

Freisetzung flüchtiger Substanzen aus zementgebundenen Bauprodukten

Release of volatile substances of cement-bound building products

Übersicht

In der Öffentlichkeit und unter Fachleuten wird die Schadstoffbelastung im Wohnbereich im Hinblick auf eine gesundheitliche Beeinträchtigung zunehmend diskutiert. Dies geschieht u.a. auch deshalb, weil aus Energiespargründen immer dichtere Gebäudehüllen mit geringerem Luftwechsel erstellt werden. Durch den mangelnden Luftaustausch können sich anfallende Schadstoffe in Innenräumen anreichern. Um die Erkenntnisse über die Abgabe flüchtiger, eventuell schädlicher Stoffe bei der Herstellung zementgebundener Baustoffe oder aus erhärteten Produkten zu erweitern, wurde im Forschungsinstitut der Zementindustrie das Forschungsvorhaben „Gasemissionen aus zementgebundenen Baustoffen“ durchgeführt. Der Schwerpunkt der Arbeiten lag bei der Untersuchung von Freisetzungen organischer Substanzen aus Betonzusatzmitteln. Daneben wurde in gezielten Versuchen der möglichen Freisetzung von Mahlhilfsmitteln aus Zementen und von Ammoniak aus Flugaschen nachgegangen. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, daß flüchtige Substanzen, die über Zemente, Betonzusatzstoffe und Betonzusatzmittel in den Baustoff eingetragen werden, nur sehr geringe Emissionen verursachen. Eine Belästigung oder Gefährdung der Gesundheit der Nutzer durch zementgebundene Bauprodukte ist nicht zu befürchten.

Abstract

There is increasing discussion in public and among experts about the risk to health due to pollution by harmful substances in residential accommodation. This has come about because, among other things, increasingly impermeable building claddings with less ventilation are being erected to save energy. Harmful substances produced can build up in the residential accommodation as a result of the deficient air replacement. The Research Institute of the Cement Industry has carried out a research project "Gas emissions from cement-bound building materials" in order to increase the understanding of the release of volatile, possibly harmful, substances during the production of cement-bound building materials or from hardened products. The work concentrated on investigating the release of organic substances from concrete admixtures. There were also some specific investigations to examine the possible release of grinding aids from cement and of ammonia from fly ash. The results of the investigations show that volatile substances which are introduced into the building material through cements, concrete additions and concrete admixtures cause only very slight emissions. There is no danger of concrete-bound building products causing a nuisance or posing a threat to the health of the user.

1 Einleitung

Mörtel und Beton können geringe Mengen flüchtiger Substanzen enthalten, die über die Ausgangsstoffe in die Baustoffe eingebracht werden. Im Porengefüge des Zementsteins gehen diese Substanzen, soweit sie nicht in bzw. an den Hydratphasen gebunden werden, in den Gasraum über und können durch Diffusionsprozesse transportiert an die Außenluft bzw. Innenraumluft abgegeben werden. Dabei steigt die Freisetzungsrate mit zunehmendem Dampfdruck der flüchtigen Stoffe und zunehmender Temperatur, während sie mit zunehmender Dichtigkeit der Zementsteinmatrix und zunehmendem Feuchtegehalt abnimmt [1].

Bauteile aus rein anorganischen, traditionell eingesetzten und bewährten Baustoffen, wie Mörtel, Putz, Beton, Stahl und Glas, zeigen nach dem Einbau in der Regel keine oder nur eine unbedeutende Freisetzung von Schadstoffen, so daß Gesundheitsbelastungen ausgeschlossen werden können [2, 3]. Im Zuge betontechnologischer Weiterentwicklungen kommen neben Zement, Wasser und Zuschlag zunehmend auch Zusatzstoffe und Zusatzmittel zur Anwendung. So werden in der Bundesrepublik Deutschland nach Schätzungen derzeit 80 % bis 90 % aller Betone mit Zusatzmitteln hergestellt, wobei schwerpunktmäßig Betonverflüssiger und Fließmittel eingesetzt werden [4]. Daraus ergibt sich die Frage, ob durch anorganische und besonders durch organische Zusatzstoffe und Zusatzmittel Substanzen in den Mörtel oder Beton eingebracht werden, die zu unerwünschten gasförmigen Emissionen führen können.

2 Stand der Erkenntnisse

2.1 Einfluß von Mahlhilfen zur Mahlung von Portlandzementklinker

Aus den Zementrohstoffen Kalkstein und Ton bzw. ihrem natürlichen Gemisch, dem Kalksteinmergel, wird im Drehrohfen, gegebenenfalls unter Zusatz von Korrekturstoffen, der Portland-

1 Introduction

Mortar and concrete may contain small amounts of volatile substances which are introduced into the building products via the raw materials. These substances pass in the pore structure of the hardened cement paste into the atmosphere and may be transported through the material by diffusion processes and released to the outdoor or indoor air, unless they are captured in or on the hydrate phases. The rate of release rises as the vapour pressure of the volatile substances and the temperature increases, whereas it falls with increasing density of the hardened cement paste matrix and rising moisture content [1].

Components made of traditional, proven building products which are purely inorganic in nature, such as mortar, stucco, concrete, steel and glass, generally release insignificant amounts of harmful substances or none at all after installation; hence any harmful effects on health can be ruled out [2, 3]. In the wake of developments in concrete technology, cement, water and aggregate are increasingly being joined by additions and admixtures as constituents of concrete. In Germany, for instance, it is estimated that 80 to 90 % of all concretes are produced with admixtures, chief among these being concrete plasticizers and superplasticizers [4]. This raises the question of whether the use of inorganic and especially organic additions and admixtures is leading to the introduction into the mortar or concrete of substances capable of causing undesirable gaseous emissions.

2 Present state of knowledge

2.1 Influence of grinding aids for grinding of Portland cement clinker

The cement raw materials limestone and clay, or their naturally occurring mixture calcareous marl, are burnt in a rotary kiln, if necessary with added correcting materials, to produce Portland cement clinker. The kiln feed is heated in 30 to 60 minutes, depending on the type of kiln, to sintering temperatures of approx. 1 450 °C, with

zementklinker gebrannt. Je nach Ofenbauart wird das Brenngut in 30 bis 60 Minuten auf Sintertemperaturen von ca. 1450 °C erhitzt. Dabei betragen die Gastemperaturen im Drehrohrföfen bis zu 2000 °C. Aufgrund dieser hohen Temperaturen sowie der aus Gründen der Produktqualität herrschenden oxidierenden Ofenatmosphäre sind organische Verbindungen im Portlandzementklinker praktisch nicht nachweisbar.

Zur Herstellung von Zement wird der Portlandzementklinker fein gemahlen und zur Erstarrungsregelung mit Gips und/oder Anhydrit versetzt. Zur Verbesserung der Energieausnutzung bei der Mahlung sehr feiner Zemente werden häufig Mahlhilfen in Konzentrationen von weniger als 0,1 Gew.-% zugesetzt. Die wichtigsten Mahlhilfen zur Zementmahlung sind Glycole und Triethanolamin. Durch den Einsatz dieser Stoffe läßt sich die Leistung technischer Mühlen um bis zu 40 % steigern [5].

Untersuchungen über das Verhalten der Mahlhilfen Propylenglycol und Triethanolamin in Zementmühlen haben gezeigt, daß diese Mahlhilfen, die in Mengen von 0,10 kg bis 0,52 kg je t Zement während der Versuche aufgegeben wurden, beim Mahlen zunächst chemisorptiv am Portlandzementklinker gebunden werden. Schon nach kurzer Zeit geht die chemisorptive Bindung in eine chemische Bindung über. Von den aufgegebenen Mengen an Mahlhilfen wurden 87 % bis 98 % am Klinkerkorn gebunden. Der nicht gebundene Anteil von rd. 2 % bis 13 % wurde bereits beim Mahlvorgang gasförmig emittiert [6].

Trägergasextraktionen, bei denen die Zemente auf eine Temperatur von rd. 250 °C erhitzt wurden, haben qualitativ gezeigt, daß unter diesen Bedingungen nur das aus dem Triethanolamin gebildete Monoethanolamin teilweise verdampfbar ist [7].

2.2 Flugaschen als Zementbestandteile oder als Betonzusatzstoffe

Steinkohlenflugaschen aus Kraftwerken sowohl mit Schmelzkammer- als auch mit Trockenfeuerung werden seit Jahrzehnten als Betonzusatzstoff nach DIN 1045 eingesetzt. Zur Reduzierung des NO_x-Gehaltes im Rauchgas wird häufig das SCR-(Selektive Catalytische Reduktion-)Verfahren angewendet. Bei diesem Verfahren wird Ammoniak in das Rauchgas eingedüst und der Rauchgasstrom über Katalysatoren geleitet. Dabei werden die Stickstoffoxide selektiv zu Stickstoff und Wasserdampf reduziert. Der nicht abgebaute Ammoniakrest im Rauchgas hinter der Katalysatoranlage (Ammoniak schlupf) verbindet sich mit gasförmiger Schwefelsäure zu Ammoniumhydrogensulfat und kondensiert in Form von Salzen. Nach [8] haftet der überwiegende Anteil von rd. 80 % der Ammoniumsalze an den Flugaschen und wird zusammen mit diesen im Elektrofilter abgeschieden.

In wässrigen, alkalischen Medien, wie sie zum Beispiel im Frischbeton gegeben sind, wird Ammoniak aus seinen Salzen verdrängt und kann gasförmig freigesetzt werden. Untersuchungen an Estrichen, die in einen fensterlosen Raum gepumpt und bei denen unterschiedlich ammoniumsalzbelastete Flugaschen verwendet wurden, haben ergeben, daß selbst bei Konzentrationen von 314 mg Ammoniumsalz je kg Flugasche und Flugaschegehalten von 123 kg je m³ Frischestrich, die Ammoniakkonzentration in der Raumluft höchstens den niedrigen Geruchsschwellenwert von 3,8 mg/m³ erreicht, bei einem MAK-Wert von 31 mg/m³ [9]. Bereits nach einem Tag war keine Ammoniakfreisetzung mehr feststellbar. Untersuchungen mit einer Flugasche, der bis zu 256 mg festes Ammoniumhydrogensulfat je kg zugemischt wurden, bestätigten diese Ergebnisse. Zur Bewertung dieser Untersuchungsergebnisse wird in [9] festgestellt, daß bei ordnungsgemäß funktionierenden Kraftwerksanlagen keine Ammoniumsalzbelastungen in der Größenordnung von 200 mg je kg Flugasche auftreten.

2.3 Betonzusatzmittel

Betonzusatzmittel sind organische oder auch anorganische Zusätze zu Beton, die durch chemische und/oder physikalische Wirkungen die Eigenschaften von Beton beeinflussen. Zum Beispiel können beim Frischbeton die Verarbeitbarkeit und das Abbindeverhalten mit Zusatzmitteln gesteuert werden, aber auch Festbetoneigenschaften wie Festigkeit, Dichtheit, Dauerhaftigkeit und Frost-/

gas temperatures of up to 2000 °C in the rotary kiln. On account of these high temperatures and the oxidizing kiln atmosphere which prevails for reasons of product quality, organic compounds are in practice undetectable in the Portland cement clinker.

To make cement, the Portland cement clinker is finely ground and mixed with gypsum and/or anhydrite to regulate setting. Grinding aids are often added in concentrations of less than 0.1 wt.% to improve the utilization of energy when grinding very fine cements. The most important cement grinding aids are glycols and triethanolamine. The use of these substances enables the performance of industrial mills to be boosted by up to 40 % [5].

Investigations of the behaviour of the grinding aids propylene glycol and triethanolamine in cement mills have shown that these grinding aids, which were added in amounts of 0.10 to 0.52 kg per tonne of cement during the tests, are initially bound by chemisorption to the Portland cement clinker during grinding. The chemisorptive bond is very quickly transformed into a chemical bond. 87 to 98 % of the grinding aid added was bound to the clinker particles. The unbound portion of approx. 2 to 13 % was emitted in gaseous form during the grinding operation itself [6].

