

# Untersuchungen zur Wirksamkeit von Steinkohlenflugaschen mit Prüfzeichen als Betonzusatzstoff nach DIN 1045

**T 1469**

T 1469

Dieser Forschungsbericht wurde mit modernsten Hochleistungskopierern auf Einzelanfrage hergestellt.

Die in dieser Forschungsarbeit enthaltenen Darstellungen und Empfehlungen geben die fachlichen Auffassungen der Verfasser wieder. Diese werden hier unverändert wiedergegeben, sie geben nicht unbedingt die Meinung des Zuwendungsgebers oder des Herausgebers wieder.

Die Originalmanuskripte wurden reprotechnisch, jedoch nicht inhaltlich überarbeitet. Die Druckqualität hängt von der reprotechnischen Eignung des Originalmanuskriptes ab, das uns vom Autor bzw. von der Forschungsstelle zur Verfügung gestellt wurde.

© by Fraunhofer IRB Verlag

Vervielfältigung, auch auszugsweise,  
nur mit ausdrücklicher Zustimmung des Verlages.

**Fraunhofer IRB Verlag**

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau

Postfach 80 04 69  
70504 Stuttgart

Nobelstraße 12  
70569 Stuttgart

Telefon (07 11) 9 70 - 25 00  
Telefax (07 11) 9 70 - 25 08

E-Mail [irb@irb.fraunhofer.de](mailto:irb@irb.fraunhofer.de)

[www.baufachinformation.de](http://www.baufachinformation.de)

**Institut für Bauforschung**

der Rheinisch-Westfälischen  
Technischen Hochschule Aachen  
Direktor: o. Professor Dr.-Ing. K. Wesche



Telefon 0241/ 80-51 38 (Durchwahl)  
80-51 00 (Vermittlung)

02.07.1985  
RA/WA.-F 230

UNTERSUCHUNGEN ZUR WIRKSAMKEIT VON STEINKOHL-  
FLUGASCHEN MIT PRÜFZEICHEN ALS BETONZUSATZSTOFF  
NACH DIN 1045

F 230

ABSCHLUSSBERICHT

-----

SACHBEARBEITER: DR. RER. NAT. R. RANKERS

AUFTRAGGEBER: INSTITUT FÜR BAUTECHNIK, REICHPIETSCHUFER 72-76,  
1000 BERLIN 30

BUNDESVERBAND FLUGSTAUB UND ANDERE KRAFTWERKS-  
NEBENPRODUKTE E. V., FISCHWEIHER 13, 5100 AACHEN

Az.: IV/1-5-395/84

INHALTSVERZEICHNIS		Seite
	VORWORT.....	II
1	ALLGEMEINES.....	1
2	PROBLEMSTELLUNG.....	2
3	ZIEL DER ARBEIT.....	3
4	ANGABEN ZU DEN UNTERSUCHTEN STEINKOHLLENFLUG- ASCHEN.....	4
5	UNTERSUCHUNGEN UND ERGEBNISSE.....	5
5.1	Chemische Analysen.....	5
5.1.1	Probepvorbereitung.....	5
5.1.2	Bestimmung des Glühverlustes.....	5
5.1.3	Bestimmung des in Salzsäure und Natriumkar- bonat unlöslichen Rückstandes.....	5
5.1.4	Bestimmung des in Salzsäure und Kaliumhydroxid unlöslichen Rückstandes.....	6
5.1.5	Bestimmung des Siliciumoxidgehaltes.....	6
5.1.6	Berechnung der löslichen Bestandteile der Steinkohlenflugaschen.....	7
5.1.7	Berechnung der löslichen Kieselsäure.....	7
5.2	Mörteltechnologise Untersuchungen.....	8
5.2.1	Vorversuche.....	8
5.2.2	Herstellen der Mörtelprismen.....	8
5.2.3	Lagerung der Probekörper.....	8
5.2.4	Druckfestigkeitsprüfung.....	9
5.3	Ergebnisse der Fremdüberwachung.....	9
5.3.1	Relative Druckfestigkeit der Steinkohlenflug- asche-Zement-Mörtel.....	9
5.3.2	Feinheit der Steinkohlenflugaschen.....	9
6	AUSWERTUNG DER VERSUCHSERGEBNISSE.....	10
6.1	Aufschlußverfahren.....	10
6.2	Siliciumoxidgehalte.....	11
6.2.1	Siliciumoxidgehalte der Steinkohlenflugaschen und der Rückstände.....	11
6.2.2	Lösliche Kieselsäure.....	11
6.3	Druckfestigkeit.....	12
6.4	Ergebnisse der Fremdüberwachung.....	12
7	ZUSAMMENFASSUNG.....	13
8	LITERATUR.....	14
	TABELLEN.....	A1

