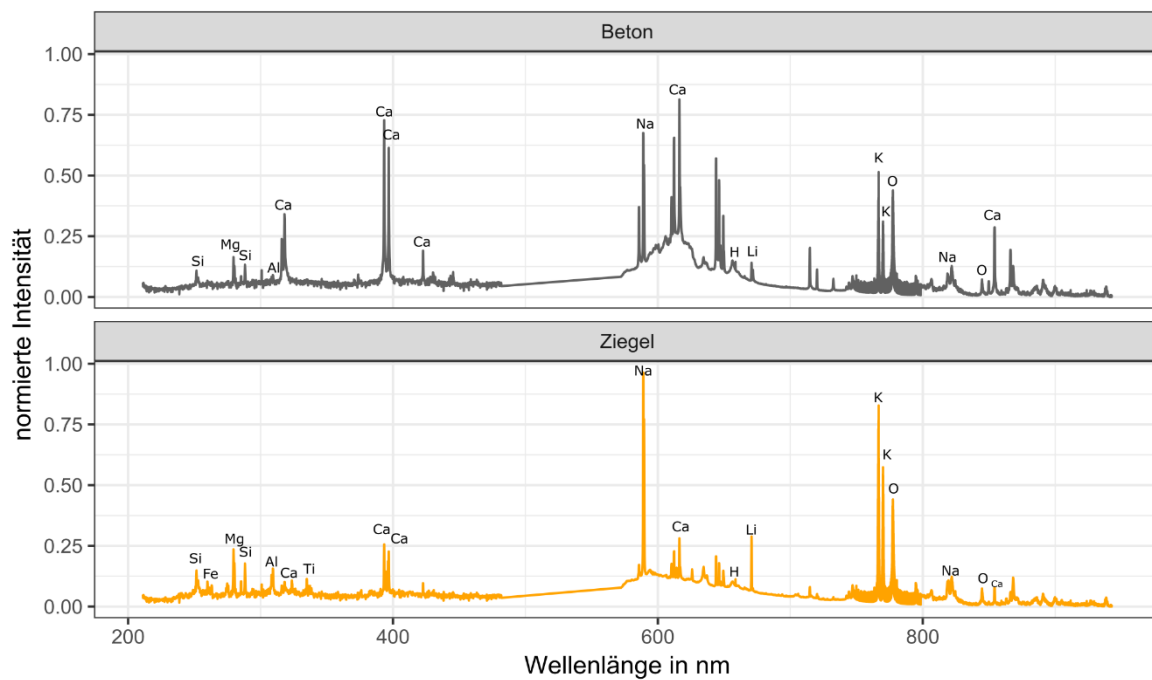


Abbildung 89: LIBS-Spektren von einem Beton (grau) und einem Ziegel (orange)

Um herauszufinden, ob LIBS sich für die Qualitätssicherung der magnetisch/nicht-magnetisch sortierten Mischungen eignet, wurden zuerst alle Ausgangsstoffe in den 3 verschiedenen Korngrößenfraktionen gemessen. In Abbildung 90 sind einige Reinstoffe in unterschiedlichen Fraktionen dargestellt.



Abbildung 90: Reinstoffe in unterschiedlichen Fraktionen
v.l.n.r.: roter Ziegel, gelber Ziegel, schwarzer Ziegel, Beton
mit Quarz-Körnung, Beton mit Kalksteinkörnung

Anschließend wurden die gemessenen Spektren in der Statistiksoftware Rstudio weiterverarbeitet. Pro Material wurden um die 2000 Spektren aufgenommen, um einen repräsentativen Datensatz zu erhalten. Die fehlerhaften Spektren wurden entfernt und die übrig gebliebenen korrigiert, gemittelt und zu einem Spektrum zusammengefasst.

Diese Datenaufnahme und Datenverarbeitung legt nahe, dass sich die LIBS-Spektren für eine Klassifizierung eignen und somit eine Qualitätssicherung mit LIBS durchführbar ist.

Mithilfe des KI-Verfahrens des „Extra Tree“ bzw. des „Random Forrest“ läuft die Datenauswertung automatisiert ab. Sowohl bei Random Forrest als auch bei Extra Tree handelt es sich um einen Algorithmus, der aus einem Ensemble von Entscheidungsbäumen besteht.

Die Sammlung von Entscheidungsbäumen wird verwendet, um eine endgültige Vorhersage darüber zu treffen, zu welcher Klasse oder Kategorie ein Mess-/Datenpunkt gehört.

Sowohl Extra Trees als auch Random Forrest sind auf die Optimierung des Endergebnisses programmiert.

Der Algorithmus wurde in Rstudio programmiert und für die Auswertung genutzt. Dafür wurde zuerst ein Trainingsdatensatz von allen Ausgangsstoffen erstellt und anschließend getestet.

Nachdem der Algorithmus bei erstellten Testmischungen verschiedener vorgegebener Mischungsverhältnisse gut funktionierte, wurde er für die Qualitätssicherung der realen sortierten Mischungen angewendet.

Ein Beispiel für Klassifizierung mit dem Random Forrest Algorithmus ist in der Abbildung 91 bis Abbildung 94 dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass noch Differenzen zwischen der Auswertung des magn. und nicht-magn. Anteils auftreten (Abbildung 92 und Abbildung 94).



Abbildung 91: Magnetischer Anteil einer Mischung nach der Sortierung

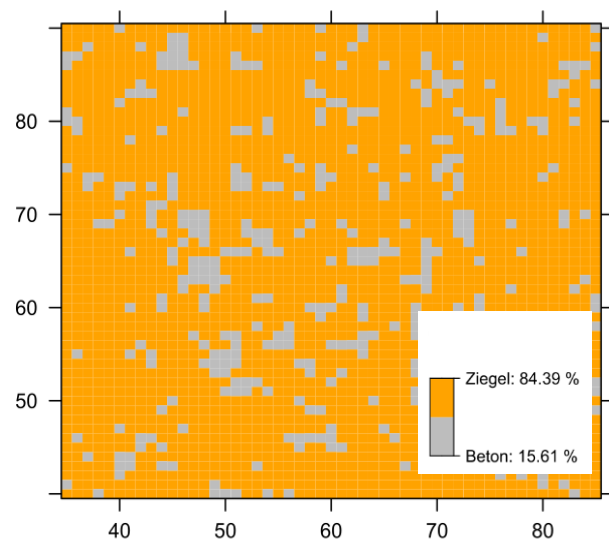


Abbildung 92: Zuordnung der Ziegel- und Betonpartikel dieser Mischung durch LIBS und anschließende Auswertung mittels KI-Algorithmus, 84.39% Ziegel und 15.61% Beton wurden erkannt