Carrier gas extractions, in which the cements were heated to a temperature of approx. 250 °C, have shown in qualitative terms that, under these conditions, only the monoethanolamine which forms from the triethanolamine may be volatilized to a certain extent.

2.2 Use of fly ash as cement constituents or concrete additions

Hard-coal fly ash from power stations – both those equipped with slag tap furnaces and those employing dry bottom furnaces – has for decades been used as a concrete addition in conformity with DIN 1045. Reduction of the NO_x content of the flue gas is often accomplished by means of the SCR (Selective Catalytic Reduction) process, in which ammonia is sprayed into the flue gas and the flue gas stream is passed over catalyst beds. The nitrogen oxides are selectively reduced to nitrogen and water vapour. The non-decomposed residual ammonia in the flue gas downstream of the catalytic unit (ammonia slip) combines with gaseous sulphuric acid to form ammonium hydrogen sulphate and condenses in the form of salts. According to [8], the greater part (approx. 80 %) of the ammonium salts adheres to the fly ash and is collected with it in the electrostatic precipitator.

In aqueous, alkaline media such as are present in, for instance, green concrete, ammonia is displaced from its salts and can be released in gaseous form. Tests on screeds which were pumped into a windowless room and in which fly ash contaminated with different amounts of ammonium salts were used have revealed that even at concentrations of 314 mg ammonium salt per kg fly ash and fly ash contents of 123 kg per m³ of freshly mixed screed, the concentration of ammonia in the indoor air at most reaches the low odour threshold value of 3.8 mg/m³, whereas the maximum allowable workplace concentration ("MAK" value) is 31 mg/m³ [9]. No further release of ammonia could be detected after only one day. Tests with a fly ash to which up to 256 mg of solid ammonium hydrogen sulphate per kg was added confirmed these results. As an indication of the significance of these test results, it is stated in [9] that levels of ammonium salt contamination of the order of 200 mg per kg of fly ash do not occur in properly functioning power stations.

2.3 Concrete admixtures

Concrete admixtures are organic or inorganic additions to concrete which influence the properties of concrete by chemical and/or physical effects. For example, in the case of green concrete the workability and setting behaviour can be controlled with admixtures; however, qualities of hardened concrete such as strength, impermeability, durability and resistance to freeze-thaw attack with de-icing salt can also be positively influenced by means of admixtures. In terms of quantity, concrete admixtures play only a minor role in the multi-component system "concrete". The German approval regulations limit the maximum allowable quantity of admixture to 50 ml or 50 g per kg cement [10].

As far as is currently known, most of the active agents of the concrete admixtures used as plasticizers, superplasticizers, retarders,

Taustoffbeständigkeit können mit Zusatzmitteln positiv beeinflusst werden. Mengenmäßig spielen Betonzusatzmittel im Mehrstoffsystem Beton nur eine untergeordnete Rolle. Die deutschen Zulassungsrichtlinien beschränken den Höchstwert der zulässigen Zusatzmenge auf 50 ml oder 50 g je kg Zement [10].

Nach dem heutigen Stand des Wissens werden die meisten Wirkstoffe der als Betonverflüssiger (BV), Fließmittel (FM), Verzögerer (VZ), Beschleuniger (BE), Luftporenbildner (LP), Dichtungsmittel (DM), Einpreßhilfen (EH) und Stabilisierer (ST) eingesetzten Betonzusatzmittel fest und dauerhaft in die Zementsteinmatrix eingebunden [4, 11]. Da es sich bei den Wirkstoffen von Betonzusatzmitteln in der Regel um schwerflüchtige Substanzen handelt, sind Ausgasungen dieser Stoffe aus Betonen in meßbaren Konzentrationen kaum zu erwarten. Organische Wirkstoffe von Betonzusatzmitteln können jedoch von Mikroorganismen angegriffen und abgebaut werden, weshalb Zusatzmittel aus Gründen der Haltbarkeit häufig mit mehr oder weniger flüchtigen Konservierungsmitteln stabilisiert werden. Einige Wirkstoffe, wie z.B. Melaminsulfonate oder Naphthalinsulfonate, enthalten produktionsbedingt geringe Mengen an Formaldehyd. Als Konservierungsmittel dienen nach [11] im wesentlichen

- Formaldehyd und Formaldehyd abspaltende Verbindungen,
- phenolische Verbindungen und
- Isothiazolinone.

Marktmäßig stehen in Deutschland Formaldehyd und Formaldehyd abspaltende Verbindungen im Vordergrund. Alle Konservierungsmittel werden den Zusatzmitteln nur in geringen Konzentrationen von 0,02 bis 0,5 Gew.-% des zu konservierenden Produkts zugesetzt. Wegen der geringen Zugabemengen von Betonzusatzmitteln zum Beton von weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Zementgewicht, gelangen deshalb nur äußerst geringe Mengen von Konservierungsmitteln in den Beton bzw. Mörtel, z.B. max. 0,0035 Gew.-%, bezogen auf einen Beton mit 320 kg/m³ Zement.

Trotz dieser sehr geringen Konzentrationen, in der die Konservierungsmittel über die Betonzusatzmittel in den Beton gelangen, kann unter der Annahme, daß sie vollständig an die Innenraumluft abgegeben werden, rechnerisch eine Überschreitung der zulässigen Innenraumkonzentration erfolgen. Dies auch deshalb, weil die vom Bundesgesundheitsamt (BGA) empfohlenen zulässigen Innenraumkonzentrationen für Formaldehyd mit 0,1 ppm \approx 0,12 mg je m³ äußerst gering festgelegt worden sind [12].

Einen wesentlichen Einfluß auf die sich einstellenden Innenraumkonzentrationen übt der zeitliche Verlauf der Ausgasung von Konservierungsmitteln aus. Dabei sind mehrere Fälle zu unterscheiden. Wird das Konservierungsmittel sehr schnell abgegeben, erfolgt eine weitgehende Freisetzung bereits bei der Verarbeitung. Diese ist anhand des zulässigen MAK-Wertes zu bewerten. Für den späteren Benutzer eines Wohngebäudes hat die Freisetzung dann keine Auswirkungen mehr. Wird andererseits das Konservierungsmittel nur sehr langsam aus dem Baustoff abgegeben, ist bei den eingesetzten geringen Mengen der zuvor beschriebenen Konservierungsmittel davon auszugehen, daß eine Arbeitsplatzgefährdung während der Verarbeitung nicht und eine Gefährdung während der Nutzung, z.B. in einem Wohngebäude, kaum gegeben ist.

Ob bei mäßig schneller Freisetzung der Konservierungsmittel Emissionen möglich sind, die zu Überschreitungen der vom BGA empfohlenen Innenraumkonzentrationen über längere Zeiträume führen, bedarf weiterer Untersuchungen. Aus den bislang vorliegenden, jedoch nicht sehr umfangreichen Untersuchungen an erhärteten Festbetonen können keine Hinweise auf eine Gefährdung für den Benutzer eines Wohngebäudes abgeleitet werden.

An 50 Tage alten Betonplatten (50 x 50 x 6 cm³), die mit 340 kg/m³ Zement, einem Wasserzementwert von 0,46 und 32 ml je kg Zement einer 20%igen Melaminsulfonatlösung – das entspricht etwa 0,64 % Feststoff, bezogen auf den Zement – hergestellt wurden, wurde das Formaldehydpotential ermittelt [13]. Die Prüfungen wurden in einer 1-m³-Kammer bei einer wirksamen Oberfläche der Betonplatten von 1 m² durchgeführt. Die Temperatur bei der Prüfung betrug 23 °C \pm 1 °C, die relative Luftfeuchte 45 % \pm 5 %. Die Luftwechselzahl wurde auf einen Luftwechsel je

accelerators, air-entraining agents, water-proofing agents, grouting aids and stabilizers are permanently fixed in the hardened cement paste matrix [4, 11]. As the active agents of concrete admixtures are, in general, substances with low volatility, emission of these substances from concrete in measurable concentrations is unlikely. However, organic active agents of admixtures can be attacked and broken down by micro-organisms; therefore admixtures are often stabilized with more or less volatile preservatives to prolong their storage life. Some active agents, such as melamine sulphonates or naphthalene sulphonates, contain small amounts of formaldehyde due to the production process. According to [11], the preservatives used are essentially

- formaldehyde and compounds which release formaldehyde
- phenolic compounds
- isothiazolinone.

In Germany, formaldehyde and formaldehyde-releasing compounds are the market leaders. All the preservatives are only added to the admixtures in low concentrations of 0.02 to 0.5 wt.% of the product to be preserved. Because of the small amounts of concrete admixtures that are added to the concrete – less than 5 wt.% in relation to the weight of cement – only extremely small amounts of preservative enter the concrete or the mortar, e.g. max. 0.0035 wt.% in terms of a concrete made with 320 kg/m³ cement.

In spite of these very low concentrations in which the preservatives enter the concrete via the concrete admixtures, it is theoretically possible for the permitted indoor concentrations to be exceeded – assuming that the preservatives are released to the indoor air in their entirety. This is because the permitted indoor concentrations recommended by the Federal Health Office (BGA) for formaldehyde have been set at the extremely low level of 0.1 ppm \approx 0.12 mg per m³ [12].

A significant influence on the resulting indoor concentrations is exercised by the length of time over which the preservatives outgas. If the preservative is emitted very quickly, most of it is already released during working. This can be judged with reference to the allowable "MAK" value. The release then has no further consequences for the subsequent user of a residential building. If, on the other hand, the preservative is only released from the building product very slowly, it can be assumed that, given the small quantities of the previously described preservatives that are used, there is no workplace hazard during working and scarcely any hazard during use, e.g. in a residential building.

The question of whether it is possible for moderately rapid release of the preservatives to result in emissions which lead to the indoor concentrations recommended by the BGA being exceeded for substantial lengths of time requires further investigation. The tests so far conducted on hardened concretes (which, however, have not been very extensive) cannot be interpreted as indicating a danger for the user of a residential building.

The formaldehyde potential was ascertained using 50-day-old concrete slabs (50 x 50 x 6 cm³) made with 340 kg/m³ cement, a water/cement ratio of 0.46 and 32 ml per kg cement of a 20 % melamine sulphonate solution – equivalent to 0.64 % solids in relation to the cement [13]. The tests were carried out in a 1 m³ chamber with an effective surface of the concrete slabs of 1 m². The temperature during the tests was 23 °C \pm 1 °C, the relative humidity 45 % \pm 5 %. The number of air changes was set at one air change per hour. These test conditions correspond to the requirements applicable to wood materials for tests in a test chamber [14].

In these tests, a formaldehyde concentration of 0.03 ppm (\approx 0.038 mg/m³ chamber volume) was measured in the test chamber after 120 hours, the pre-test level measured in the chamber being 0.01 to 0.02 ppm [14]. Hence the measured value is well below the value of 0.1 ppm permitted for wood materials under the Hazardous Substances Ordinance. Comparable tests conducted for a concrete which contained 0.4 % naphthalene sulphonate as solid in relation to the cement confirm that no danger exists as, with a detectability limit in the test chamber of 25 μ g m⁻² h⁻¹, formaldehyde could not be detected at any time during test periods of up to 36 days [15].

Stunde eingestellt. Diese Prüfbedingungen entsprechen den für Holzwerkstoffe geltenden Anforderungen bei Prüfkammeruntersuchungen [14].

Bei diesen Untersuchungen wurde in der Prüfkammer nach einer Dauer von 120 Stunden eine Formaldehydkonzentration von 0,03 ppm ($\approx 0,038 \text{ mg/m}^3$ Kammervolumen) bestimmt, bei einem Blindwert der Kammer von 0,01 ppm bis 0,02 ppm [14]. Damit liegt der Meßwert deutlich unterhalb des laut Gefahrstoffverordnung für Holzwerkstoffe zulässigen Wertes von 0,1 ppm. Vergleichbare Untersuchungen, die für einen Beton durchgeführt wurden, der, bezogen auf den Zement, 0,4 % Naphthalinsulfonat als Feststoff enthielt, bestätigten, daß keine Gefährdung besteht. Denn bei einer Nachweisgrenze von $25 \mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ der Prüfkammer konnte bei Versuchszeiten von bis zu 36 Tagen zu keinem Zeitpunkt Formaldehyd nachgewiesen werden [15].

