



Herausforderung

Die Karbonatisierung von Zement und Beton ist ein Schritt in Richtung Kohlenstoffneutralität der Bauindustrie. Für die Produktspezifikation von Baustoffen ist eine automatisierte und zuverlässige Bestimmung der CO_2 -Absorptionsraten erforderlich.

Lösung

Der multi EA 4000 C mit TIC-Automatik-Modul und FPG 48 ermöglicht die voll automatisierte TIC-Bestimmung in festen Baumaterialien mit automatischer Umrechnung in CO_2 -Gehalte.

Zielpublikum

Hersteller von Baustoffen, speziell von Zement und Beton, Recycling von Beton

Bestimmung der CO_2 -Absorptionsrate in Zement- und Betonproben über automatisierte Feststoff-TIC-Messung

Einleitung

Neben der Stromerzeugung durch fossile Brennstoffe und der Stahlproduktion ist die Zement- und Betonindustrie eine der Schwerindustrien mit den höchsten CO_2 -Emissionen weltweit. Dabei sind über 60 % der CO_2 -Emissionen sogenannte Prozessemissionen, welche im Wesentlichen durch die Kalzinierung und anschließende Sinterung von Kalkstein freigesetzt werden. Ein weiteres Drittel der CO_2 -Emissionen kommt aus den in der Regel fossilen Brennstoffen, welche genutzt werden um die Drehrohröfen auf Prozesstemperaturen von bis zu 1.500 °C zu betreiben. In Zeiten des weltweiten Klimawandels ist es erforderlich, in allen Industriesektoren die Kohlendioxid-Emissionen zu senken, mit dem Ziel der Kohlendioxidneutralität. Eine zunehmende Anzahl an Ländern strebt hierbei das Fernziel einer „dekarbonisierten Gesellschaft“ an, was bedeutet, ein Gleichgewicht zwischen den Emissionen aus anthropogenen Quellen und der Eliminierung von Treibhausgasen herzustellen.

Neben dem Ersetzen fossiler Brennstoffe durch nachhaltigere Alternativen, wie zum Beispiel Ersatzbrennstoffe oder regenerative Brennstoffe, können in der Zementindustrie auch sogenannte Strategien zur Kohlenstoffabscheidung, -nutzung und -speicherung (Carbon Capture Utilization and Storage - CCUS) eingesetzt werden. Hierbei wird das CO_2 nach der Verbrennung zunächst abgeschieden, z. B. durch den Einsatz von Aminwaschlösungen^[1]. Für die Nutzung des abgeschiedenen CO_2 finden weltweit umfangreiche Forschungsarbeiten statt. Unter anderem wird eine Methode zur gezielten Karbonatisierung von Altbeton erforscht, bei der durch Bindung des CO_2 als Calciumcarbonat die Porosität verringert und damit die Festigkeit der Betonrezyklate erhöht wird. Zur Optimierung des Karbonatisierungsprozesses sowie zum Nachweis der CO_2 -Absorptionsrate ist ein schnelles, automatisiertes und karbonatspezifisches Messverfahren erforderlich. Neben der Röntgendiffraktometrie zur

Bestimmung der Kristallphasen im Zementstein oder der Differenzthermogravimetrie bietet vor allem die Methode der TIC-Bestimmung (total inorganic carbon) nach der DIN EN 15936^[2] eine sehr gute Möglichkeit die Karbonatisierungsrate zu bestimmen.

Die Bestimmung des TIC wird in dieser Norm als Teilmessung des Verfahrens A zur indirekten Bestimmung des TOC-Gehaltes (total organic carbon) beschrieben. Hierfür wird

die fein aufgemahlene Probe (Korngröße < 250 µm) in ein Probenschiffchen eingewogen, mit einer nicht oxidierenden Säure (z.B. Phosphorsäure oder Salzsäure) versetzt, danach das entstehende Kohlendioxid durch Ausblasen, Rühren und/oder Erhitzen ausgetrieben und schließlich zum Detektor (z.B. NDIR-Detektor) überführt und quantifiziert.

Material und Methoden

Die Bestimmung des Parameters TIC wurde mittels eines multi EA 4000 Elementaranalysators durchgeführt. Dieser war mit einem automatischen TIC-Feststoffmodul und einem FPG 48 Autosampler ausgestattet. Für die TIC-Bestimmung wurde ein Probenaliquot in ein Keramikschißchen eingewogen und im Reaktor des TIC-Moduls automatisch mit 40 %iger H₃PO₄ angesäuert. Das aus dem Karbonat freigesetzte CO₂ wurde als TIC gemessen. Das entstehende CO₂ der zersetzten Karbonate wurde über Filter, Trockenmittel und eine Halogenfalle zum NDIR-Detektor (non dispersive infrared) geführt. Der CO₂-Gehalt im Messgas wurde als TIC bestimmt. Die Steuerung und Auswertung erfolgte mittels der geräteeigenen multiWinSoftware.