Abbildung 93: Nicht-magnetischer Anteil der selben Mischung nach der Sortierung

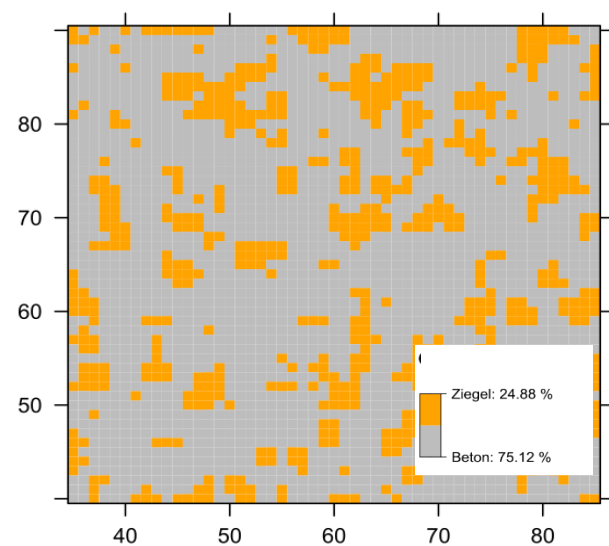


Abbildung 94: Zuordnung der Ziegel- und Betonpartikel dieser Mischung durch LIBS und anschließende Auswertung mittels KI-Algorithmus, 24.88% Ziegel und 75.12% Beton wurden erkannt

5.3 Versuche an einer realen Mischung

Da das Ziegelrecyclingmaterial 4 vermehrt Mörtel- und Putzreste aufwies wurde es für Sortierversuche genutzt (Abbildung 95). Das gesamte Material wurde auf < 4 mm gebrochen und bei 0,5 mm abgesiebt (Abbildung 96), da die vorherigen Sortiерergebnisse in der Fraktion 0,063 – 0,5 mm keine ausreichend guten Sortiерergebnisse lieferten.



Abbildung 95: Ungebrochenes Ziegelrecyclingmaterial 4 direkt vom Recyclinghof



Abbildung 96: Gesamtprobe Ziegelrecyclingmaterial 4 nach dem Brechen und Sieben (0,5 – 4 mm)

Nach der Sortierung des Materials zwischen 0,5 und 4 mm war rein optisch ein deutlicher Korngrößeneffekt erkennbar (Abbildung 97), welches als Sekundäreffekt bei Sortiерprozessen teilweise auftreten kann. Dies ist auch deutlich in den Korngrößenganalysen in Abbildung 99 und Abbildung 100 zu erkennen. Bei dem magnetischen Austrag handelt es sich eher um feineres Material im Vergleich zum nicht-magnetischen Austrag.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde das Material bei 2,8 mm nochmal abgesiebt und erneut mit dem Magnetsortierer sortiert (Abbildung 98). Auch hier findet sich noch ein Korngrößeneffekt, mit einer breiteren Verteilung des nicht-magnetischen Austrages (Abbildung 99 und Abbildung 100).

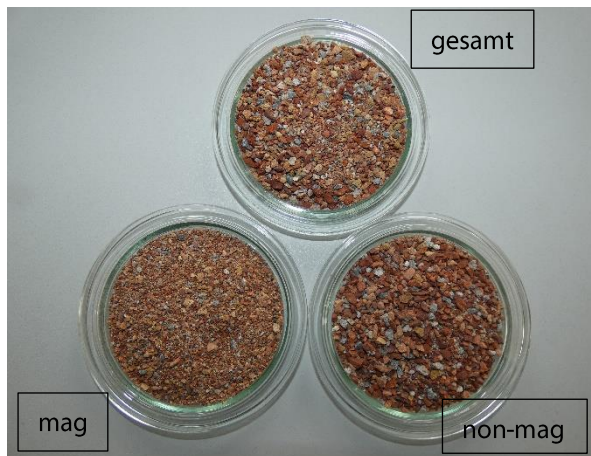


Abbildung 97: Ziegelrecyclingmaterial 4 (Fraktion 0,5 – 4,0 mm) vor und nach der Sortierung, mit magnetischen und nicht-magnetischen Anteil

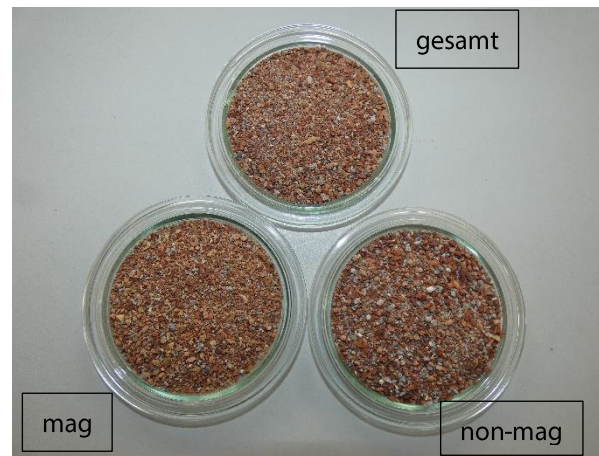


Abbildung 98: Ziegelrecyclingmaterial 4 (Fraktion 0,5 – 2,8 mm) vor und nach der Sortierung, mit magnetischen und nicht-magnetischen Anteil

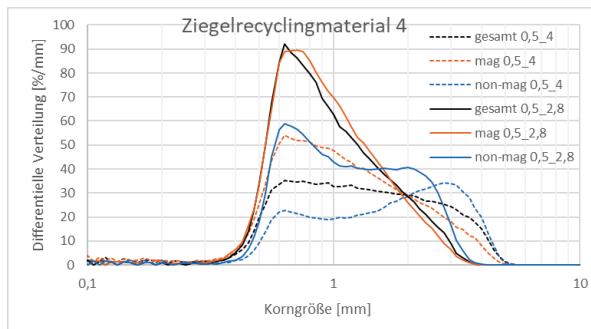


Abbildung 99: Vergleich der Korngrößenverteilungen des ZRM 4 vor und nach der Sortierung in den Fraktionen 0,5/4, 0,5/2,8 und im Ausgangszustand