3 Ziel und Umfang der Untersuchungen

Das Ziel der vorliegenden Untersuchungen bestand darin, den Kenntnisstand über den Gehalt flüchtiger bzw. freisetzbarer Substanzen in Zementen, Flugaschen und Betonzusatzmitteln sowie über die Abgabe dieser Stoffe bei der Herstellung bzw. Verarbeitung zementgebundener Baustoffe oder aus erhärteten Produkten deutlich zu erweitern. Dazu wurden für Zemente der TOC-Gehalt, für Flugaschen der freisetzbare Ammoniakanteil und für Betonzusatzmittel der freie Formaldehyd Gehalt systematisch ermittelt. Außerdem wurde untersucht, ob sich bei der Lagerung von Zementen oder Betonzusatzmitteln flüchtige, organische Substanzen im geschlossenen Gasraum nachweisen lassen. Anschließend wurde die zeitliche Entwicklung der Ammoniak- bzw. Formaldehydfreisetzung aus Zementleimen, die mit Flugaschen bzw. mit Betonzusatzmitteln hergestellt wurden, ermittelt. Zudem wurden mögliche chemische Reaktionen des Formaldehyds im Kontakt mit dem alkalischen Milieu des Zementleims untersucht.

4 Untersuchte Stoffe und Prüfverfahren

4.1 Zemente

Als Bindemittel wurden 25 verschiedene Zemente untersucht. Dabei erfolgte die Auswahl der Zemente derart, daß möglichst alle in der Bundesrepublik Deutschland handelsüblichen Zementarten vertreten waren. Die Untersuchungen umfaßten die Normprüfungen nach DIN 1164, ergänzt durch anorganisch chemische Analysen und die Bestimmung des TOC-Gehalts. Tafel 1 gibt einen Überblick über die verwendeten Zemente sowie über die Spannweite ihrer Zusammensetzung.

4.2 Betonzusatzstoffe

Als Betonzusatzstoffe kamen zehn Steinkohlenflugaschen zur Anwendung. Von diesen Flugaschen wurde die chemische Zusammensetzung ermittelt sowie der Gehalt an freisetzbarem Ammoniak nach drei verschiedenen Verfahren bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tafel 2 aufgelistet.

3 Aim and scope of the tests

The aim of the tests discussed here was to achieve a substantial increase in the available knowledge regarding the content of volatile (i.e. releasable) substances in cements, fly ash and concrete admixtures and the release of these substances during the manufacture and working of cement-bound building products or from hardened products. To this end, systematic determinations were made of the TOC content for cements, the releasable ammonia content for fly ash and the free formaldehyde content for concrete admixtures. It was also investigated whether volatile organic substances could be detected in the enclosed atmosphere during storage of cements or concrete admixtures. The evolution over time of the release of ammonia and formaldehyde from cement pastes made with fly ash and with concrete admixtures was then ascertained. Potential chemical reactions of the formaldehyde in contact with the alkaline environment of the cement paste were also investigated.

4 Substances tested and test methods

4.1 Cements

25 different cements were tested as binding agents. The cements were selected in such a way that all the normal commercial types of cement in Germany were represented as far as possible. The tests comprised the standardised tests in conformity with DIN 1164, supplemented by inorganic chemical analyses and measurement of the TOC content. Table 1 gives an overview of the cements used and the range of their compositions.

4.2 Concrete additions

Ten hard-coal fly ashes were used as concrete additions. The chemical compositions of these fly ashes were determined and their releasable ammonia contents were ascertained by three different methods. The results of these tests are listed in Table 2.

4.3 Concrete admixtures

40 concrete admixtures from the eight different effect categories were tested with regard to their main active agent constituents and their free formaldehyde contents were also determined. The active agents were identified by means of infrared (IR) and ultraviolet (UV) spectroscopy. Further physical properties of the admixtures, such as pH, density, solids content, etc., were also determined. However, the tests to determine the active agent constituents are not discussed in this study (see [4]). The ranges of the free formaldehyde contents determined are summarised for each effect category in Table 3.

4.4 Test methods

The chemical analyses of the cements and hard-coal fly ashes were carried out by x-ray fluorescence spectroscopy. The TOC contents of the cements were measured by means of a TOC analyser developed in the Research Institute of the Cement Industry. The releasable ammonium content of the fly ashes was determined by alkaline steam distillation [16]. In method A the fly ash was

Tafel 1: Spannweite der chemischen Zusammensetzung der Zemente sowie der TOC-Gehalt in Gew.-%

Table 1: Range of the chemical composition of the cements as well as the TOC-content in weight-%

	Zement/Cement										
	CEM I	CEM II/A-S	CEM II/B-S	CEM II/B-P	CEM II/A-V	CEM II/A-T	CEM II/B-T	CEM II/A-L	CEM III/A	CEM III/B	CEM IV/B (Traßzement)
Anzahl/Number	6	3	2	2	1	1	1	3	3	2	1
Glühverlust/ Loss of ignition	0,9 - 2,9	1,4 - 2,3	1,2; 2,5	2,9; 3,6	1,1	2,6	3,0	4,9 - 7,6	0,8 - 2,3	0,7; 1,0	4,6
CaO	63,6 - 67,3	60,1 - 63,0	58,1; 58,6	50,7; 54,3	52,3	59,5	56,9	66,7 - 68,8	52,6 - 54,8	48,3; 48,6	41,2
SiO ₂	19,7 - 22,5	21,7 - 22,9	24,3; 24,4	25,1; 31,7	26,6	21,8	23,3	19,0 - 23,2	26,6 - 28,6	28,6; 30,7	35,5
Al ₂ O ₃	3,6 - 5,5	5,2 - 6,5	6,3; 7,0	6,6; 7,7	10,9	7,0	7,7	3,7 - 4,4	7,9 - 8,8	8,9; 9,4	10,7
Fe ₂ O ₃	1,3 - 3,4	2,2 - 2,7	1,9; 2,0	3,4; 5,7	3,6	3,5	3,9	1,3 - 2,1	1,8 - 2,0	1,2; 1,9	4,3
K ₂ O	0,56 - 1,61	0,92 - 1,09	0,96; 1,08	0,72; 1,21	1,39	1,25	1,37	0,51 - 0,75	0,52 - 0,89	0,62; 0,78	2,47
Na ₂ O	0,12 - 0,20	0,20 - 0,32	0,18; 0,28	0,41; 0,69	0,28	0,18	0,19	0,08 - 0,24	0,23 - 0,34	0,28; 0,39	1,31
TOC	0,021 - 0,039	0,020 - 0,050	0,031; 0,033	0,023; 0,172	0,381	0,069	0,060	0,039 - 0,053	0,022 - 0,035	0,035; 0,035	0,042

Tafel 2: Spannweite der chemischen Zusammensetzung der Flugaschen sowie der freisetzbare Ammoniumanteil in Gew.-%
 Table 2: Range of the chemical composition of the fly ashes as well as the releasable ammonium amount in weight-%

Flugasche Nr./ Fly ash No.	Glühverlust/ Loss of ignition	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	NH ₄ ⁺ , (A)*	NH ₄ ⁺ , (B)*	NH ₄ ⁺ , (C)*
F 1	3,2	3,2	48,8	28,9	9,7	3,96	1,06	0,0088	0,0064	0,0054
F 2	2,5	4,0	47,9	25,0	14,2	2,36	1,14	0,0025	0,0002	0,0003
F 3	1,3	3,1	50,1	29,8	7,6	3,21	1,15	0,0027	0,0001	0,0001
F 4	3,9	1,9	50,6	29,8	8,6	4,31	1,14	0,0008	0,0005	0,0008
F 5	6,5	3,3	50,3	28,2	8,4	3,03	1,41	0,0017	0,0002	0,0003
F 6	2,4	5,3	48,3	27,1	11,5	2,18	0,67	0,0128	0,0129	0,0131
F 7	2,4	3,4	51,4	27,6	8,8	3,73	0,88	0,0056	0,0052	0,0045
F 8	2,9	4,7	46,3	31,6	9,0	2,81	0,76	0,0085	0,0030	0,0016
F 9	1,8	4,0	56,6	25,3	7,8	1,62	0,52	0,0083	0,0033	0,0034
F 10	1,4	1,9	49,5	27,1	11,0	4,48	0,50	0,0009	0,0001	0,0001

* Verfahren A, B bzw. C; siehe 4.4/Methods A, B resp. C; see 4.4

4.3 Betonzusatzmittel

40 Betonzusatzmittel der acht verschiedenen Wirkungsgruppen wurden bezüglich ihrer Hauptwirkstoffkomponenten untersucht sowie der Gehalt an freiem Formaldehyd bestimmt. Zur Identifizierung der Wirkstoffe wurden die Infrarot-IR-Spektroskopie und Ultraviolett-UV-Spektroskopie eingesetzt. Außerdem wurden weitere physikalische Kenngrößen der Zusatzmittel, wie pH-Wert, Dichte, Feststoffgehalt usw., ermittelt. Auf die Untersuchungen zur Ermittlung der Wirkstoffkomponenten wird jedoch in dieser Arbeit nicht eingegangen (siehe dazu [4]). In Tafel 3 sind die Spannweiten der ermittelten freien Formaldehydgehalte jeweils für eine Wirkungsgruppe zusammengefaßt.

4.4 Prüfverfahren

Die chemischen Analysen der Zemente und Steinkohlenflugaschen wurden mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie durchgeführt. Die Bestimmung der TOC-Gehalte der Zemente erfolgte mit einem im Forschungsinstitut der Zementindustrie entwickelten TOC-Analysator. Der freisetzbare Ammoniumanteil der Flugaschen wurde durch alkalische Wasserdampfdestillation ermittelt [16]. Beim Verfahren A erfolgte vor der Destillation ein Aufschluß der Flugaschen mit Flußsäure, beim Verfahren B eine Behandlung mit Salzsäure, beim Verfahren C wurde die Flugasche ohne Vorbehandlung der Destillation unterzogen. Zur Analyse der freien Formaldehydgehalte in den Betonzusatzmitteln wurde die Acetylaceton-Methode [17] eingesetzt. Flüchtige organische Substanzen im Gasraum über Zementen oder Betonzusatzmitteln wurden durch Head-Space-Gaschromatographie [18] ermittelt. Diese Methode wurde auch zum Nachweis möglicher Reaktionsprodukte des Formaldehyds angewendet.

Die zeitliche Entwicklung der Ammoniak- bzw. Formaldehydabgabe aus Zementleimen, die mit Flugaschen bzw. Betonzusatzmitteln hergestellt wurden, wurde nach der Exsikkator-Methode [19, 20] mit ständigem Gasaustausch durchgeführt. Als Trägergas diente Argon. Dabei entsprach das Verhältnis der Zementleimoberfläche zum Gasstrom den Bedingungen, die bei Prüfkammeruntersuchungen von Holzwerkstoffen (1 Luftwechsel je Stunde) einzuhalten sind [13]. Bei den Untersuchungen zur Ammoniakabgabe wurde der Trägergasstrom durch zwei Waschflaschen geleitet, die je 50 ml 0,05 n Schwefelsäure enthielten. Die Waschflaschen wurden regelmäßig gewechselt und die aufgenommenen Ammoniummengen nach der Indophenolblau-Methode [21] bestimmt. Bei den Untersuchungen zur Formaldehydabgabe wurde der Trägergasstrom durch Silicagel-Röhrchen geleitet, die mit Dinitrophenylhydrazin und Phosphorsäure belegt waren. Die Adsorberröhrchen wurden ebenfalls regelmäßig gewechselt, das gebildete Hydrizon mit Acetonitril heruntergewaschen und die aufgenommenen Formaldehydmengen mittels Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) [22] ermittelt.

digested with hydrofluoric acid prior to distillation, in method B it was treated with hydrochloric acid, and in method C the fly ash underwent distillation without prior treatment. The analysis of the free formaldehyde contents of the concrete admixtures was carried out by the acetylaceton method [17]. Volatile organic substances in the atmosphere which stemmed from cements or concrete admixtures were detected by head-space gas chromatography [18]. This method was also employed to detect possible reaction products of the formaldehyde.