## V O R W O R T

Die Notwendigkeit zur Durchführung der vorliegenden Arbeiten ergab sich aus den Beratungen des Entwurfs der EN 197 Teil 1 "Definitionen und Anforderungen an Zemente", Ausgabe 10.84. Die finanzielle Förderung der Arbeit lag beim Institut für Bautechnik, Berlin, und dem Bundesverband "Flugstaub und andere Kraftwerksnebenprodukte e. V.", Aachen.

## 1 ALLGEMEINES

Der Gebrauch von hydraulischen Bindemitteln war bereits im Altertum bekannt. Etrusker und Römer versetzten gelöschten Kalk (Kalkhydrat,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) mit ausgewählten Erden vulkanischen Ursprungs, um Mörtel bzw. Betone herzustellen, die unter Wasser erhärteten und eine gute Wasserbeständigkeit aufwiesen. Die verwendbaren vulkanischen Auswurfmassen wurden aufgrund ihres Vorkommens in der Nähe der Stadt Putuoli Puzzolanerden genannt.

Chemisch sind Puzzolanerden durch einen hohen Gehalt an Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ) charakterisiert, die in einer amorphen, glasigen Modifikation vorliegt. Bereits bei Normaltemperatur geht die amorphe Kieselsäure eine Reaktion mit Kalkhydrat ein. Die Reaktionsprodukte Calciumsilikathydrate sind für die Festigkeit der Mörtel und Betone verantwortlich. Auch heute kommt den Puzzolanen eine große technologische Bedeutung zu. Ihre modernen Anwendungsbereiche liegen in der Optimierung von bestimmten Zementeigenschaften. So bewirkt die Zugabe von Puzzolan zu Portlandzement eine Reduzierung der Hydratationswärme und Erhöhung der Dichtigkeit des Zementsteins.

In den letzten Jahren werden neben dem natürlichen Puzzolan in verstärktem Umfang künstliche Stoffe mit puzzolanischen Eigenschaften eingesetzt. Auch diese Technologie findet ihren Ursprung im Altertum. Da das Vorkommen von vulkanischen Erden lokal beschränkt war, versetzten die Römer Ziegelmehl aus Schwachbränden ( $T < 700 \text{ °C}$ ) mit Kalkhydrat, um ein hydraulisches Bindemittel herzustellen. Eine große technologische, wirtschaftliche und ökologische Bedeutung kommt der Verwendung von Flugaschen zu, die bei der Verbrennung von Kohlen in den Kraftwerken anfallen. Aufgrund des hohen Anteils an amorpher Kieselsäure und ihres Kornaufbaus ist besonders die Steinkohlenflugasche (SFA) für den Einsatz als Puzzolan in der Betontechnologie geeignet.

Der Vollständigkeit halber sollen an dieser Stelle noch die natürlichen Puzzolane sowohl organischen Ursprungs (Kieselgur, Diatomeerde) als auch aus mineralogischen Verwitterungsprozessen (Gaze) genannt sein. Gleichfalls muß bei der Betrachtung des hydraulischen Abbindens von Puzzolanen ein möglicher Beitrag des amorphen Aluminiumoxids mit in Erwägung gezogen werden, da Calciumaluminathydrate zur Festigkeit beitragen können.

## 2 PROBLEMSTELLUNG

Der Einsatz von Steinkohlenflugaschen im Beton hat sich in der Bundesrepublik seit Jahren bewährt. Es dürfen jedoch nur Aschen verwendet werden, die ein Prüfzeichen vom Institut für Bautechnik (IfBt), Berlin, besitzen. Die Anforderungen hinsichtlich der betontechnologischen und chemischen Eigenschaften an die SFA sowie die diesbezüglichen Prüfverfahren sind in der "Richtlinie für die Erteilung von Prüfzeichen für Steinkohlenflugaschen als Betonzusatzstoff nach DIN 1045" /1/ festgelegt.