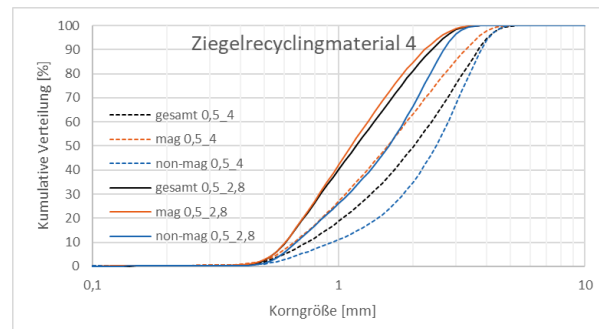


Abbildung 100: Kumulative Korngrößenverteilung des ZRM 4 vor und nach der Sortierung in den Fraktionen 0,5/4, 0,5/2,8 und im Ausgangszustand

Anschließend wurde eine Teilprobe des mag. Materials per Hand ausgezählt. Dabei ergab sich ein Anteil von 79,3 M.% Ziegel und 20,7 M.% Reststoff, in diesem Fall Mörtel und Putz. Die LIBS-Auswertung ergab 67,2 M.% Ziegel und 32,8 M.% Reststoff.

6 Technologiekonzept Sortierung und Weiterverarbeitung

Es konnte ein Verfahrensschema, welches die getestete Sortiertechnologie einsetzt, entwickelt werden (Abbildung 101). Dies stellt die Verknüpfung von vorgeschalteter Aufschlusszerkleinerung und nachfolgendem Sortierschritt dar. Mit den hier aufgezeigten Technologien kann ein sortenreines Ziegelmehl aus Abbruchabfällen hergestellt werden, welches dann als Zementsubstitut oder in der Ziegelproduktion eingesetzt werden kann.

Da viele Recyclingunternehmen Technologien für den Aufschluss und die Klassifizierung von Material besitzen, wäre nur die Investition in einen Magnetscheider mit hoher Intensität notwendig.

Innerhalb des Institutes konnten erste Erfahrungen für ein Trockensortierverfahren für Materialien zwischen 0,5 - 2,8 oder 4,0 mm gesammelt werden, für die bisher keine Sortierlösungen vorliegen.

Weiterhin besteht jedoch Forschungsbedarf zur Vorhersage der Trennbarkeit des Aufgabematerials, dies konnte im Projekt nicht abschließend geklärt werden.

Für die Nutzung im Recyclingunternehmen muss eine einfach händelbare Qualitätssicherung des sortierten Materials gewährleistet werden.

Der Einsatz von KI könnte hierfür eine Lösung bieten.

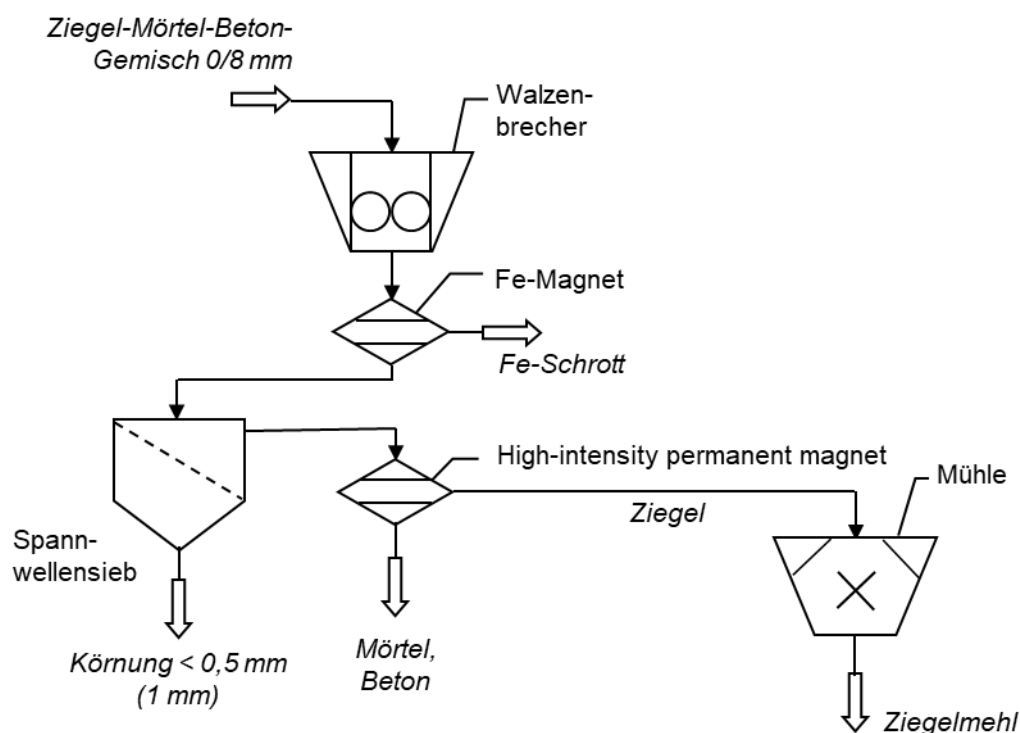


Abbildung 101: Verfahrensschema zum Einsatz der untersuchten Sortiertechnologie

7 Wissenschaftliche Anschlussfähigkeit

Im Projekt konnte gezeigt werden, dass vor allem die Ziegelrecyclingmaterialien und teilweise die Gesteinsfüller die im Projekt getesteten Vorgaben zum Einsatz als Zementersatzstoff erfüllen können.

Die Vorgaben der ASTM C618 [8] an die Druckfestigkeit können von vielen der getesteten Ersatzstoffe erfüllt werden. Von 38 verschiedenen Varianten erfüllen nach 28 Tagen 24 die geforderte Festigkeit von 75 % des Referenzzementes, nach 90 Tagen erfüllen 29 Ersatzstoffe die geforderte Festigkeit.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine weitere Aufbereitung wichtig für die Erfüllung der Anforderungen ist. Die unbehandelten Gesteinsfüller können, mit Ausnahme der Grauwacke, die gewünschten Festigkeiten nicht erbringen.

Weiterhin wurden pro Material verschiedene Austauschraten (5 M.%, 15 M.%, 25 M.% und 35 M.%) getestet. Hier zeigte sich ein ähnliches Bild. Von insgesamt 152 Mischungen lagen nach 28 Tagen 63 % (96 Mischungen) und nach 90 Tagen 78 % (119 Mischungen) der ermittelten Festigkeiten über der Verdünnungsrate. Die Steigerung des relativen Anstiegs der Druckfestigkeit von 96 Mischungen (Tag 28) auf 119 Mischungen (Tag 90) lässt auf eine gewisse Reaktivität des Ziegelrecyclingmaterials und der Gesteinsfüller schließen.