The evolution over time of the release of ammonia and formaldehyde from cement pastes made with fly ash and with concrete admixtures was determined by the desiccator method [19, 20] with continuous gas exchange. Argon was used as the carrier gas. Here, the ratio of the cement paste surface to the gas stream corresponded to the conditions to be adhered to in tests of wood materials in a test chamber (1 air change per hour) [13]. In the ammonia release tests, the carrier gas stream was passed through two wash bottles each containing 50 ml 0.05 N sulphuric acid. The wash bottles were changed regularly and the amounts of ammonium absorbed were determined by the indophenol blue method [21]. In the case of the formaldehyde release tests, the carrier gas stream was passed through small silica gel tubes coated with dinitrophenylhydrazine and phosphoric acid. The adsorber tubes were likewise changed regularly; the hydrazone which had formed was washed off with acetonitrile and the amounts of formaldehyde absorbed were determined by means of high-performance liquid chromatography (HPLC) [22].

5 Test results

5.1 Cements

Table 1 shows that the cements tested generally contain only small quantities of organic carbon ranging from 0.020 to 0.069 wt.-%.

Tafel 3: Gehalt an freiem Formaldehyd der Betonzusatzmittel in % (Acetylaceton-Methode)

Table 3: Content of free formaldehyde of the concrete admixtures in % (Acetylaceton-method)

Betonzusatzmittel/Concrete admixture	Anzahl/Number	freies/free CH ₂ O
Betonverflüssiger/Plasticizers (BV)	5	0,007 - 0,025
Fließmittel/Superplasticizers (FM)	10	0,003 - 0,564
Verzögerer/Retarders (VZ)	5	n.n. - 0,036
Beschleuniger/Accelerators (BE)	4	n.n. - 0,044
Luftporenbildner/Air-entraining agents (LP)	4	n.n.
Dichtungsmittel/Water-proofing agents (DM)	3	n.n.
Einpreßhilfen/Grouting aids (EH)	5	n.n. - 0,152
Stabilisierer/Stabilizers (ST)	3	n.n.

n.n. = nicht nachweisbar/below detection limit

5 Untersuchungsergebnisse

5.1 Zemente

Aus Tafel 1 geht hervor, daß die untersuchten Zemente im allgemeinen nur geringe Mengen an organischem Kohlenstoff von 0,020 bis 0,069 Gew.-% enthalten. Lediglich ein Puzzolanzenement und der Flugaschezement zeigen deutlich höhere TOC-Gehalte von 0,172 bzw. 0,381 Gew.-%. Bei dem Puzzolanzenement ist der erhöhte TOC-Gehalt eventuell darauf zurückzuführen, daß dieser Zement anorganischen Kohlenstoff enthielt, der bei der angewandten Bestimmungsmethode als TOC-Gehalt angezeigt wird. Beim Flugaschezement hängt der erhöhte TOC-Gehalt wahrscheinlich damit zusammen, daß die eingesetzte Flugasche höhere Anteile unverbrannter Kokspartikel enthielt, die ebenfalls als TOC-Gehalt angezeigt werden.

Nimmt man als ungünstigsten Fall an, daß die ermittelten TOC-Gehalte der Zemente ausschließlich auf Mahlhilfen zurückzuführen sind, errechnen sich für die untersuchten Zemente – mit Ausnahme des Puzzolanzenements und des Flugaschezements – für den Fall, daß Triethanolamin eingesetzt wurde, Gehalte von 0,04 bis 0,14 Gew.-% und für den Fall, daß Propylenglycol eingesetzt wurde, Gehalte von 0,04 bis 0,15 Gew.-%. Aufgrund der Bindung der Mahlhilfen an den Zement [6] und der Tatsache, daß es sich bei Mahlhilfsmitteln um schwerflüchtige organische Substanzen handelt, bei denen die Siedepunkte für Triethanolamin bei 360 °C und für Propylenglycol bei 189 °C liegen, und die Dampfdrücke entsprechend niedrig sind, sind keine größeren Abgaben dieser Substanzen an die Umgebungsluft zu erwarten.

Um belastbare, experimentelle Ergebnisse über die Gehalte organischer Substanzen, die sich im geschlossenen Gasraum über Zementen einstellen, zu erhalten, wurden alle Zemente mittels Head-Space-Gaschromatographie bei einer Probentemperatur von 80 °C untersucht. Die Auswertung der Messungen zeigte, daß sich selbst mit dieser sehr nachweisstarken Analysenmethode in keinem Fall ausgegastete organische Substanzen im Gasraum über den Zementen nachweisen lassen.

Um festzustellen, ob Mahlhilfsmittel beim Anmachen des Zementleims durch das Zugabewasser aus ihrer Bindung zum Zement verdrängt und damit mobilisiert werden können, wurden von allen Zementen Leime mit Wasserzementwerten von 0,50 hergestellt und diese ebenfalls mittels Head-Space-Gaschromatographie bei einer Probentemperatur von 80 °C untersucht. Auch bei diesen Versuchen konnten in keinem Fall organische Substanzen im Gasraum nachgewiesen werden.

Insgesamt bestätigen die durchgeführten, gaschromatographischen Untersuchungen die Ergebnisse in [7] und zeigen, daß keine Gefährdungen bei der Verarbeitung von Mörtel und Beton oder bei der Nutzung von Bauwerken aus zementgebundenen Baustoffen durch die Freisetzung von Mahlhilfen oder anderen organischen Substanzen aus Zementen zu befürchten sind.

5.2 Betonzusatzstoffe

Aus den in Tafel 2 aufgelisteten freisetzbaren Ammoniakmengen geht hervor, daß diese deutlich von der eingesetzten Flugasche und dem verwendeten Aufschlußverfahren abhängen. So beträgt die Spannweite der nach dem Flußsäureverfahren (A) ermittelten freisetzbaren Ammoniakanteile 8 bis 128 mg/kg. Dabei ist davon auszugehen, daß mit diesem Aufschlußverfahren der gesamte in der Flugasche enthaltene Stickstoff erfaßt wird.

Die Verfahren B und C ergeben untereinander in etwa vergleichbare freisetzbare Ammoniakanteile, die – außer für die Flugaschen 6 und 7 – deutlich geringer sind als die Anteile, die nach dem Verfahren A ermittelt wurden. Das bedeutet, daß in den überwiegenden Fällen mehr oder weniger große Anteile an Stickstoffverbindungen in der Flugaschematrix eingebunden sind. Für eine Bewertung der Abgabe von Ammoniak aus Mörteln oder Betonen an die Raumluft hat dieser gebundene Stickstoffanteil keine Bedeutung, da er – wenn überhaupt – nur sehr langsam mit fortschreitender puzzolanischer Reaktion der Flugaschen freigesetzt werden kann. Somit erscheinen die Verfahren B und C zur Beurteilung der leicht freisetzbaren Ammoniakanteile aus Flugaschen als ausreichend praxisnah.

Die Untersuchungen zur zeitlichen Entwicklung der Ammoniakfreisetzung aus Flugaschen und Zementleimen, die unter Zu-

Only one pozzolanic cement and the fly ash cement have significantly higher TOC contents of 0.172 and 0.381 wt.% respectively. In the case of the pozzolanic cement, the higher TOC content may be due to the fact that this cement contains inorganic carbon which, with the method of determination used, registers as TOC content. In the case of the fly ash cement the higher TOC content is probably connected with the fact that the fly ash used contained a fairly high proportion of unburnt coke particles, which likewise registers as TOC content.

Assuming, as the worst-case scenario, that the measured TOC contents of the cements are solely attributable to grinding aids, then for the cements tested – with the exception of the pozzolanic cement and the fly ash cement – contents of 0.04 to 0.14 wt.% are calculated in cases where triethanolamine was used and contents of 0.04 to 0.15 wt.% in cases where propylene glycol was used. Due to the bonding of the grinding aids to the cement [6] and to the fact that these grinding aids are organic substances of low volatility with boiling points of 360 °C for triethanolamine and 189 °C for propylene glycol and correspondingly low vapour pressures, significant releases of these substances to the ambient air are unlikely to occur.

To obtain reliable experimental results for the contents of organic substances which become established in the enclosed atmosphere by way of cements, all the cements were tested by means of head-space chromatography at a sample temperature of 80 °C. The analysis of the measurements showed that even with this very powerful analytical method, volatilized organic substances stemming from the cements could not be detected at all in the atmosphere.

Pastes with water/cement ratios of 0.50 were prepared from all the cements and also tested by means of head-space gas chromatography at a sample temperature of 80 °C to determine whether grinding aids can be displaced from their bond with the cement by the water added during the mixing of the cement paste and hence be mobilised. In these tests too, no organic substances at all could be detected in the atmosphere.

In general, the gas chromatography tests confirm the results in [7] and show that there are no dangers to fear from the release of grinding aids or other organic substances from cements when placing mortar and concrete or when using buildings constructed with cement-bound building products.

5.2 Concrete additions

It is clear from the amounts of releasable ammonia listed in Table 2 that these depend to a significant extent on the fly ash and the digestion method used. Hence the range of the releasable ammonia contents determined by the hydrofluoric acid method (A) is 8 to 128 mg/kg. Here it may be assumed that this digestion method encompasses the entire nitrogen content of the fly ash.

Methods B and C between them produce approximately similar releasable ammonia contents which are markedly lower than the contents determined by method A, except for fly ashes 6 and 7. This means that in the majority of cases, greater or smaller proportions of nitrogen compounds are fixed in the fly ash matrix. This fixed nitrogen content is irrelevant for an analysis of the release of ammonia from mortars or concretes to the indoor air, as it can only be released very slowly – if at all – as the pozzolanic reaction of the fly ash progresses. Hence methods B and C appear to be adequately realistic for determining the readily releasable ammonia contents of fly ashes.

The investigations of the evolution over time of the release of ammonia from fly ash and from cement pastes made with addition of fly ash were carried out at room temperature by the desiccator method [19, 20]. A test with fly ash F6 and sodium hydroxide (alkaline medium) was carried out first to test the suitability of this method for determining the release of ammonia from fly ash. This fly ash was chosen because it has the highest ammonium content, and one which is readily releasable.

In Fig. 1, the amounts of ammonia released are plotted over the testing time as a percentage of the total content. This chart shows that a relatively rapid release of ammonia occurs at first which subsides significantly after about three days, but is still not fully complete after a total time of 14 days. In total, about 65 % of the ammonia content was released under these test conditions.

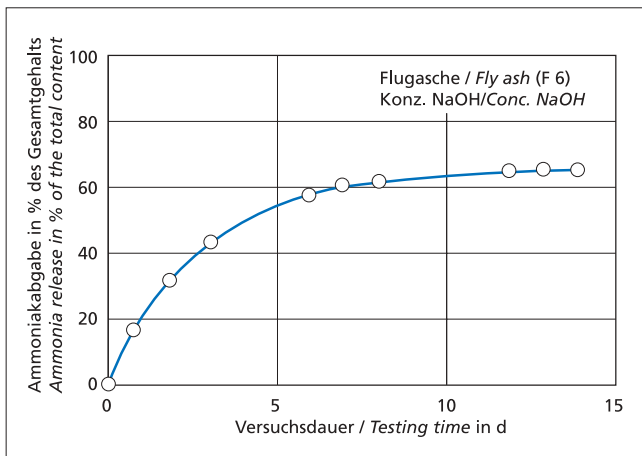


Bild 1: Ammoniakabgabe einer Flugasche/Natronlauge-Mischung
Fig. 1: Ammonia release of a fly ash/sodium hydroxide mixture

satz von Flugaschen hergestellt wurden, erfolgten bei Raumtemperatur nach der Exsikkatormethode [19, 20]. Um die Eignung dieser Methode für die Ermittlung der Ammoniakabgabe aus Flugaschen zu testen, wurde zunächst ein Versuch mit der Flugasche F 6 und Natronlauge (alkalisches Medium) durchgeführt. Diese Flugasche wurde ausgewählt, weil sie den höchsten Ammoniumgehalt aufweist, der zudem leicht freisetzbar ist.