Vor etwa fünf Jahren wurde in der Bundesrepublik mit der werksmäßigen Herstellung von Flugaschezement (FAZ) begonnen. Portlandzementklinker und Steinkohlenflugasche werden unter Zugabe eines Erstarrungsreglers gemeinsam vermahlen. Dem FAZ wird nach bestandener Zulassungsprüfung eine allgemeine bauaufsichtliche Zulassung durch das IfBt erteilt, da der FAZ nicht durch DIN 1164 Teil 1, Ausgabe 11.78, genormt ist.

Seit Anfang der siebziger Jahre wird ein europäisches Normenwerk für Zemente erarbeitet, das die Terminologie, Anforderungen an den Zement und Prüfvorschriften umfaßt. Der seit Oktober vorliegende Entwurf der EN 197 Teil 1 normt u.a. Portlandpuzzolan- und Puzzolanzemente. Die Zemente können sowohl durch Zugabe von natürlichen Puzzolanen als auch von Flugaschen zum Klinker herge-

stellt werden. Anforderungen, die im Normentwurf an die Flugaschen gestellt werden, beziehen sich auf den Gehalt an Calciumoxid, an glasigen Bestandteilen und an reaktionsfähigem Siliciumoxid.

Bezüglich des reaktionsfähigen Siliciumoxids wurden in Deutschland bisher keine umfassenden Untersuchungen an SFA durchgeführt. Lediglich die Arbeit von Richartz /2/ befaßt sich mit dieser Problematik, ohne jedoch eine Differenzierung der Aschen hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit als Betonzusatzstoff nach DIN 1045 zu berücksichtigen. Da im Normentwurf einen Mindestgehalt an reaktionsfähiger Kieselsäure von 25 M.-% festgelegt ist, ergibt sich die Notwendigkeit einer Untersuchung an allen SFA mit Prüfzeichen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen zur Beratung des Entwurfs der EN 197 Teil 1 herangezogen werden.

Von großem Interesse ist es, ob durch den Gehalt an reaktionsfähiger Kieselsäure die puzzolanische Eigenschaft der Aschen ausreichend beschrieben wird. Daher sollte eine Korrelation zwischen reaktionsfähiger Kieselsäure und Festigkeit von Mörteln mit SFA untersucht werden.

### 3 ZIEL DER ARBEIT

In der vorliegenden Forschungsarbeit sollten Kenndaten für die Puzzolanität von SFA erarbeitet werden. Die Untersuchungen umfassen sowohl quantitative chemische Analysen als auch mörteltechnologische Prüfungen.

Wie bereits erwähnt, kann der Festigkeitsbeitrag der SFA im Mörtel und Beton auf die Reaktion der amorphen Kieselsäure mit Calciumhydroxid zurückgeführt werden. Da es bis heute kein allgemein verwendbares Verfahren zur chemischen Bestimmung von reaktiver Kieselsäure gibt, wurden folgende beiden Verfahren verwendet:

- Sodaverfahren
- Kalilaugeverfahren.

Das Sodaverfahren ist in Abschnitt 9 und das Kalilaugeverfahren in Abschnitt 10 des Entwurfs der EN 196 Teil 2, Ausgabe 09.83, beschrieben.

Die mörteltechnologischen Untersuchungen wurden mit Flugasche-Kalkhydrat-Mörtel in Anlehnung an DIN 51043 "Trass", Ausgabe 08.79, durchgeführt. Auf den Einsatz von Zement-Flugasche-Mörtel wurde bewußt verzichtet, da die Reaktivität der SFA von den Zementarten unterschiedlich beeinflußt werden kann. Die Ursachen hierfür können sowohl chemischer als auch physikalischer Natur sein.

Zusätzliche Kennwerte für die Flugaschen mit Prüfzeichen wurden im Rahmen der Güteüberwachung, die von den zuständigen fremdüberwachenden Instituten durchgeführt wurden, gewonnen. Um eine Korrelation der verschiedenen Kennwerte der SFA zu ermöglichen, wurde für die Fremdüberwachung und die Untersuchungen der vorliegenden Forschungsarbeit eine gemeinsame Probenahme in den Kraftwerken durchgeführt.

#### 4 ANGABEN ZU DEN UNTERSUCHTEN STEINKOHLLENFLUGASCHEN

Anfang 1984 besaßen 33 SFA ein Prüfzeichen als Betonzusatzstoff nach DIN 1045. Die gemeinsame Probenahme für Fremdüberwachung und für dieses Vorhaben wurde im zweiten und dritten Quartal 1984 durchgeführt. Insgesamt konnten 26 SFA entnommen werden. Für zwei SFA waren keine Fremdüberwachungsverträge abgeschlossen. Bei sechs Flugaschen konnten keine Proben entnommen werden, da zur Zeit der Probenahme eine Revision der Kraftwerke erfolgte.