Das Prüfen der verschiedenen Aufbereitungsaggregate und Mahlhilfsmittel und die damit einhergehende Verringerung der Korngröße zeigte dabei positive Effekte mit einer Steigerung der Festigkeit, höhere Werte des Hydrated Phases Index oder der Hydratationswärmeentwicklung der gemessenen möglichen Zementersatzstoffe. Eine Verallgemeinerung welche Methode der Aufbereitung die besten Ergebnisse hervorbringt, lässt die Prüfung an 5 Ziegelrecyclingmaterialien und 5 Gesteinsfüllern jedoch nicht zu.

Allerdings zeigte sich, dass der positive Effekt der Aufbereitung (Planetenmühle, Stoßwellenzerkleinerung und/oder Mahlhilfsmittel) nicht von Dauer ist. Wiederholt man die Versuche mit Material welches vor mehr als 6 Monaten aufbereitet wurde, konnten die positiven Effekte kaum oder nicht mehr nachgewiesen werden. Gezielte Untersuchungen über die Dauer der durch verschiedene Aufbereitungsmethoden erzielte höhere Aktivität konnten innerhalb des Projektes nicht durchgeführt werden und müssten noch erfolgen.

Während der Bearbeitung konnten erste Erfahrungen für ein Trockensortierverfahren für Materialien zwischen 0,5 - 2,8 oder 4,0 mm gesammelt werden, für die bisher keine Sortierlösungen vorliegen. Erste Hinweise für Trennmerkmale der Ziegel- und Bauschuttpartikel wurden gefunden. Eine Vorhersage über die Trennbarkeit des Aufgabematerials, ist nach bisherigen Forschungsstand nicht möglich und Bedarf weiterer Untersuchungen.

Für eine Übertragung in die Praxis des Recyclingunternehmens muss eine einfach händelbare Qualitätssicherung des sortierten Materials gewährleistet werden. Auch hier besteht noch Forschungsbedarf. Der Einsatz von KI-basierten Methoden könnte hierfür eine Lösung bieten.

8 Fazit

In diesem Projekt wurde der Einsatz von Zementersatzstoffen aus Ziegelmehl und Gesteinsfüller, sowie die vorherige Sortierung von Mauerwerksbruch zur Gewinnung reines Ziegelmaterials miteinander kombiniert, um die Anreicherung des Wertstoffs und die Nutzung des gewonnenen Wertstoffes als Zementsubstitut bewerten zu können. Als Sortierprozess wurde die Magnetscheidung ausgewählt. Insgesamt wurden fünf recycelte Ziegelmehle (ZRM) und fünf verschiedene Gesteinsfüller hinsichtlich ihrer puzzolanischen Reaktivität und den möglichen Einsatz als Zementersatzstoff getestet.

Die Analyse der mit experimentellen Tests gewonnenen Daten führte zu folgenden Schlussfolgerungen:

Die Hydratationskinetik wurde durch die Anwesenheit der Anfallstoffe beeinflusst. In den Mischungen, die eine höhere Gesamtoberfläche und somit eine Beschleunigung aufgrund von Nukleationseffekten aufweisen und einen geringeren Klinkeranteil als die reinen Zementleime besitzen, wurde ein untersulfatierter Zustand mit einer Überlagerung von Silikat- und Aluminatpeaks beobachtet.

Die Analyse des CH-Gehalts (Portlandit) an den Zementleimen zeigt einen erhöhten CH-Verbrauch der Ziegelrecyclingmaterialien zwischen 28 und 90 Tagen, was auf eine puzzolanische Reaktion schließen lässt. Dieses Phänomen wurde bei den Gesteinsfüllern nicht beobachtet. Die feinere Aufbereitung und die damit einhergehende Vergrößerung der Oberflächen führt zu einer Steigerung des Hydrated Phases Index.

Darüber hinaus wurden für eine abschließende Bewertung 5 M.%, 15 M.%, 25 M. und 35 M.% CEM I 52,5N durch das Ziegelrecyclingmaterial und die Gesteinsfüller ersetzt, um die Auswirkungen auf die Druckfestigkeit zu prüfen. Der berechnete Festigkeitsindex für 25 M.% Zementersatz wurde laut Anforderungen der ASTM C618 von 75 % nach 28 Tagen nur von 3 Ziegelmehlen von 11 Originalmaterialien erfüllt. Nach erfolgter Aufbereitung erreichen 77 % der getesteten Materialien den geforderten Wert von 75 % der Druckfestigkeit. Dazu zählen alle Ziegelmehle mit Ausnahme des in der Planetenmühle aufbereiteten Ziegelmehls 1.

Von insgesamt 152 Mischungen, aus Original und aufbereiteten Material, lagen nach 28 Tagen 63 % und nach 90 Tagen 78 % der ermittelten Festigkeiten über der Verdünnungsrate. Die Steigerung des relativen Anstiegs der Druckfestigkeit von 96 Mischungen (Tag 28) auf 119 Mischungen (Tag 90) lässt auf eine gewisse Reaktivität des Ziegelrecyclingmaterials und der Gesteinsfüller schließen. Eine eindeutige Bewertung der chemischen Reaktivität lässt dieser Versuch jedoch nicht zu, da ein Anteil der Festigkeit auf die Wirkung des Füllereffektes zurück zu führen ist. Zu beachten ist jedoch dabei, dass bei einer oberflächenenergiesteigernden Aufbereitung der positive Effekt der Aktivierung der Ziegel- bzw. Gesteinsmehle zeitlich begrenzt ist.

Die ermutigenden Ergebnisse dieser Studie zeigen, dass aufbereitetes Ziegelrecyclingmaterial und auch Gesteinsfüller, auch wenn sie eine geringere Reaktivität als herkömmliche SCMs aufweisen, beim Ersatz geringer Mengen Zement eine gleichwertige oder nur geringfügig niedrigere Festigkeit bieten können. Diese Ergebnisse ermutigen zu einem Recycling dieser bisher kaum genutzten Bau- und Abbruchabfälle, die weltweit jedes Jahr in Millionen von Tonnen anfallen.