Proben und Reagenzien

- 7 Zement- und Zementsteinproben, karbonatisiert und nicht karbonatisiert
- Calciumcarbonat zur Kalibrierung
- 40 %ige H₃PO₄ zur Ansäuerung der Proben
- Kontrollmischung A (TIC = 5 % w/w) nach DIN EN 15936: 44,13 g Na₂CO₃ + 18,83 g Na₄-EDTA x 4 H₂O + 37,04 g Al₂O₃

Probenvorbereitung

Alle 7 Proben waren feine, graue Pulver und wurden direkt in Keramikschißchen eingewogen. Eine Probenvorbereitung war nicht nötig.

Methodeneinstellungen

Es wurde eine Methode zur automatischen Bestimmung des TIC gewählt. Die Prozessparameter sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Flusseinstellungen am Ofenmodul wurden folgendermaßen gesetzt: 1,5 l/min (Ar/O₂) und 2,5 l/min (O₂) mit einem Saugfluss von 1,7 l/min.

Tabelle 1: Prozessparameter für die automatische Bestimmung von TIC in Feststoffproben

Process parameters	
FPG – Programm	TOC_IC/OC_inorganic
Säuremenge (TIC automatic)	800 µl
Ofentemperatur	1.200 °C

Tabelle 2: Detektionsparameter NDIR

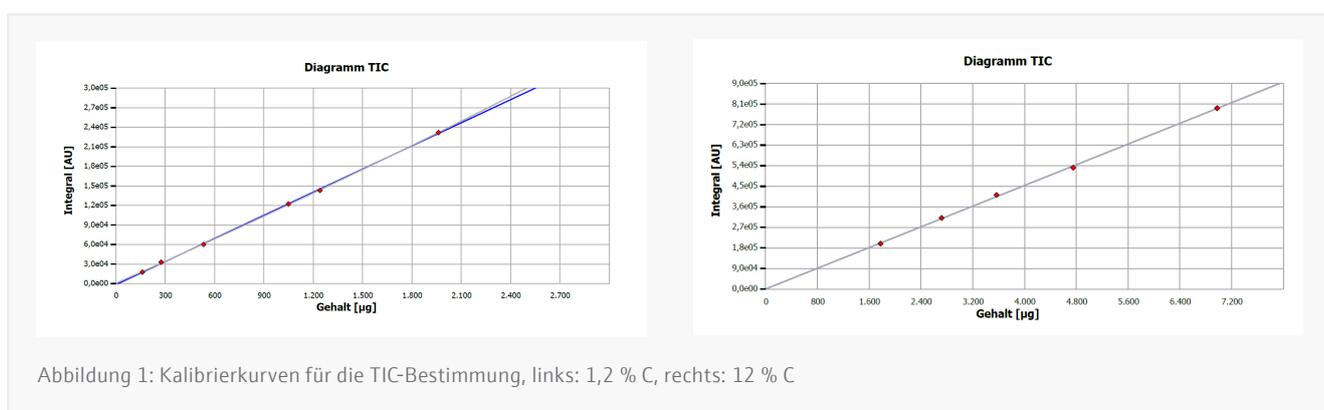
Detektionsparameter	
Max. Integrationszeit	300 s
Start	0,12 ppm
Basisannäherung	3 ppm
Block	3

Kalibrierung

Für diese Messungen wurde CaCO₃ (12 % C) als Kalibriermaterial eingesetzt. Um effektiver auch kleine Bereiche kalibrieren zu können, wurde dieses auch in verdünnter Form eingesetzt. Dazu wurde es 1 zu 10 mit Al₂O₃ in einer Kugelmühle vermischt, um einen 1,2 %igen C-Standard zu erhalten. Die Kalibrierung wurde mit unabhängigen Standards und anderen Referenzmaterialien geprüft. Die Kalibrierkurven sind in Abbildung 1 dargestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 3: Kalibrierdaten der TIC-Bestimmung

Parameter	Standard	C-Gehalt (%)	Einwaagen (mg)	Kalibrierter Bereich (µg C absolut)
TIC	CaCO ₃ in Al ₂ O ₃	1,2	16–163	190–1.960
TIC	CaCO ₃	12	12–51	1.500–6.000



Ergebnisse und Diskussion

Alle Proben wurden dreifach vermessen, Referenzmaterialien und Standards als Doppelbestimmung. Da zertifizierte TIC-Standards nur selten verfügbar sind, wurde auf eigenproduzierte Materialien wie verdünntes CaCO₃ und die Kontrollmischung A zurückgegriffen. Beispielhafte Messkurven der TIC-Messung sind in Abbildung 2-8 dargestellt.