Tabelle 1, Seite A1, enthält eine Zusammenstellung der untersuchten Steinkohlenflugaschen. Gleichzeitig werden dort Angaben zum

Prüfzeichen, zum Fremdüberwacher, zur Feuerungsart der Kesselanlagen und zur Kohleherkunft gemacht. Eine Differenzierung der SFA nach der Betriebsart der Kraftwerke wird in Tabelle 2, Seite A2, durchgeführt. Die Häufigkeit der verschiedenen Kohleprovenienzen wird in Tabelle 3, Seite A2, dargestellt.

## 5 UNTERSUCHUNGEN UND ERGEBNISSE

### 5.1 Chemische Analysen

#### 5.1.1 Probepvorbereitung

Die SFA wurden in einer Scheiben-Schwingmühle auf eine Korngröße  $< 0,063$  mm aufgemahlen und anschließend bei  $105$  °C bis zur Massekonstanz getrocknet. Die getrockneten Proben wurden bis zur Untersuchung luftdicht verpackt aufbewahrt.

#### 5.1.2 Bestimmung des Glühverlustes

Der Glühverlust wurde analog der Prüfzeichenrichtlinie /1/, Abschnitt 5.1.4, ermittelt. Die Glühtemperatur betrug  $1000$  °C bei einer Ofenverweildauer von 60 Minuten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4, Seite A3, aufgeführt.

#### 5.1.3 Bestimmung des in Salzsäure und Natriumkarbonat unlöslichen Rückstandes

Die Bestimmung des in Salzsäure und Natriumkarbonat (Soda) unlöslichen Rückstandes erfolgte analog dem Entwurf der EN 196 Teil 2, Abschnitt 9. Die Prüfvorschrift ist mit der in DIN 1164 Teil 3, Abschnitt 2.2.8, angegebenen Methode weitgehend identisch.

Das Probenmaterial wird zunächst in heißer, verdünnter Salzsäure digeriert. Der abfiltrierte Rückstand wird anschließend in einer Sodalösung erhitzt. Das Gemisch wird filtriert und der Rückstand nach Glühen bei  $1000$  °C quantitativ bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4, Seite A3, aufgeführt.

Im weiteren Text wird diese Aufschlußmethode und der resultierende Rückstand mit dem Buchstaben A gekennzeichnet.

#### 5.1.4 Bestimmung des in Salzsäure und Kaliumhydroxid unlöslichen Rückstandes

Die Bestimmung des in Salzsäure und Kaliumhydroxid (Kalilauge) unlöslichen Rückstandes erfolgte nach dem Entwurf der EN 196 Teil 2, Abschnitt 10. Erfahrungen mit dieser Aufschlußmethode liegen für die Zementchemie bisher nicht vor.

Das Probenmaterial wird mehrmals mit heißer, konzentrierter Salzsäure behandelt. Der abfiltrierte Rückstand wird zunächst für 16 Stunden in Kalilauge bei Raumtemperatur belassen. Anschließend wird das Gemisch 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Der Rückstand wird abgetrennt und nach dem Glühen bei 1000 °C quantitativ bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4, Seite A3, aufgeführt.

Im weiteren Text wird diese Aufschlußmethode und der resultierende Rückstand mit dem Buchstaben B gekennzeichnet.

#### 5.1.5 Bestimmung des Siliciumoxidgehaltes

Der Siliciumgehalt wurde in der geglühten Flugasche und in den unlöslichen Rückständen A und B ermittelt. Anstelle der zeitaufwendigen Analysengänge, die im Entwurf der EN 196 Teil 2 und DIN 1164 Teil 3 beschrieben sind, wurde der Gesamtkieselsäuregehalt mit Hilfe der Röntgenspektroskopie ermittelt.

Das Probenmaterial wurde mit Lithiumtetraborat aufgeschlossen und die Schmelztabletten mit dem Röntgenspektrometer System PW 1400 der Firma Philips vermessen. Die Analysenwerte sind in Tabelle 5, Seite A4, zusammengestellt. Gleichzeitig wird der berechnete Siliciumoxidgehalt für das glühverlusthaltige Material angegeben.