Gerade die Ergebnisse der Ziegelmehle als Zementersatzstoff zeigen das Potential dieser auf. Durch die Bereitstellung eines möglichst reinen Ziegelsandproduktes aus feinkörnigen Mauerwerksbruch könnte eine bisher ungenutzte Ressource in den Baustoffkreislauf zurückgeführt werden. Die im Labormaßstab durchgeführten Trennbarkeitsstudien zeigen, dass die Magnetabscheidung den Gehalt an Ziegelmaterial im magnetischen Austrag steigern kann. Die höchste Effizienz erreichte das Verfahren in der Fraktion 0,5 – 2,8 mm. In Abhängigkeit der zu sortierenden Materialien konnten Massenrückgewinnungen bis > 95 M.% realisiert werden. Für diese Trennbarkeit sind Unterschiede in der magnetischen Suszeptibilität der zu sortierenden Ziegel- und Restmauerwerkspartikel nötig. Ein großer Vorteil dieser Methode ist, dass

kein Wasser für den Trennprozess benötigt wird, was weiterhin zur Nachhaltigkeit dieses Recyclingprozesses beiträgt.

In einem Technologiekonzept konnte ein Verfahrensschema entwickelt werden, welches die Verknüpfung von vorgeschalteter Aufschlusszerkleinerung und nachfolgendem Sortierschritt darstellt. Mit den hier aufgezeigten Technologien kann ein sortenreines Ziegelmehl aus Abbruchabfällen hergestellt werden, welches dann als Zementsubstitut eingesetzt werden kann.

9 Literaturverzeichnis

- [1] Kreislaufwirtschaft Bau, 2023. Mineralische Bauabfälle Monitoring 2020, Bundesverband Baustoffe – Steine und Erden e.V., Berlin
- [2] Deutschland – Rohstoffsituation, 2021. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
- [3] Scrivener, K., 2019. Eco-efficient cements, No magic bullet needed – Global Cement Magazine, École Polytechnique Fédérale de Lausanne
- [4] Martirena, F., Favier, A.; Scrivener, K., 2018. Calcined Clays for Sustainable Concrete. RILEM Bookseries. Springer
- [5] Paris, J., Roessler, J., Ferraro, C., DeFordet, H., Townsend, T., 2016. A review of waste products utilized as supplements to Portland cement in concrete. Journal of Cleaner Production. 121, 1-18
- [6] Cyr, M., Coutand, M., Clastres, P., 2007. Technological and environmental behavior of sewage sludge ash (SSA) in cement-based materials. Cement and Concrete Research 37, 1278-1289
- [7] Müller, A., 2018. Baustoffrecycling Entstehung – Aufbereitung – Verwertung, Springer Vieweg. Wiesbaden
- [8] ASTM C618, 2016. Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in concrete
- [9] Hanein, T., Thienel, K.-C., Zunino, F., Marsh, A.T.M., Maier, M., Wang, B., Canut, M., Juenger, M.C.G., Ben Haha, M., Avet, F., Parashar, A., Al-Jaberi, L.A., Almenares-Reyes, R.S., Alujas-Diaz, A., Scrivener, K.L., Bernal, S.A., Provis, J.L., Sui, T., Bishnoi, S., Martirena-Hernández, F., 2022. Clay calcination technology: state-of-the-art review by the RILEM TC 282-CCL. Mater. Struct. 55, 3
- [10] Likes, L., Markandeya, A., Haider, M.M., Bollinger, D., McCloy, J.S. and Nassiri, S., 2022. Recycled Concrete and Brick Powders as Supplements to Portland Cement for More Sustainable Concrete. Journal of Cleaner Production. 364
- [11] Scheuch GmbH, 2010. Wirtschaftliche Reduzierung des Fülleranteils, AT Mineral Processing. 12
- [12] Höhl, M. 2022. Nutzbarmachung von Gesteinsfüller als Rohstoff zur Herstellung von leichten Gesteinskörnungen, Dissertation, TU Clausthal

-
- [13] DIN 1045-2, 2023. Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton - Teil 2: Beton
- [14] Geisenhanslüke, C., 2009. Einfluss der Granulometrie von Feinstoffen auf die Rheologie von Feinstoffleimen: Influence of the granulometry of fine particles on the rheology of pastes. Dissertation, Institut für Konstruktiven Ingenieurbau, Universität Kassel
- [15] DIN EN 197-1, 2011. Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement
- [16] Schumann, W., 1990. Der grosse Steine- und Mineralienführer. München : BLV Verlagsgesellschaft mbH
- [17] Rimai, D. S.; Demejo, L. P.; Bowen, R., 1994. Mechanics of Particle Adhesion. Journal of Adhesion Science and Technology. 11
- [18] Duarte, M.S.; Almada, B.S.; José dos Santos, W.; Lima Bessa, S.A.; Cesar da Silva Bezerra, A.; Paulino Aguilar, M.T., 2022. Influence of mechanical treatment and magnetic separation on the performance of iron ore tailings as supplementary cementitious material. J. Build. Eng.. 59
- [19] Pinheiro D., Sousa M., Pelisser F., da Silva Rêgo J., Terrades A., Rojas M., 2023. Physical and Chemical Effects in Blended Cement Pastes Elaborated with Calcined Clay and Nanosilica. Materials. 16,
- [20] DIN EN 196-1, 2005. Prüfverfahren für Zement - Teil 1: Bestimmung der Festigkeit. Berlin
- [21] DIN EN 15167-1, 2006. Hüttensandmehl zur Verwendung in Beton, Mörtel und Einpressmörtel – Teil 1: Definition, Anforderungen und Konformitätskriterien. Berlin
- [22] DIN EN 450-1, 2010. Flugasche für Beton - Teil 1: Definition, Anforderungen und Konformitätskriterien. Berlin
- [23] DIN EN 1015-3, 1999. Prüfverfahren für Mörtel für Mauerwerk - Teil 3: Bestimmung der Konsistenz von Frischmörtel (mit Ausbreittisch). Berlin