Im Bild 1 sind die freigesetzten Ammoniakmengen in Prozent des Gesamtgehalts über der Versuchszeit aufgetragen. Aus dem Bild geht hervor, daß zunächst eine relativ schnelle Ammoniakabgabe erfolgt, die nach etwa drei Tagen deutlich abklingt, aber auch nach einer Gesamtzeit von 14 Tagen noch nicht vollständig beendet ist. Insgesamt wurden unter diesen Versuchsbedingungen etwa 65 % der Ammoniakmenge freigesetzt.

Dieses Ergebnis zeigt, daß die Exsikkatormethode anscheinend geeignet ist, die zeitliche Entwicklung der Ammoniakfreisetzung aus Flugaschen zu bestimmen. Die im Versuch nicht freigesetzten 35 % der Gesamtmenge können damit erklärt werden, daß sich vermutlich ein ausgeprägtes Gleichgewicht zwischen dem Ammoniak in der Lösung und im Gasraum einstellt, das bei geringen Lösungskonzentrationen nur zu sehr kleinen Freisetzungsraten führt.

Bezieht man die bis zu einer Zeit von drei Tagen abgegebene Ammoniakmenge zum Beispiel auf einen Beton, der 60 kg Flugasche je m^3 enthält, und betrachtet man einen 2,50 m hohen Raum, so können bei einer 20 cm dicken Betonbodenplatte innerhalb von drei Tagen maximal 670 mg Ammoniak je m^2 an die Umgebungsluft abgegeben werden. Selbst unter der ungünstigen Annahme, daß diese Menge vollständig in den 2,50 m hohen Raum gelangt und daß nur ein Luftwechsel je Stunde erfolgt, was für einen Rohbau sicherlich ein sehr geringer Wert ist, ergibt sich rechnerisch eine Ammoniakkonzentration von nur rd. $4,0 \text{ mg/m}^3$ Innenraumluft. Dieser Wert liegt etwas oberhalb des Geruchsschwellenwertes von $3,8 \text{ mg/m}^3$ und deutlich unterhalb des MAK-Wertes von 31 mg/m^3 [9]. Dieses Beispiel macht deutlich, daß die Ammoniakabgabe von Flugaschen unter normalen Verarbeitungsbedingungen allenfalls zu einer Geruchsbelästigung des Verarbeiters führen kann.

Aus der zeitlich fast asymptotisch verlaufenden Freisetzung im Bild 1 kann weiterhin gefolgert werden, daß eine Belästigung oder gar Gefährdung während der wesentlich später beginnenden Nutzungsphase des Bauwerks durch die Ammoniakabgabe von Flugaschen in Mörteln, Estrichen oder Betonen ausgeschlossen werden kann. Dies gilt auch, wenn man als Grenzwert für eine Innenraumbelastung $1/20$ des MAK-Wertes ansetzt [14].

Bei Mörteln oder Betonen ist zudem davon auszugehen, daß einerseits das mit zunehmender Erhärtung immer dichter werdende Zementsteingefüge die Ammoniakabgabe behindert, andererseits die zunehmende Austrocknung des Zementsteins diese fördert.

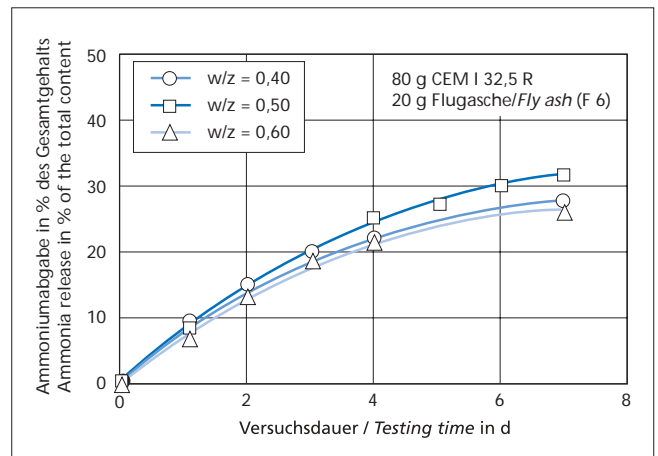


Bild 2: Ammoniakabgabe von Zement/Flugasche-Leimen mit unterschiedlichen Wasserzementwerten
Fig. 2: Ammonia release of cement/fly ash pastes with different water cement ratios

This result shows that the desiccator method is apparently suitable for determining the evolution over time of the release of ammonia from fly ash. A probable explanation of the 35 % of the total content that was not released during the test is that a marked equilibrium becomes established between the ammonia in the solution and in the atmosphere, which at low solution concentrations leads to very low rates of release.

If the amount of ammonia emitted during a period of up to three days is referred to, for example, a concrete containing 60 kg fly ash per m^3 , and considering a room with a height of 2.50 m and a 20 cm thick concrete floor slab, a maximum of 670 mg ammonia per m^3 can be emitted to the ambient air within three days. Even with the unfavourable assumption that this amount passes completely into the 2.50 m high room and only one change of air per hour takes place, which is undoubtedly a very low figure for a carcass, the result is a theoretical ammonia concentration of only approx. 4.0 mg/m^3 indoor air. This figure is slightly above the odour threshold of 3.8 mg/m^3 and well below the maximum allowable workplace concentration of 31 mg/m^3 [9]. It is clear from this example that under normal working conditions, the emission of ammonia from fly ash at most causes an odour nuisance for the person processing the product.

It can also be concluded from the almost asymptotic course of the release curve over time in Fig. 1 that a nuisance, let alone a danger, during the period of use of the building, which begins significantly later, from the release of ammonia from fly ash in mortars, screeds or concretes can be ruled out. This applies even if the limit for an indoor nuisance is set at $1/20$ of the "MAK" value [14].

With mortars or concretes, moreover, it can be assumed that on the one hand, the hardened cement paste structure, which becomes denser and denser as hardening increases, hinders the release of ammonia, but on the other hand, the increasing drying-out of the hardened cement paste promotes it. The influence of the water/cement ratio on the release of ammonia was determined in further tests to gauge the structural influence of the hardened cement paste matrix. These were performed on cement pastes with water/cement ratios of 0.40, 0.50 and 0.60. In these, 20 g of fly ash F6 and 80 g of a 32,5 R Portland cement were used in each case. The cumulative ammonia release quantities determined in % of the total ammonium content are plotted over the testing time in Figure 2.

It is clear from the figure that under the chosen test conditions, the water/cement ratio of the cement pastes apparently does not greatly influence the release of ammonia. It is significant that the amounts of ammonia released are again markedly reduced by comparison with the fly ash/sodium hydroxide test. For instance, the amounts of ammonia released from the cement/fly ash pastes over a test period of 7 days are only about 30 % of the amounts which result from the ammonia contents of the raw materials.

Um den Struktureinfluß der Zementsteinmatrix zu erfassen, wurde in weiteren Versuchen der Einfluß des Wasserzementwerts auf die Ammoniakabgabe ermittelt. Die Untersuchungen erfolgten an Zementleimen mit Wasserzementwerten von 0,40, 0,50 und 0,60. Dabei wurden jeweils 20 g der Flugasche F6 und 80 g eines Portlandzements 32,5 R eingesetzt. Im Bild 2 sind die ermittelten aufsummierten Ammoniakabgabemengen in % des Gesamtammoniumgehalts über der Versuchszeit aufgetragen.

Aus dem Bild ergibt sich, daß der Wasserzementwert der Zementleime unter den gewählten Versuchsbedingungen anscheinend keinen größeren Einfluß auf die Ammoniakabgabe ausübt. Bedeutsam ist, daß sich die freigesetzten Ammoniakmengen im Vergleich zu dem Flugasche/Natronlauge-Versuch noch einmal deutlich reduzieren. So betragen die abgegebenen Ammoniakmengen für Versuchszeiten von 7 Tagen bei den Zement/Flugasche-Leimen nur etwa 30 % der Mengen, die sich aus den Gehalten der Ausgangsstoffe ergeben.

5.3 Betonzusatzmittel

Um die Gehalte organischer Substanzen zu ermitteln, die sich im geschlossenen Gasraum über Betonzusatzmitteln einstellen, wurden alle Zusatzmittel mittels Head-Space-Gaschromatographie bei einer Proben temperatur von 80 °C untersucht. Die Auswertung der Messungen zeigt, daß fast alle Betonzusatzmittel geringe Anteile organischer Substanzen enthalten, die in den Gasraum übergehen. Eine Ausnahme bilden lediglich die untersuchten Beschleuniger. Bei den freigesetzten Substanzen handelt es sich neben Formaldehyd um Stoffe, die in der Chemischen Industrie als Lösemittel eingesetzt werden und in vielen chemischen Produkten als geringfügige Verunreinigung enthalten sind.

Bei diesen Substanzen, wie zum Beispiel Methanol, Aceton, Ethylacetat usw., kann davon ausgegangen werden, daß sie in den geringen Mengen, in denen sie in den Betonzusatzmitteln enthalten sind, keine Gefährdung darstellen. So wurde für Methanol ein maximaler Gehalt von kleiner 0,6 %, bezogen auf das Betonzusatzmittel, festgestellt. Dem stehen hohe MAK-Werte von 200 ppm für Methanol, 1000 ppm für Aceton und 400 ppm für Ethylacetat gegenüber. Auch der in geringen Mengen nachgewiesene Acetaldehyd sollte kein Problem darstellen, da er ebenfalls einen relativ hohen MAK-Wert von 50 ppm aufweist.

Anders sieht es für Formaldehyd aus. Aufgrund des äußerst niedrigen MAK-Werts von 0,5 ppm [12] können bereits sehr geringe Mengen dieses Stoffes, wie sie in den Zusatzmitteln enthalten sind (siehe Tafel 3), bei relativ schneller Freisetzung, rechnerisch zu Überschreitungen der Arbeitsplatzkonzentration führen. Deshalb war es besonders wichtig, die zeitliche Entwicklung der Formaldehydfreisetzung durch experimentelle Daten zu belegen. Die Untersuchungen zur Formaldehydfreisetzung aus Zementleimen, die mit Betonzusatzmitteln hergestellt wurden, erfolgten nach der Exsikkatormethode [19, 20].

Aus Tafel 3 geht hervor, daß die Mehrzahl der untersuchten Betonzusatzmittel nur sehr geringe oder nicht nachweisbare freie Formaldehydgehalte aufweist. Die höchsten Gehalte an freiem Formaldehyd wurden für einige Fließmittel bestimmt. Um die ungünstigsten Verhältnisse abzubilden, wurden deshalb bei den Zementleimversuchen fünf Fließmittel mit freien Formaldehydgehalten von 0,179 bis 0,564 % (Acetylaceton-Methode) eingesetzt. Die Untersuchungen erfolgten an Zementleimen mit Wasserzementwerten von 0,50. Dabei wurden 100 g des Portlandzements CEM I 32,5 R, der auch bei den Flugascheversuchen verwendet wurde, eingesetzt sowie 1 Gew.-% des jeweiligen Betonzusatzmittels, bezogen auf den Zement. Im Bild 3 sind die ermittelten aufsummierten Formaldehydabgabemengen für die fünf verwendeten Betonzusatzmittel über der Versuchszeit aufgetragen. Dabei wurde für das Zusatzmittel mit dem geringsten freien Formaldehyd Gehalt auch die geringste Freisetzungsrate und für das Zusatzmittel mit dem höchsten freien Formaldehyd Gehalt auch die höchste Freisetzungsrate beobachtet. Ein strikter Zusammenhang zwischen den freien Formaldehydgehalten und den Freisetzungsraten bestand jedoch nicht.