Tabelle 4: Ergebnisse der TIC-Bestimmung mit Angabe des freigesetzten CO₂

Probe	Einwaage (mg)	TIC ± SD (% w/w)	Äquivalent zu CO ₂ (% w/w)
1 Zementstein, nass karbonatisiert	45–53	7,68 ± 0,058	28,2
2 Zementstein, nass karbonatisiert	44–54	7,30 ± 0,075	26,8
3 Zementstein, trocken karbonatisiert	43–53	6,08 ± 0,029	22,3
4 Zementstein, trocken karbonatisiert	47–53	7,03 ± 0,014	25,8
5 Zement, CEM I	46–56	0,42 ± 0,021	1,5
6 Zementstein, nicht karbonatisiert	50–54	0,89 ± 0,007	3,3
7 Zement, CEM I	48–59	0,57 ± 0,024	2,1
Verd. CaCO ₃ (TIC = 1,2 %)	49–70	1,22 ± 0,025	4,5
Kontrollmischung A (TIC = 5,0 %)	47–53	5,06 ± 0,002	18,6

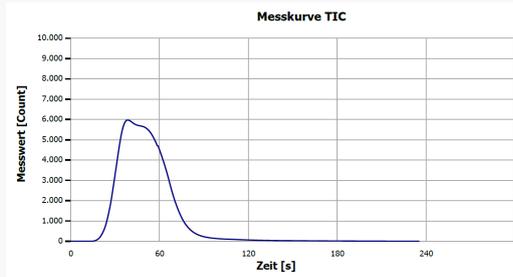


Abbildung 2: Messkurve für die TIC-Bestimmung von 1 Zementstein, nass karbonatisiert

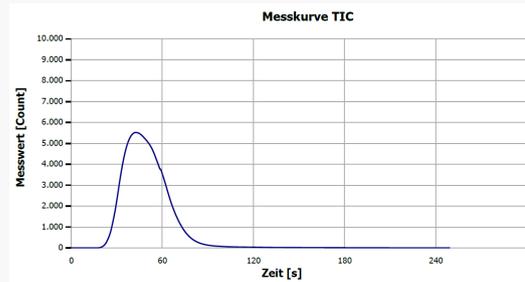


Abbildung 3: Messkurve für die TIC-Bestimmung von 2 Zementstein, nass karbonatisiert

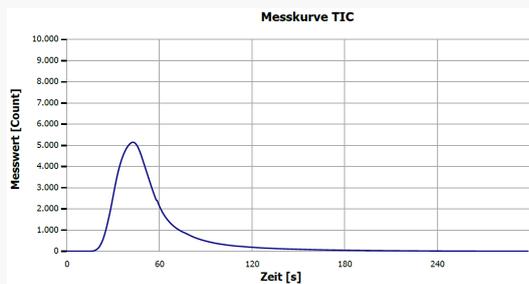


Abbildung 4: Messkurve für die TIC-Bestimmung von 3 Zementstein, trocken karbonatisiert

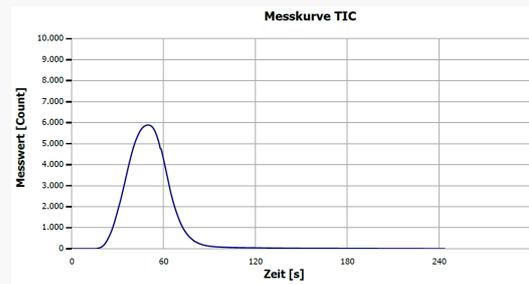


Abbildung 5: Messkurve für die TIC-Bestimmung von 4 Zementstein, trocken karbonatisiert

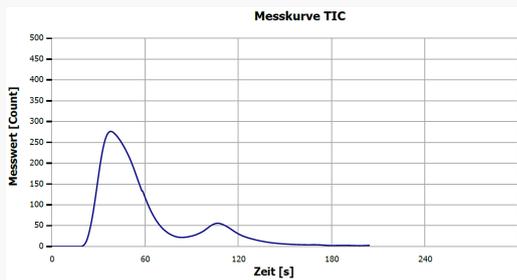


Abbildung 6: Messkurve für die TIC-Bestimmung von 5 Zement, CEM I

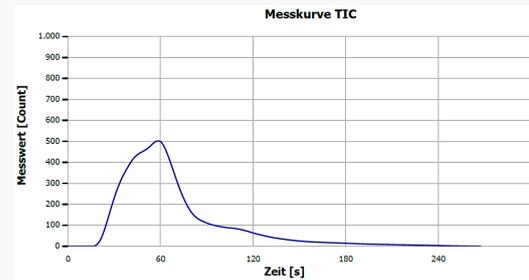


Abbildung 7: Messkurve für die TIC-Bestimmung von 6 Zementstein, nicht karbonatisiert