10 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Gemischter Mauerwerksbruch auf der Baustelle.....	9
Abbildung 2: Gemischter Mauerwerksbruch nach dem Brechen.....	9
Abbildung 3: Entnahme von Gesteinsfüller am Silo für das Material aus der Absaugung.....	10
Abbildung 4: Gesteinsfüller (helles Material) gelagert im Steinbruch.....	10
Abbildung 5: Herkunftsorte der Gesteinsfüller (Steinbruch) und des Ziegelrecyclingmaterials (Recyclinganlagen) in Deutschland.....	12
Abbildung 6: Ziegelrecyclingmaterial 4 im Ausgangszustand.....	12
Abbildung 7: REM-Aufnahmen des ZRM 1 bis ZRM 5 (a – e) nach 60 min Behandlung in der Kugelmühle, aufgenommen mit 400facher Vergrößerung.....	13
Abbildung 8: REM-Aufnahmen des Basalt 1 (a), Basalt 2 (b), Rhyolith 1 (c), Rhyolith 2 (d), Grauwacke (e), aufgenommen mit 400facher Vergrößerung.....	15
Abbildung 9: Lage der Gesteinsfüller, des Ziegelmaterials und des Quarzes im Dreistoffsystem CaO - Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ - SiO ₂	18
Abbildung 10: Vergleich der Korngrößenverteilungen der verschiedenen ZRMs nach der Aufbereitung in der Kugelmühle im Vergleich zu dem CEM I 52,5N und einem Quarzmehl ähnlicher Feinheit.....	22
Abbildung 11: Kumulative Korngrößenverteilung der ZRMs im Ausgangszustand.....	22
Abbildung 12: Vergleich der Korngrößenverteilungen der verschiedenen Gesteinsfüller nach der Aufbereitung in der Kugelmühle im Vergleich zu dem CEM I 52,5N und einem Quarzmehl ähnlicher Feinheit.....	22
Abbildung 13: Kumulative Korngrößenverteilung der Gesteinsfüller im Ausgangszustand.....	22
Abbildung 14: Mahlfortschritt (Planetenmühle) des ZRM 1 aufgezeigt anhand der Korngrößenverteilungen.....	23
Abbildung 15: Mahlfortschritt (Planetenmühle) des Rhyolith 2 aufgezeigt anhand der Korngrößenverteilungen.....	23
Abbildung 16: d50- und d90-Wert des ZRM 1 nach verschieden langer Mahldauer im Vergleich zum d50- bzw. d90-Wert des Zementes.....	23
Abbildung 17: d50- und d90-Wert des Rhyolith 2 nach verschieden langer Mahldauer im Vergleich zum d50- bzw. d90-Wert des Zementes.....	23
Abbildung 18: Korngrößenverteilungen der ZRMs und des Quarzes nach optimaler Mahldauer in der Planetenmühle im Vergleich zum Zement.....	24
Abbildung 19: d50- und d90-Wert der verschiedenen ZRMs und des Quarzes nach optimaler Mahldauer in der Planetenmühle im Vergleich zum d50- bzw. d90-Wert des Zementes.....	24
Abbildung 20: Korngrößenverteilungen der Gesteinsfüller und des Quarzes nach optimaler Mahldauer in der Planetenmühle im Vergleich zum Zement.....	24
Abbildung 21: d50- und d90-Wert der verschiedenen Gesteinsfüller und des Quarzes nach optimaler Mahldauer in der Planetenmühle im Vergleich zum d50- bzw. d90-Wert des Zementes.....	24
Abbildung 22: Korngrößenverteilungen der mit der Stoßwellenzerkleinerung behandelten Materialien im Vergleich zum Zement.....	25

Abbildung 23: d50- und d90-Wert der mit der Stoßwellenzerkleinerung behandelten Materialien im Vergleich zum d50- bzw. d90-Wert des Zementes.....	25
Abbildung 24: Vergleich der Korngrößenverteilungen des ZRM 1 behandelt mit verschiedenen Aufbereitungsmethoden und Mahlhilfsmitteln.....	25
Abbildung 25: Vergleich der Korngrößenverteilungen des Rhyolith 2 behandelt mit verschiedenen Aufbereitungsmethoden und Mahlhilfsmitteln.....	25
Abbildung 26: REM-Aufnahmen der Grauwacke a) Ausgangszustand, b) Stoßwellenzerkleinerung, c) 6 min Mahldauer in der Planetenmühle, d) 30 min Mahldauer in der Planetenmühle aufgenommen mit 1000facher Vergrößerung	26
Abbildung 27: d50- und d90-Wert der mit verschiedenen Mahlaggregaten und – hilfsmitteln (O – Original, PM – Planetenmühle, SW – Stoßwelle, MH – Mahlhilfsmittel) behandelten ZRM im Vergleich zum d50- bzw. d90-Wert des Zementes.....	27
Abbildung 28: d50- und d90-Wert der mit verschiedenen Mahlaggregaten und – hilfsmitteln (O – Original, PM – Planetenmühle, SW – Stoßwelle, MH – Mahlhilfsmittel) behandelten Gesteinsfüller im Vergleich zum d50- bzw. d90-Wert des Zementes.....	27
Abbildung 29: Verlauf des Wärmeflusses des ZRM 2 nach verschiedenen Aufbereitungsmethoden...	29
Abbildung 30: Hydratationswärmeentwicklung von ZRM 2 nach verschiedenen Aufbereitungsmethoden.....	29
Abbildung 31: Verlauf des Wärmeflusses des ZRM 5 nach verschiedenen Aufbereitungsmethoden...	29
Abbildung 32: Hydratationswärmeentwicklung von ZRM 5 nach verschiedenen Aufbereitungsmethoden.....	29
Abbildung 33: Verlauf des Wärmeflusses des Basaltmehls 2 nach verschiedenen Aufbereitungsmethoden.....	29
Abbildung 34: Hydratationswärmeentwicklung des Basaltmehls 2 nach verschiedenen Aufbereitungsmethoden.....	29
Abbildung 35: Verlauf des Wärmeflusses des Grauwackemehls nach verschiedenen Aufbereitungsmethoden.....	29
Abbildung 36: Hydratationswärmeentwicklung des Grauwackemehls nach verschiedenen Aufbereitungsmethoden.....	29
Abbildung 37: Wärmeentwicklung nach 24 bzw. 72 h des ZRM 2 und 5 unterschieden in die verschiedenen Aufbereitungsaggregate.....	30
Abbildung 38: Wärmeentwicklung nach 24 bzw. 72 h des Basalt 2 und der Grauwacke unterschieden in die verschiedenen Aufbereitungsaggregate.....	30
Abbildung 39: Masseverlust von 28 Tage alten Ziegelzementleimprismen ermittelt durch die TGA....	31
Abbildung 40: Masseverlust von 28 Tage alten Ziegelzementleimprismen zwischen 400 und 600°C...	31
Abbildung 41: Masseverlust von 90 Tage alten Ziegelzementleimprismen ermittelt durch die TGA....	31
Abbildung 42: Masseverlust von 90 Tage alten Ziegelzementleimprismen zwischen 400 und 600°C...	31
Abbildung 43: Masseverlust von 28 Tage alten Gesteinsmehlzementleimprismen ermittelt durch die TGA.....	32
Abbildung 44: Masseverlust von 28 Tage alten Gesteinsmehlzementleimprismen zwischen 400 und 600°C.....	32