Für eines der Fließmittel mit einem mittleren freien Formaldehyd Gehalt wurden die Untersuchungen auch auf Zementleime mit Wasserzementwerten von 0,40 und 0,60 ausgedehnt. Die

5.3 Concrete admixtures

To determine the contents of organic substances which develop in the enclosed atmosphere by way of concrete admixtures, all the admixtures were tested by means of head space gas chromatography at a sample temperature of 80 °C. The analysis of the measurements shows that virtually all concrete admixtures contain small amounts of organic substances which pass into the atmosphere. The only exceptions are the accelerators tested. The substances released are, besides formaldehyde, substances which are used in the chemical industry as solvents and are present in many chemical products as minor impurities.

These substances, which include for example methanol, acetone, ethyl acetate, etc., can be assumed not to present any danger in the small amounts in which they are present in the concrete admixtures. For methanol, for instance a maximum content of < 0.6 % in relation to the concrete admixture was determined. This contrasts with high "MAK" values of 200 ppm for methanol, 1000 ppm for acetone and 400 ppm for ethyl acetate. The acetaldehyde which was also detected in small amounts should not be a problem either, as it also has a relatively high "MAK" value of 50 ppm.

The situation is different for formaldehyde. Because of the extremely low "MAK" value of 0.5 ppm [12], even the very small amounts of this chemical that are present in the admixtures (see Table 3) may, if released relatively quickly, theoretically cause the maximum workplace concentration to be exceeded. Therefore it was particularly important to confirm the evolution over time of the release of formaldehyde by experimental data. The investigations into formaldehyde release from cement pastes made with concrete admixtures were carried out by the desiccator method [19, 20].

Table 3 shows that the free formaldehyde contents of the majority of the concrete admixtures tested are very low or below the detection limit. The highest free formaldehyde contents were measured for some superplasticizers. Five superplasticizers with free formaldehyde contents ranging from 0.179 % to 0.564 % (acetylaceton method) were therefore used for the cement paste tests to reproduce the worst-case scenario. The tests were performed using cement pastes with a water/cement ratio of 0.50. For the tests, 100 g of the CEM I 32,5 R Portland cement, which was also used for the fly ash tests, was used with 1 wt.%, in relation to the cement, of the concrete admixture in question. The cumulative amounts of formaldehyde released that were determined for the five concrete admixtures used are plotted in Fig. 3 over the testing time. The lowest release rate was observed for the admixture with the lowest free formaldehyde content and the highest release rate was observed for the admixture with the highest free formaldehyde content. However, there was no strict correlation between the free formaldehyde contents and the release rates.

For one of the superplasticizers with a medium free formaldehyde content, the tests were extended to include cement pastes with water/cement ratios of 0.40 and 0.60. The results of these tests are summarised in Fig. 4 together with the data for a water/cement ratio of 0.50.

It is clear from Figs. 3 and 4 that the initially rapid release of formaldehyde slows considerably after one to two days and from then on only extremely small amounts are released, which after about seven days result in concentrations which are no longer detectable. The amounts of formaldehyde released total about 30 % of the free formaldehyde present in the concrete admixture (acetylaceton method). There are indications that higher water/cement ratios promote release. However, it can be concluded from the course of the curves over time that there is no risk of any danger from the release of formaldehyde from cement-bound building products made with concrete admixtures during the use of a building. Only under unfavourable conditions is it possible for the "MAK" value to be exceeded for short periods during production, e.g. in a concrete plant.

When analysing these results, it should be borne in mind that the laboratory tests deliberately involved the use of admixtures with high free formaldehyde contents. The makers of formaldehyde-containing active agents are currently making efforts to reduce the free formaldehyde content of their products as much as possible.

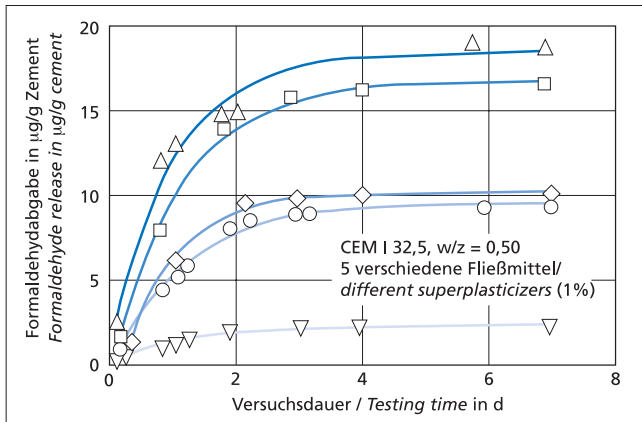


Bild 3: Formaldehydabgabe von Zementleimen mit fünf unterschiedlichen Fließmitteln (1 % Fließmittel, Wasserzementwert = 0,50)
Fig. 3: Formaldehyde release of cement pastes with five different superplasticizers (1 % superplasticizer, water cement ratio = 0,50)

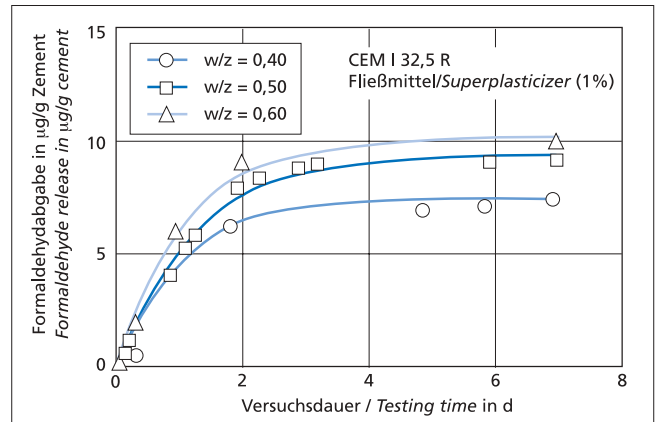


Bild 4: Formaldehydabgabe von Zementleimen mit unterschiedlichen Wasserzementwerten (1 % Fließmittel mit mittlerem freien Formaldehydgehalt)
Fig. 4: Formaldehyde release of cement pastes with different water cement ratios (1 % superplasticizer with medium free formaldehyde content)

Ergebnisse dieser Versuche sind zusammen mit den Werten für den Wasserzementwert 0,50 im Bild 4 zusammengefaßt.

Aus den Bildern 3 und 4 geht hervor, daß die zunächst schnelle Formaldehydabgabe nach ein bis zwei Tagen stark abnimmt und daß im weiteren Verlauf nur noch äußerst geringe Mengen freigesetzt werden, die nach etwa sieben Tagen zu nicht mehr nachweisbaren Konzentrationen führen. Insgesamt betragen die abgegebenen Formaldehydmengen etwa 30 % des im Betonzusatzmittel vorliegenden freien Formaldehyds (Acetylaceton-Methode). Dabei deutet sich an, daß höhere Wasserzementwerte die Abgabe begünstigen. Aus dem zeitlichen Verlauf der Kurven kann jedoch gefolgert werden, daß eine Gefährdung während der Nutzung eines Gebäudes durch die Abgabe von Formaldehyd aus zementgebundenen Baustoffen, die mit Betonzusatzmitteln hergestellt werden, nicht zu befürchten ist. Nur unter ungünstigen Bedingungen könnten sich während der Herstellung kurzfristige Überschreitungen des MAK-Werts z.B. in einem Betonwerk ergeben.

Bei der Bewertung dieser Ergebnisse ist zu berücksichtigen, daß für die Laborversuche gezielt Zusatzmittel mit hohen freien Formaldehydgehalten eingesetzt wurden. Die Bestrebungen der Hersteller formaldehydhaltiger Wirkstoffe gehen derzeit dahin, den freien Formaldehydgehalt in ihren Produkten weitest möglich zu reduzieren. So ist davon auszugehen, daß die heute produzierten Betonzusatzmittel freie Formaldehydgehalte von weniger als 0,2 % aufweisen. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß ein Luftwechsel je Stunde unter Baustellenbedingungen bzw. im Betonwerk viel zu gering ist und daß die Formaldehydabgabe z.B. aus einer 20 cm dicken Betonplatte vergleichsweise wesentlich geringer ist als aus einer etwa 2 cm hohen reinen Zementleimschicht. Im Frischbeton muß der Formaldehyd zunächst durch langsame Diffusionsprozesse in der wässrigen Phase an die Betonoberfläche gelangen. Dabei besteht die Möglichkeit, daß ein größerer Teil des hochreaktiven Formaldehyds bereits während des Diffusionsvorgangs zu unbedenklicheren Stoffen abreagiert (siehe 5.4). Bislang durchgeführte auf den Arbeitsplatz bezogene Messungen bestätigen, daß die Formaldehydkonzentration beim Betonieren deutlich unterhalb des MAK-Wertes liegt [23].

5.4 Reaktion des Formaldehyds im Kontakt mit Zementleim
 Formaldehyd zählt zu den reaktivsten organischen Chemikalien und weicht darin stark von anderen homologen Aldehyden ab. In Gegenwart von Alkalihydroxiden, aber auch beim Erwärmen mit Säuren, disproportioniert Formaldehyd entsprechend der im Bild 5 gezeigten Cannizzaro-Reaktion [24] in Methanol und Ameisensäure. Außerdem können starke Alkalien oder Calciumhydroxid Formaldehyd nach Art einer wiederholten Aldolkondensation in ein Gemisch von Zuckern, insbesondere Hexosen, umwandeln [25]. Wird methanolfreier Formaldehyd in Kontakt mit Alkalien oder Zement gebracht, so ist der Nachweis von Methanol ein In-

Hence it can be assumed that modern concrete admixtures have free formaldehyde contents less than 0.2 %. It should also be borne in mind that under site conditions or in a concrete factory, one change of air per hour is far too low and the amount of formaldehyde released from, for instance, a 20 cm thick concrete slab is in comparative terms significantly smaller than that released from an approx. 2 cm layer of cement paste. In green concrete, the formaldehyde first has to penetrate through to the surface of the concrete by means of slow diffusion in the aqueous phase. There is a possibility that a large proportion of the highly reactive formaldehyde actually reacts to form more benign substances during the diffusion process (see 5.4). Workplace-specific measurements confirm that the formaldehyde concentration during concrete pouring is well within the "MAK" limit [23].

5.4 Reaction of formaldehyde in contact with cement paste
 Formaldehyde is one of the most reactive organic chemicals; in this respect it differs greatly from other homologous aldehydes. In the presence of alkali hydroxides, but also when heated with acids, formaldehyde disproportionates according to the Cannizzaro reaction [24] shown in Fig. 5 into methanol and formic acid. In addition, strong alkalis or calcium hydroxide can transform formaldehyde into a mixture of sugars, especially hexosene, after the manner of a repeated aldol condensation [25]. If methanol-free formaldehyde is brought into contact with alkalis or cement, detection of methanol is an indicator of the Cannizzaro reaction. Since the tests carried out by head space gas chromatography have shown that many concrete admixtures, especially those with relatively high formaldehyde contents, also contain slight traces of methanol, it was first necessary to make methanol-free formaldehyde. This was done by acid hydrolysis of trioxan.

This aqueous solution of formaldehyde, with a formaldehyde content of 65 mg/ml, was diluted 1 to 10 and adjusted with potassium hydroxide to pH levels of 12, 13 and 14. These solutions were then tested by head space gas chromatography for the methanol which had formed. The amounts of methanol detected are summarized in Fig. 6 for the three pH levels. These tests were carried out at a sample temperature of 45 °C. For solutions with a pH of 14, tests were also carried out at sample temperatures of 30 °C and 60 °C. These results are displayed in Fig. 7 together with the result for 45 °C.