#### 5.1.6 Berechnung der löslichen Bestandteile der Steinkohlenflugaschen

In den Abschnitten 5.1.3 und 5.1.4 wurden die Methoden zur Bestimmung der unlöslichen Rückstände beschrieben. Bei der Berechnung der löslichen Bestandteile muß neben dem Unlöslichen auch der Glühverlust der SFA berücksichtigt werden. Da bei der Rückstandsbestimmung die Probe abschließend geglüht wird, verursacht ein hoher Rußgehalt eine Verringerung des Unlöslichen und somit eine scheinbare Erhöhung der löslichen Bestandteile, obwohl Ruß mit Hilfe der beschriebenen Aufschlußmethoden nicht in Lösung gebracht werden kann. Auf der anderen Seite geht der Rußgehalt vollständig in den Glühverlust ein.

Die berechneten Werte für die löslichen Bestandteile der SFA sind in Tabelle 4, Seite A3, angegeben.

#### 5.1.7 Berechnung der löslichen Kieselsäure

In der vorliegenden Arbeit wurden der Siliciumgehalt in der Flugasche und die Rückstände A und B quantitativ bestimmt. Mit Hilfe der analytischen Chemie wurden somit der Gesamtsiliciumoxidgehalt und der jeweils unlösliche Anteil an Siliciumoxid für die SFA ermittelt. Die direkte Bestimmung der löslichen Kieselsäure in den Filtraten mit den Aufschlüssen A und B ist mit erheblichen analytentechnischen Problemen behaftet. So ist z. B. das Ausfällen von kolloidaler Kieselsäure aus den Lösungen aufgrund von geringen pH-Verschiebungen nur schwer zu vermeiden.

Der Anteil an löslicher Kieselsäure wurde daher aus der jeweiligen Differenz der Gehalte am Gesamtsiliciumoxid berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6, Seite A5, zusammengestellt.

## 5.2 Mörteltechnologische Untersuchungen

### 5.2.1 Vorversuche

Um einen möglichen physikalischen bzw. chemischen Einfluß des Zementes auf die Puzzolanität der SFA auszuschließen, wurden die mörteltechnologischen Untersuchungen an SFA-Kalkhydrat-Mörteln durchgeführt. Grundlage für die Untersuchungen sollte DIN 51043 "Traß", Ausgabe 08.79, sein. Die Mörtelmischungen wurden analog Abschnitt 4.3.2 der dieser Norm hergestellt. Anstelle des Trasses wurde SFA verwendet. Erste Tastversuche zeigten jedoch, daß die so hergestellten Prismen bereits in den ersten Tagen der Wasserlagerung vollständig zerfielen. In weiteren Versuchsreihen wurden daher das Mischungsverhältnis und die Lagerungsbedingungen so variiert, daß die Prismen wassergelagert werden konnten.

### 5.2.2 Herstellen der Mörtelprismen

Für den Hauptversuch wurde der Kalkhydratgehalt der Mörtel von 20 % auf 11 -% bezogen auf die SFA reduziert. Der Wasser/Bindemittelwert wurde von 0,45 auf 0,40 abgesenkt. Aus jeder Mischung wurden drei Probekörper den Maßen 40 mm x 40 mm x 160 mm hergestellt. Da von einigen SFA nur geringe Probemengen zur Verfügung standen, konnten lediglich von 18 SFA Prismen hergestellt werden.

### 5.2.3 Lagerung der Probekörper

Die Prismen wurden in den ersten vier Tagen in der Form im Normklima 20/65 -1, DIN 50014, belassen. Nach dem Entschalen wurden sie abweichend von der Traßnorm zunächst einen Tag im Normklima 20/65-1 DIN 50014 und anschließend zwei Tage im Klima 20/95 gelagert. Bis zum Prüftermin wurden sie abschließend 21 Tage unter Wasser gelagert. Die Probekörper von 4 SFA zerfielen während der Lagerung.

#### 5.2.4 Druckfestigkeitsprüfung

Die Druckfestigkeit wurde mit einer Druckprüfmaschine DIN 51223 - 100, 10 kN-1 ermittelt. Die Belastungsgeschwindigkeit betrug 0,007 N/mm<sup>2</sup> je Sekunde. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 7, Seite A6, zusammengestellt.