Abbildung 45:	Masseverlust von 90 Tage alten Gesteinsmehlzementleimprismen ermittelt durch die TGA	32
Abbildung 46:	Masseverlust von 90 Tage alten Gesteinsmehlzementleimprismen zwischen 400 und 600°C	32
Abbildung 47:	Masseverluste von unterschiedlich behandelten 28 Tage alten Ziegelmehlzementleimprismen ermittelt durch die TGA	34
Abbildung 48:	Masseverlust von unterschiedlich behandelten 28 Tage alten Ziegelzementleimprismen zwischen 400 und 600°C	34
Abbildung 49:	Masseverluste von unterschiedlich behandelten 90 Tage alten Ziegelmehlzementleimprismen ermittelt durch die TGA	34
Abbildung 50:	Masseverlust von unterschiedlich behandelten 90 Tage alten Ziegelzementleimprismen zwischen 400 und 600°C	34
Abbildung 51:	Masseverluste von unterschiedlich behandelten 28 Tage alten Rhyolithmehlzementleimprismen ermittelt durch die TGA	35
Abbildung 52:	Masseverlust von unterschiedlich behandelten 28 Tage alten Rhyolithmehlzementleimprismen zwischen 400 und 600°C	35
Abbildung 53:	Masseverluste von unterschiedlich behandelten 90 Tage alten Rhyolithmehlzementleimprismen ermittelt durch die TGA	35
Abbildung 54:	Masseverlust von unterschiedlich behandelten 90 Tage alten Rhyolithmehlzementleimprismen zwischen 400 und 600°C	35
Abbildung 55:	Aktivitätsindex für die Druckfestigkeit in % für die Ziegelmehlmischungen (Original und Planetenmühle) unter Zusatz von 25 M.% Zementersatz nach 28 bzw 90 Tagen	38
Abbildung 56:	Aktivitätsindex für die Druckfestigkeit in % für die Gesteinsmehlmischungen (Original und Planetenmühle) unter Zusatz von 25 M.% Zementersatz nach 28 bzw 90 Tagen	38
Abbildung 57:	Aktivitätsindex für die Biegezugfestigkeit in % für die Ziegelmehlmischungen (Original und Planetenmühle) unter Zusatz von 25 M.% Zementersatz nach 28 bzw 90 Tagen	38
Abbildung 58:	Aktivitätsindex für die Biegezugfestigkeit in % für die Gesteinsmehlmischungen (Original und Planetenmühle) unter Zusatz von 25 M.% Zementersatz nach 28 bzw 90 Tagen	38
Abbildung 59:	Aktivitätsindex für die Druckfestigkeit in % für das verschieden behandelte Ziegelmehl 1 (O – Original; PM – Planetenmühle, MH – Mahlhilfsmittel, SW - Stoßwellenzerkleinerung) unter Zusatz von 25 M.% Zementersatz nach 28 bzw 90 Tagen	39
Abbildung 60:	Aktivitätsindex für die Druckfestigkeit in % für das verschieden behandelte Ziegelmehl 2 (O – Original; PM – Planetenmühle, MH – Mahlhilfsmittel, SW - Stoßwellenzerkleinerung) unter Zusatz von 25 M.% Zementersatz nach 28 bzw 90 Tagen	39
Abbildung 61:	Aktivitätsindex für die Druckfestigkeit in % für das verschieden behandelte Rhyolithmehl (O – Original; PM – Planetenmühle, MH – Mahlhilfsmittel, SW - Stoßwellenzerkleinerung) unter Zusatz von 25 M.% Zementersatz nach 28 bzw 90 Tagen	39
Abbildung 62:	Aktivitätsindex für die Druckfestigkeit in % für das verschieden behandelte Grauwackemehl (O – Original; PM – Planetenmühle, MH – Mahlhilfsmittel, SW - Stoßwellenzerkleinerung) unter Zusatz von 25 M.% Zementersatz nach 28 bzw 90 Tagen	39
Abbildung 63:	Vergleich der Aktivitätsindizes (25% Ersatz) der verschiedenen Materialien welche durch Stoßwellenzerkleinerung hergestellt wurden	40

Abbildung 64:	Ergebnisse des Aktivitätsindex (25% Ersatz) der verschiedenen Ziegelmehle versetzt mit Mahlhilfsmittel	40
Abbildung 65:	Ergebnisse des Aktivitätsindex (25% Ersatz) der verschiedenen Gesteinsfüller versetzt mit Mahlhilfsmittel	40
Abbildung 66:	Druckfestigkeitsindex des verschieden behandelten ZRM 1 für verschiedene Zementersatzmengen (5, 15, 25, 35%).....	41
Abbildung 67:	Druckfestigkeitsindex des verschieden behandelten ZRM 2 für verschiedene Zementersatzmengen (5, 15, 25, 35%).....	41
Abbildung 68:	Druckfestigkeitsindex des verschieden behandelten ZRM 4 für verschiedene Zementersatzmengen (5, 15, 25, 35%).....	41
Abbildung 69:	Druckfestigkeitsindex des verschieden behandelten ZRM 5 für verschiedene Zementersatzmengen (5, 15, 25, 35%).....	41
Abbildung 70:	Druckfestigkeitsindex des verschieden behandelten Basaltmehls 2 für verschiedene Zementersatzmengen (5, 15, 25, 35%).....	42
Abbildung 71:	Druckfestigkeitsindex des verschieden behandelten Rhyolithmehls 2 für verschiedene Zementersatzmengen (5, 15, 25, 35%).....	42
Abbildung 72:	Druckfestigkeitsindex des verschieden behandelten Grauwackemehls für verschiedene Zementersatzmengen (5, 15, 25, 35%).....	42
Abbildung 73:	Verlauf des Wärmeflusses des Ziegelrecyclingmaterials 2 direkt nach der Aufbereitung oder nach 6 Monate Lagerung.....	43
Abbildung 74:	Verlauf des Wärmeflusses des Ziegelrecyclingmaterials 5 direkt nach der Aufbereitung oder nach 6 Monate Lagerung.....	43
Abbildung 75:	Vergleich der Wärmeentwicklung des frisch aufbereiteten (24h) oder 6 Monate gelagerten Ziegelrecyclingmaterials 2 und 5.....	44
Abbildung 76:	Druckfestigkeitsindex des verschieden behandelten ZRM 1 für verschiedene Zementersatzmengen (5, 15, 25, 35%) frisch hergestellt (24h) oder nach 6 Monate Lagerung	45
Abbildung 77:	Druckfestigkeitsindex des verschieden behandelten ZRM 5 für verschiedene Zementersatzmengen (5, 15, 25, 35%) frisch hergestellt (24h) oder nach 6 Monate Lagerung	45
Abbildung 78:	Druckfestigkeitsindex des verschieden behandelten Basaltmehls 2 für verschiedene Zementersatzmengen (5, 15, 25, 35%) frisch hergestellt (24h) oder nach 6 Monate Lagerung.....	45
Abbildung 79:	Funktionszeichnung des Magnetrollenseparators.....	47
Abbildung 80:	Für die Testversuche genutzte Magnetsortierer	47
Abbildung 81:	Beispielmischungen geteilt in beide Ausgangsstoffe in den einzelnen Korngrößenfraktion	48
Abbildung 82:	Mischung (50/50, oben) Fraktion 0,063 mm – 0,5 mm sortiert in nicht-magn. (links) und magn. (rechts) Anteil.....	49
Abbildung 83:	Mischung (50/50 oben) Fraktion 0,5 mm – 1,0 mm sortiert in nicht-magn. (links) und magn. (rechts) Anteil	49
Abbildung 84:	Mischung (50/50 oben) Fraktion 1,0 mm – 2,8 mm sortiert in nicht-magn. (links) und magn. (rechts) Anteil.....	49