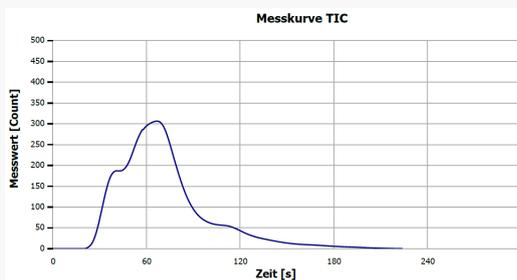


Abbildung 8: Messkurve für die TIC-Bestimmung von 7 Zement, CEM I

Zusammenfassung

Der multi EA 4000 C ist für die automatische Bestimmung des TIC in Zementproben hervorragend geeignet. Die automatische Ansäuerung dieser Matrix funktioniert sehr gut und es werden reproduzierbare Ergebnisse mit nur geringen Standardabweichungen erzielt. Die kurzen Messzeiten von unter 5 Minuten und die 48 Positionen des automatischen Probengebers FPG 48 ermöglichen einen hohen Durchsatz, verbunden mit dem Komfort eines vollautomatischen Prozesses. Die komplette Systemkonfiguration ist in Tabelle 4 zusammengefasst. Weitere methodische Ansätze zur Quantifizierung des Karbonatisierungsprozesses in Zement und Zementsteinen sind, z. B. Differenz-Thermoanalyse (DTA), thermogravimetrische Analyse (TG) oder auch die Röntgendiffraktometrie. Der Aufwand der Probenvorbereitung, die Analysenzeit und das Risiko möglicher Interferenzen sind bei diesen Techniken jedoch viel höher. In der DTA benötigt man z. B. einen langsamen Temperaturgradienten mit einer Aufheizrate von 10 K/min bis zu einer Temperatur von 1.000 °C, was ca. 90 Minuten in Anspruch nimmt. Neben der Freisetzung von CO₂ wird hierbei auch Kristallwasser abgegeben, das ebenfalls zum Massenverlust beiträgt und dadurch die Auswertung erschwert. Betrachtet man diese Alternativen, erweist sich die Bestimmung des TIC mittels automatisierter Ansäuerung am multi EA 4000 C als die am besten geeignete Methode



Abbildung 9: C mit TIC Feststoffmodul „automatic“ und FPG 48

für CO₂-spezifische Messungen und damit als bevorzugte Methode zur Bestimmung des Karbonisierungsgrads in Zement und Zementprodukten. Ein weiterer Vorteil der verwendeten Gerätekonfiguration ist die Möglichkeit, den Parameter Gesamtkohlenstoff (TC, total carbon) und den gesamten organischen Kohlenstoff (TOC, total organic carbon) mit der direkten oder Differenzmethode bestimmen zu können. Der multi EA 4000 C kann darüber hinaus für die automatische Bestimmung von organisch gebundenem Chlor sowie von elementarem Kohlenstoff und Gesamtschwefel aufgerüstet werden.

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 5: Gerätekonfiguration

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
multi EA 4000 C	450-126.564	Elementaranalysator für die Kohlenstoff-Bestimmung
FPG 48 Feststoffprobengeber	450-126.574	Zur automatischen Probenzufuhr von Feststoffen oder pastösen Proben (48 Positionen)
TIC-Feststoffmodul „automatic“	450-126.576	Modul zur automatischen Bestimmung des TIC

Referenzen

[1] AppNote_SP_0031_de_multiNC

[2] DIN EN 15936:2022, Boden, Abfall, behandelter Bioabfall und Schlamm – Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) mittels trockener Verbrennung

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.

Markenrechtlicher Hinweis: Die in der Applikationsschrift genannten Markennamen von Drittprodukten sind in der Regel eingetragene Marken der jeweiligen Unternehmen.

Unternehmenshauptsitz

Analytik Jena GmbH+Co. KG
 Konrad-Zuse-Straße 1
 07745 Jena · Deutschland

Tel. +49 3641 77 70
 Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com
 www.analytik-jena.com

Version 1.0 · Autor: BB
 de · 07/2023

© Analytik Jena GmbH+Co. KG | Bilder ©: AdobeStock/Branko Ostojic