Figs. 6 and 7 reveal that at first no methanol is detectable. As the testing time increases, methanol is detected in all cases, with higher pH levels and higher temperatures leading to an accelerated reaction. For instance, the lowest measured value of 135 mg, which results after a testing time of approx. 24 hours at a pH of 12 and a testing temperature of 45 °C, signifies that only about 0.4 % of the formaldehyde used has reacted, whereas the highest measured

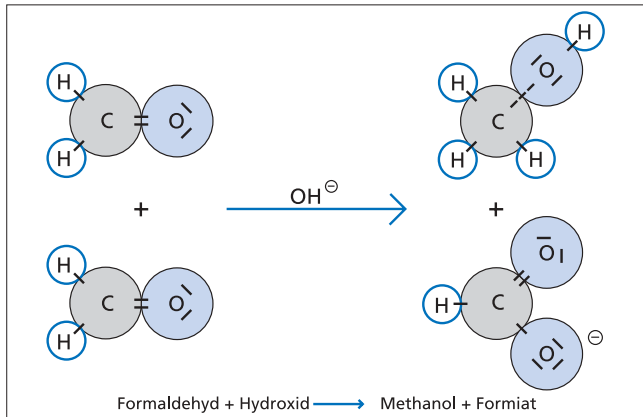


Bild 5: Cannizzaro-Reaktion des Formaldehyds
Fig. 5: Cannizzaro reaction of formaldehyde

diz für die Cannizzaro-Reaktion. Da die mittels Head-Space-Gaschromatographie durchgeführten Untersuchungen ergeben haben, daß viele Betonzusatzmittel, insbesondere solche mit höheren Formaldehydgehalten, auch geringe Spuren Methanol enthalten, mußte zunächst methanolfreier Formaldehyd hergestellt werden. Dies erfolgte durch saure Hydrolyse von Trioxan.

Diese wässrige Formaldehydlösung, mit einem Formaldehydgehalt von 65 mg/ml, wurde 1 zu 10 verdünnt, mit Kaliumhydroxid auf pH-Werte von 12, 13 und 14 eingestellt und diese Lösungen durch Head-Space-Gaschromatographie hinsichtlich des gebildeten Methanols untersucht. Im Bild 6 sind die ermittelten Methanolenmengen für die drei pH-Werte zusammengefaßt. Diese Versuche erfolgten bei Proben Temperaturen von 45 °C. Für Lösungen mit einem pH-Wert von 14 wurden zusätzlich auch Versuche bei Proben Temperaturen von 30 °C und 60 °C durchgeführt. Diese Ergebnisse sind zusammen mit dem Ergebnis für 45 °C im Bild 7 aufgeführt.

Aus den Bildern 6 und 7 geht hervor, daß zunächst kein Methanol nachzuweisen ist. Mit zunehmender Versuchszeit läßt sich dann in allen Fällen Methanol nachweisen. Dabei führen höhere pH-Werte und höhere Temperaturen zu einer beschleunigten Reaktion. So bedeutet der niedrigste Meßwert von etwa 135 mg Methanol, der sich nach rund 24 Stunden Versuchszeit bei einem pH-Wert von 12 und einer Versuchstemperatur von 45 °C ergibt, daß nur rund 0,4 % des eingesetzten Formaldehyds abreagiert sind. Während sich bei dem höchsten Meßwert (pH = 14, 60 °C) von etwa 3000 µg eine Umsetzung von rund 10 % ergibt.

Im Anschluß an diese Untersuchungen wurden Versuche zur Reaktion von Formaldehyd mit Zementleimen durchgeführt. Dazu wurden Zementleime, denen 2 % der methanolfreien Formaldehydlösung zugegeben wurden, mittels Head-Space-Gaschromatographie untersucht. Dabei wurden verschiedene Zemente eingesetzt und der Wasserzementwert der Leime variiert. Die Proben temperatur betrug 45 °C. Im Bild 8 sind die ermittelten Methanolenmengen für Zementleime aus einem Portlandzement 32,5 R mit Wasserzementwerten von 0,40, 0,50 und 0,60 über der Versuchszeit aufgetragen.

Aus Bild 8 geht hervor, daß sich bei den Zementleimversuchen ähnliche Kurvenverläufe ergeben wie bei den Versuchen mit Kaliumhydroxid. Dabei ergeben sich Umsetzungen, die zwischen etwa 2,5 % und 5 % des eingesetzten Formaldehyds liegen. Damit stimmen die Werte der Zementleimuntersuchungen recht gut mit den Meßwerten der reinen Lösungen überein. Daß bei geringeren Wasserzementwerten höhere Methanolenmengen beobachtet werden, kann damit zusammenhängen, daß niedrigere Wasserzementwerte zu höheren pH-Werten im Zementleim führen (vgl. Bild 6).

Bei der Bewertung dieser Ergebnisse muß jedoch auch berücksichtigt werden, daß versuchstechnische Einflüsse auf die Meßergebnisse nicht auszuschließen sind. Um die Methode abzusichern und zu optimieren, sind noch weitergehende Untersuchungen erforderlich. Immerhin gestattet der Nachweis von Methanol die Schlußfolgerung, daß die Cannizzaro-Reaktion des Formaldehyds

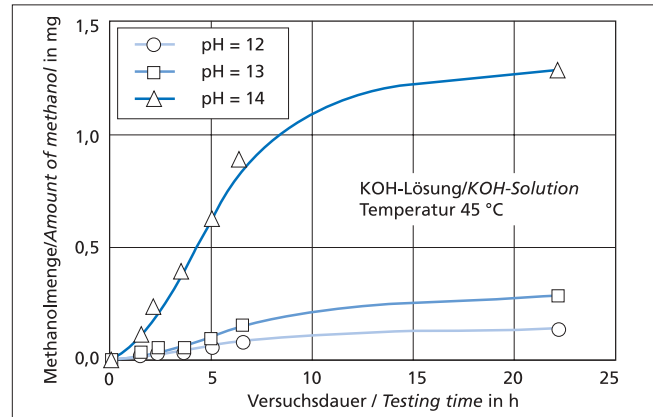


Bild 6: Methanolabgabe aus Formaldehydlösungen bei unterschiedlichen pH-Werten der Lösungen (Versuchstemperatur 45 °C)
Fig. 6: Methanol release of formaldehyde solutions at different pH-Values of the solutions (Testing temperature 45 °C)

value (pH = 14, 60 °C) of approx. 3000 µg signifies a conversion rate of around 10 %.

These investigations were followed by tests of the reaction of formaldehyde with cement paste. Cement pastes to which 2 % of the methanol-free formaldehyde solution had been added were tested by means of head space gas chromatography. Various cements were used and the water/cement ratios of the pastes were varied. The sample temperature was 45 °C. The amounts of methanol measured for cement pastes made from a 32,5 R Portland cement with water-cement ratios of 0.40, 0.50 and 0.60 over the testing time are plotted in Fig. 8.

It is clear from Fig. 8 that the curves in the cement paste tests are similar in shape to those which result from the tests with potassium hydroxide. Here, the conversion rates are between approx. 2.5 % and 5 % of the formaldehyde used. Hence the data from the cement paste tests correlate fairly well with the measured values resulting from the pure solutions. The higher quantities of methanol that are observed at lower water-cement ratios may be due to the fact that lower water/cement ratios result in higher pH levels in the cement paste.

In analysing these results, it should, however, also be borne in mind that it is possible for the measurement results to be influenced by experimental techniques. Further research is necessary in order to guarantee and optimize the method. All the same, the detection of methanol admits of the conclusion that the Cannizzaro reaction of the formaldehyde is also caused by the alkalinity of the pore solution of (hardened) cement pastes.

The question of whether the formaldehyde reacts to form other reaction products as well under the test conditions described above requires clarification by means of further basic research. It is conceivable, for instance, that it reacts to form sugar derivatives, which can also reduce the amount of formaldehyde released. This question could not be examined within the scope of this research project.

All in all, it is clear from these results that the measurement of the release of formaldehyde from cement-bound building products may be heavily dependent on the test conditions. For instance, higher temperatures and pH levels may shift the equilibrium between bound and free formaldehyde towards the free formaldehyde; at the same time, however, the formaldehyde may react faster, resulting in a lower overall rate of release.

6 Summary

6.1 The research project "Release of volatile substances from cement-bound building products" was carried out at the Research Institute of the Cement Industry. Extensive investigations were carried out first to characterize the constituents for cement-bound materials. 25 cements, 10 concrete additions (fly ashes) and 40 concrete admixtures were included, and their physical and chemical properties were examined. Particular attention was paid to

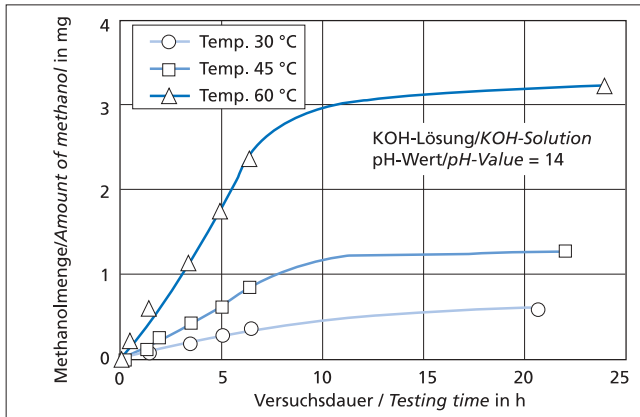


Bild 7: Methanolabgabe aus Formaldehydlösungen bei unterschiedlichen Versuchstemperaturen (pH-Wert = 14)

Fig. 7: Methanol release of formaldehyde solutions at different testing temperatures (pH-Value = 14)

auch durch die Alkalität der Porenlösung von Zementleimen bzw. Zementsteinen bewirkt wird.

Ob der Formaldehyd unter den obigen Versuchsbedingungen auch zu anderen Reaktionsprodukten reagiert, wäre durch weitergehende Grundlagenuntersuchungen zu klären. Denkbar ist, daß er zum Beispiel zu Zuckerderivaten reagiert, was die Formaldehydfreisetzung ebenfalls vermindern kann. Diese Frage konnte im Rahmen dieses Forschungsvorhabens nicht untersucht werden.

Insgesamt machen die Ergebnisse deutlich, daß die Bestimmung der Freisetzung von Formaldehyd aus zementgebundenen Baustoffen stark von den Untersuchungsbedingungen abhängig sein kann. So können höhere Temperaturen und pH-Werte das Gleichgewicht zwischen gebundenem und freiem Formaldehyd hin zum freien Formaldehyd verschieben, gleichzeitig kann der Formaldehyd jedoch auch schneller abreagieren, so daß sich insgesamt eine geringere Freisetzung ergeben kann.

6 Zusammenfassung

6.1 Im Forschungsinstitut der Zementindustrie wurde ein Forschungsvorhaben zu Fragen der Freisetzung flüchtiger Substanzen aus zementgebundenen Bauprodukten durchgeführt. Dabei wurden zunächst umfangreiche Untersuchungen zur Charakterisierung der Ausgangsstoffe für zementgebundene Werkstoffe ausgeführt. Dazu wurden 25 Zemente, 10 Betonzusatzstoffe (Flugaschen) und 40 Betonzusatzmittel bezogen und bezüglich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften untersucht. Besonderes Augenmerk wurde auf flüchtige anorganische und organische Substanzen gelegt, die in den Ausgangsstoffen enthalten sein können.

6.2 Die Untersuchung der Zemente hat ergeben, daß die schwer flüchtigen, chemisorbierten Mahlhilfsmittel einen so geringen Dampfdruck aufweisen, daß sie nicht oder nur in solchen Spuren in den Gasraum übergehen, die selbst mit der nachweisstarken Head-Space-Gaschromatographie nicht feststellbar sind. Dieses Ergebnis bestätigt ältere Untersuchungen und macht noch einmal deutlich, daß von Mahlhilfsmitteln, die bei der Zementmahlung in geringen Mengen verwendet werden, keine Belästigungen oder Gefährdungen für den Verarbeiter zementgebundener Baustoffe oder den Nutzer daraus hergestellter Bauprodukte ausgehen.

6.3 Bei den untersuchten Betonzusatzstoffen, in diesem Fall verschiedene Flugaschen, hat sich gezeigt, daß sie deutlich unterschiedliche Gesamtammoniumgehalte aufweisen können, die von etwa 8 mg/kg bis zu 130 mg/kg reichen. Außerdem wurde festgestellt, daß in vielen Fällen nur ein Teil des Gesamtgehalts an Ammonium durch alkalische Lösungen freisetzbar ist. Das bedeutet, daß ein mehr oder weniger großer Ammoniumanteil in den Flugaschen eingebunden ist.