Abbildung 85:	Beispiel der verschiedenen Proben zur Bestimmung der Glühverluste zur Berechnung des Ziegel- bzw. Betonanteils im magnetischen Outputs.....	50
Abbildung 86:	Darstellung der Mengenflüsse im Sankey-Diagramm bei einer Mischung mit gutem Sortiererfolg	52
Abbildung 87:	Darstellung der Mengenflüsse im Sankey-Diagramm bei einer Mischung mit schlechtem Sortiererfolg	52
Abbildung 88:	Schematische Skizze einer LIBS-Messung an einer Ziegelprobe.....	53
Abbildung 89:	LIBS-Spektren von einem Beton (grau) und einem Ziegel (orange)	54
Abbildung 90:	Reinstoffe in unterschiedlichen Fraktionen v.l.n.r.: roter Ziegel, gelber Ziegel, schwarzer Ziegel, Beton mit Quarz-Körnung, Beton mit Kalksteinkörnung	55
Abbildung 91:	Magnetischer Anteil einer Mischung nach der Sortierung.....	56
Abbildung 92:	Zuordnung der Ziegel- und Betonpartikel dieser Mischung durch LIBS und anschließende Auswertung mittels KI- Algorithmus, 84.39% Ziegel und 15.61% Beton wurden erkannt.....	56
Abbildung 93:	Nicht-magnetischer Anteil der selben Mischung nach der Sortierung.....	56
Abbildung 94:	Zuordnung der Ziegel- und Betonpartikel dieser Mischung durch LIBS und anschließende Auswertung mittels KI- Algorithmus, 24.88% Ziegel und 75.12% Beton wurden erkannt.....	56
Abbildung 95:	Ungebrochenes Ziegelrecyclingmaterial 4 direkt vom Recyclinghof.....	57
Abbildung 96:	Gesamtprobe Ziegelrecyclingmaterial 4 nach dem Brechen und Sieben (0,5 – 4 mm)..	57
Abbildung 97:	Ziegelrecyclingmaterial 4 (Fraktion 0,5 – 4,0 mm) vor und nach der Sortierung, mit magnetischen und nicht-magnetischen Anteil.....	58
Abbildung 98:	Ziegelrecyclingmaterial 4 (Fraktion 0,5 – 2,8 mm) vor und nach der Sortierung, mit magnetischen und nicht-magnetischen Anteil.....	58
Abbildung 99:	Vergleich der Korngrößenverteilungen des ZRM 4 vor und nach der Sortierung in den Fraktionen 0,5/4, 0,5/2,8 und im Ausgangszustand.....	58
Abbildung 100:	Kumulative Korngrößenverteilung des ZRM 4 vor und nach der Sortierung in den Fraktionen 0,5/4, 0,5/2,8 und im Ausgangszustand.....	58
Abbildung 101:	Verfahrensschema zum Einsatz der untersuchten Sortiertechnologie	59

11 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Chemische Zusammensetzung der verschiedenen Gesteinsfüller und Ziegelrecyclingmaterialien (GV 1025 = Glühverlust bei 1025 °C)	17
Tabelle 2:	Ergebnisse der Phasenanalyse (XRD) der getesteten Gesteinsfüller und Ziegelrecyclingmaterialien	19
Tabelle 3:	Zusammenfassung der genutzten Aufbereitungsaggregate und Mahlhilfsmittel pro Anfallstoff	21
Tabelle 4:	Masseverlust in Abhängigkeit vom Hydrated Phases Index (HP-Index) für die Zementleimpasten nach 28 bzw. 90 Tagen	33
Tabelle 5:	Masseverlust in Abhängigkeit vom Hydrated Phases Index (HP-Index) für die Zementleimpasten mit unterschiedlich behandelten ZRM 1 und Rhyolithmehl 2 nach 28 bzw. 90 Tagen	36

12 Danksagung

Das diesem Forschungsbericht zugrundeliegende Vorhaben wurde dankenswerter Weise mit Mitteln des Innovationsprogramms Zukunft Bau des Bundesinstitutes für Bau-, Stadt- und Raumforschung gefördert (Aktenzeichen: SWD-10.08.18.7-21.39).

Das Forschungsprojekt wurde projektbegleitend durch die Firmen:

- Sika Deutschland GmbH in Form von Vorversuchen zur Anpassung von Mahlhilfsmitteln für die Mahlung von Ziegelmaterial und die zur Bereitstellung dieser angepassten Mahlhilfen (Charlotte Manner)
- Krause Maschinenbau GmbH Versuche zur Stoßwellenzerkleinerung von Ziegelmehl und Gesteinsfüllern (Benedikt Sommer)

unterstützt.

Wir danken für die Durchführung dieser Versuche und die Bereitstellung und Modifikation der verwendeten Mahlhilfsmittel.