6.4 Die Untersuchungen zur Freisetzung von Ammoniak aus Flugaschen oder Zement/Flugasche-Leimen haben gezeigt, daß selbst für die am höchsten mit Ammonium belastete Flugaschen

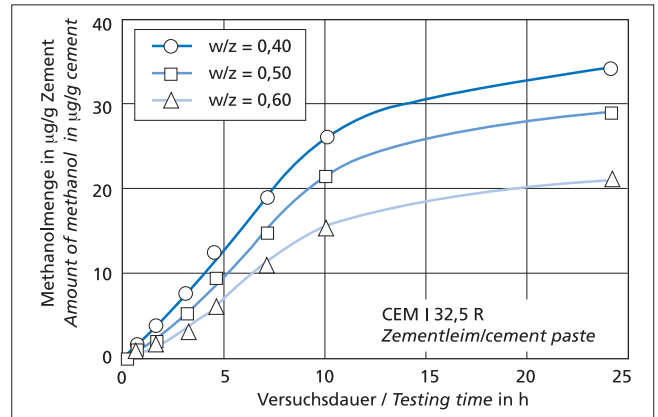


Bild 8: Methanolabgabe aus Zementleimen mit unterschiedlichen Wasserzementwerten (2 % Formaldehydlösung, Versuchstemperatur 45 °C)

Fig. 8: Methanol release of cement pastes with different water cement ratios (2 % formaldehyde solution, testing temperature 45 °C)

volatile inorganic and organic substances which could be contained in the constituents.

6.2 Examination of the cements has shown that the low-volatility, chemisorbed grinding aids have such low vapour pressures that they do not pass into the atmosphere, or only in such trace concentrations that they cannot be detected even with powerful head-space gas chromatography. This result confirms earlier investigations and once again makes it clear that grinding aids, which are used in small quantities in cement grinding, do not generate any nuisance or threat to persons processing cement-bound building materials or to the users of the building products made from them.

6.3 With the concrete additions investigated, in this case various fly ashes, it was apparent that they can contain significantly different total amounts of ammonium ranging from about 8 mg/kg to 130 mg/kg. It was also found that in many cases only a part of the total content of ammonium can be released by alkaline solutions. This means that a varying proportion of the ammonium is fixed in the fly ash.

6.4 The investigations into the release of ammonia from fly ash or from cement/fly ash pastes have shown that even for the fly ash with the highest ammonium content under unfavourable processing conditions, such as very poor ventilation, the worst that can occur is slight nuisance to the person processing it due to the odour. Building products which have been produced from mortars or concretes made with fly ash containing ammonium are not expected to be a nuisance, and certainly not a threat, to the users.

6.5 With the concrete admixtures investigated it was apparent that the majority of admixtures contain small quantities of volatile organic substances which can pass into the atmosphere. In many cases these are traces of solvents, such as methanol, acetone or ethyl acetate. Due to the low concentrations in the concrete admixtures and under consideration of the valid maximum working place concentrations (MAK value) it can be concluded that there is no threat to persons processing them or to the subsequent users of building products.

6.6 With formaldehyde it was apparent that super plasticizers can contain up to about 0.6 % of free formaldehyde (acetylaceton method) relative to the quantity of concrete admixture. During investigations into the release of formaldehyde by the desiccator method it was established that measurable releases of formaldehyde took place over a period of up to max. seven days, during which only about 30 % of the total free formaldehyde was released. Under the existing conditions at the production and processing of fresh concrete it can be assumed, that there is no fear of exceeding the low MAK value for formaldehyde. Quite recent formaldehyde measurements relating to the workplace have shown that the measured values lie significantly below the "MAK" value.

unter ungünstigen Verarbeitungsbedingungen, wie zum Beispiel bei sehr geringem Luftaustausch, allenfalls eine geringe Geruchsbelästigung des Verarbeiters auftreten kann. Belästigungen oder gar Gefährdungen für den Nutzer von Bauprodukten, die aus Mörteln oder Betonen mit ammoniumbelasteten Flugaschen hergestellt werden, sind nicht zu befürchten.

6.5 Bei den untersuchten Betonzusatzmitteln hat sich gezeigt, daß die Mehrzahl der Zusatzmittel geringe Mengen flüchtiger organischer Substanzen enthält, die in den Gasraum übergehen können. Dabei handelt es sich in vielen Fällen um Spuren von Lösemitteln wie Methanol, Aceton oder Ethylacetat, bei denen aufgrund der geringen Konzentrationen in den Betonzusatzmitteln unter Beachtung der geltenden MAK-Werte davon auszugehen ist, daß sie keine Belästigung oder Gefährdung für den Verarbeiter oder den späteren Nutzer von Bauprodukten darstellen.

6.6 Bezüglich des Formaldehyds hat sich gezeigt, daß in Fließmitteln Gehalte an freiem Formaldehyd von bis zu etwa 0,6 % (Acetylaceton-Methode), bezogen auf die Betonzusatzmittelmenge, vorliegen können. Bei Untersuchungen zur Freisetzung von Formaldehyd aus Zementleimen nach der Exsikkatormethode wurde festgestellt, daß in einem Zeitraum von bis zu max. sieben Tagen meßbare Formaldehydabgaben auftreten, wobei jedoch nur etwa 30 % des gesamten freien Formaldehyds freigesetzt wurden. Unter den bei der Herstellung und Verarbeitung von Frischbeton auf der Baustelle oder im Werk herrschenden Verhältnissen ist davon auszugehen, daß eine Überschreitung des für Formaldehyd geltenden, geringen MAK-Werts nicht zu befürchten ist. So haben neuere auf den Arbeitsplatz bezogene Formaldehydmessungen gezeigt, daß die Meßwerte deutlich unter dem MAK-Wert liegen.

6.7 Aus dem Verlauf der Formaldehydfreisetzung aus Zementleimen, die nach etwa sieben Tagen zu nicht mehr nachweisbaren Konzentrationen führt, kann weiterhin geschlossen werden, daß eine Belästigung oder Gefährdung des Nutzers von Bauprodukten, die aus Mörteln oder Betonen mit formaldehydhaltigen Betonzusatzmitteln hergestellt werden, nicht zu befürchten sind.

6.8 Die geringen Formaldehydfreisetzung aus erhärteten Zementleimen oder Betonen, die zum Beispiel für 28 Tage alte Betone auch von anderen Autoren beschrieben wurden, können auch damit erklärt werden, daß der Formaldehyd im Kontakt mit dem stark alkalischen Zementleim bzw. der Porenlösung des Zementsteins zumindest teilweise durch die Cannizzaro-Reaktion zu Ameisensäure und Methanol reagiert.

6.7 From the behaviour pattern of formaldehyde release from cement pastes, which produced no further detectable concentrations after seven days, it can also be concluded that there is no risk of a nuisance or threat to the user of building products made from mortars or concretes using concrete admixtures containing formaldehyde.

6.8 The small quantities of formaldehyde released from hardened cement pastes or concretes, which have, for example, been described by other authors for 28-day-old concretes, can be explained likewise by the fact that formaldehyde in contact with the strongly alkaline cement paste or the pore solution in the hardened cement paste reacts, at least partially, by the Cannizzaro reaction to form formic acid and methanol.

Literatur

- [1] Hohberg, I., Müller, C., Schießl, P. und G. Volland: Umweltverträglichkeit zementgebundener Baustoffe – Sachstandsbericht. Deutscher Ausschuß für Stahlbeton. Beuth Verlag GmbH, Berlin/Köln, (1996) H. 458
- [2] BMU – Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Umweltpolitik – Konzeption der Bundesregierung zur Verbesserung der Luftqualität in Innenräumen, Bonn, (1992)
- [3] Rühl, R.: Prävention durch die Wahl schadstoffarmer Baustoffe. Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN, Schriftenreihe, 19 (1992) S. 53-60
- [4] Spanka, G. und G. Thielen: Untersuchungen zum Nachweis von verflüssigenden Betonzusatzmitteln und zu deren Sorptions- und Elutionsverhalten. Beton, 45 (1995) H. 5, S. 320-327
- [5] Locher, F.-W.; Seebach, H.-M.: Einfluß der Sorption auf die technische Zerkleinerung. Vortragsveröffentlichungen „Haus der Technik“, H. 247, S. 32-43, Vulkan-Verlag, Dr. W. Classen, Essen
- [6] Rechenberg, W.: Über das Verhalten von Mahlhilfen beim Mahlen von Zement. Zement-Kalk-Gips, 39 (1986) H. 10, S. 577-580
- [7] AiF-Forschungsvorhaben Nr 4229: Bindung von Mahlhilfen im Zement (Schlußbericht)
- [8] Backes, H.-P.; Koch, H.-J.: Eigenschaften von Beton mit NH_3 -befrachteter Steinkohlenflugasche. Betonwerk + Fertigteil-Technik, (1988) H. 4, S. 71-76
- [9] Koch, H.-J.; Brenzel, H.: Versuche über Geruchsentwicklungen beim Frischestrich mit NH_3 -befrachteter Flugasche. Betonwerk + Fertigteil-Technik, (1989) H. 11, S. 72-75
- [10] Richtlinie für die Erteilung von Zulassungen für Betonzusatzmittel (Zulassungsrichtlinie) – Fassung Dezember (1996) – Mitteilungen DIBt, (1997) H. 5, S. 122-136
- [11] Betonzusatzmittel und Umwelt – Sachstandsbericht. Hrsg.: Industrieverband Bauchemie und Holzschutzmittel e. V., Frankfurt, (1996)
- [12] Diller, W.: Meßtechnik und Bewertung von Formaldehyd und Isocyanaten in Innenräumen. Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN, Schriftenreihe, 19 (1992) S. 124-137
- [13] Gloxhuber, C.: Melment. Toxikologische und ökotoxikologische Bewertung beim Einsatz als Betonzusatzmittel. Bericht, Prof. Dr. C. Gloxhuber, (1993)
- [14] Bundesgesundheitsamt: Prüfverfahren für Holzwerkstoffe gem. Gefahrstoffverordnung § 9 Abs. 3. Bundesgesundheitsblatt, 10 (1991) S. 488-489
- [15] Umweltverträglichkeit von Betonzusatzmitteln. Hrsg.: Fachverband Schweizerischer Hersteller von Betonzusatzmitteln (FSHBZ), Zürich, (1995)
- [16] Rechenberg, W.: Die Bestimmung von Ammonium in Rohstoffen und Stäuben der Zementherstellung. Zement-Kalk-Gips, 40 (1987) H. 11, S. 567-570
- [17] DIN EN 717-2 – Bestimmung der Formaldehydabgabe. Formaldehydabgabe nach der Gasanalyse-Methode, (1995)
- [18] Kolb, B.: Head-Space-Gaschromatographie mit Kapillar-Trennsäulen. Vogel-Verlag, Würzburg, (1986)
- [19] DIN 55666 – Prüfung von Formaldehyd emittierenden Beschichtungen, Melaminschaumstoffen und Textilien. Bestimmung der Ausgleichskonzentration an Formaldehyd in einem kleinen Prüfraum (1995)
- [20] Deppe, H.-J. und R. Stolzenburg: Bestimmung der Formaldehyd-Emission von Holzwerkstoffen und Heimtextilien. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin
- [21] DIN 38406-5 – Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen; Kationen (Gruppe E), Bestimmung des Ammoniumstickstoffs (E 5). 1 – Photometrische Bestimmung nach Berthelot (Indophenolblau-Methode), (1983)
- [22] Götze, H.-J.; Harke, S.: Determination of aldehydes and ketones in natural gas combustion in the ppb range by high-performance liquid chromatography. Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, 335 (1989) H. 3, S. 286-288
- [23] Betonzusatzmittel und Umwelt – Sachstandsbericht. Hrsg.: Deutsche Bauchemie e.V., (1998) (in Vorbereitung)
- [24] Fieser, L. F.; Fieser M.: Organische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, (1965)
- [25] Orthner, L.; Gerisch, E.: Über die Primärstufen der Kondensation von Formaldehyd. Biochemische Zeitschrift, 259 (1933) S. 30-52