### 5.3 Ergebnisse der Fremdüberwachung

Aus den Überwachungsberichten der Fremdüberwacher wurden die Kennwerte für die relative Druckfestigkeit und für die Feinheit der SFA übernommen. Da die Fremdüberwachung sowie die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit an identischen SFA-Proben durchgeführt wurden, ist eine Korrelation der Kennwerte grundsätzlich möglich.

#### 5.3.1 Relative Druckfestigkeit der Steinkohlenflugasche-Zement-Mörtel

Bei der Auswertung der Überwachungsberichte der drei fremdüberwachenden Institute wurde aufgrund der Meßwerte für die Druckfestigkeit der reinen Zementmörtel (Nullversuche) festgestellt, daß insgesamt 9 verschiedene Zemente für die Herstellung der 26 SFA-Zement-Mörtel benutzt worden waren. Es erschien daher sinnvoll, die relativen Druckfestigkeiten der SFA-Zement-Mörtel in die Betrachtung einzubeziehen. Diese Werte sind in Tabelle 8, Seite A7, angeführt.

#### 5.3.2 Feinheit der Steinkohlenflugaschen

Die Reaktivität eines Stoffes wird stark von seiner Feinheit beeinflusst. Eine große Oberfläche - das bedeutet eine große Kontaktfläche - bewirkt eine größere Reaktionsgeschwindigkeit. Um die Puzzolanität der SFA quantitativ zu erfassen, muß daher neben dem Gehalt an reaktiver Kieselsäure auch die Feinheit der Asche mit in die Betrachtung einbezogen werden. Aus diesem Grund wurden die Kennwerte für Kornverteilung, spezifische Oberfläche, Roh-

dichte und Porosität, die im Rahmen der Fremdüberwachung bestimmt wurden, in Tabelle 9, Seite A8, zusammengestellt.

## 6 AUSWERTUNG DER VERSUCHSERGEBNISSE

### 6.1 Aufschlußverfahren

Der unlösliche Rückstand einer Flugasche ist keine absolute Stoffkenngröße wie z. B. der Sulfat- oder Calciumoxidgehalt. Vielmehr wird durch diesen Meßwert das Reaktionsverhalten zwischen Flugasche und einem genau definierten Lösungsmittel beschrieben. Der große Unterschied zwischen den Ergebnissen beider Aufschlußverfahren ist zum einen auf die chemischen Eigenschaften der "Lösungsmittel" Soda und Kalilauge zum anderen auf die Reaktionsparameter Temperatur, Konzentration und Reaktionszeit zurückzuführen. Von ausschlaggebender Bedeutung ist die verschiedenartige Basizität bzw. Alkalität der Aufschlußverfahren.

Der Anteil an löslichen Bestandteilen, der aufgrund des Sodaverfahrens ermittelt wurde, liegt zwischen 8,4 und 34,6 M.-%. Das erheblich aggressivere Kalilaugeverfahren vermag zwischen 64,3 und 87,5 M.-% der SFA in Lösung zu bringen.

Die höchsten Gehalte an löslichen Bestandteilen weisen die Flugaschen aus Schmelzfeuerungen auf. Diese Tendenz ist besonders beim Kalilaugeverfahren deutlich. Bis auf eine Ausnahme wurde für die Schmelzkammerflugaschen ein löslicher Anteil von über 80 M.-% mit Hilfe des Kalilaugeverfahrens nachgewiesen.

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse kann keine Aussage darüber gemacht werden, inwieweit die amorphen, glasigen Partikel der Flugaschen quantitativ gelöst werden und ob kristalline Bestandteile sich dem Lösungsmittel gegenüber inert verhalten.

## 6.2 Siliciumoxidgehalte

### 6.2.1 Siliciumoxidgehalte der SFA und der Rückstände

Der Siliciumoxidgehalt der glühverlusthaltigen Flugaschen liegt zwischen 40,9 und 57,7 M.-%, wobei die Flugasche, die bei der Verbrennung von Hartbraunkohle anfällt, den geringsten Gehalt aufweist. Der relative höhere Siliciumoxidgehalt im Rückstand A im Vergleich zum Gehalt in den SFA ist hauptsächlich auf die erheblich bessere Löslichkeit der Alkali- und Erdalkalioxide zurückzuführen. Somit wird das Siliciumoxid im Unlöslichen angereichert. Im Gegensatz hierzu wird der relative Siliciumoxidgehalt durch das Kalilaugeverfahren im Rückstand B verringert. Diese Erscheinung ist unseres Erachtens auf die schlechte Löslichkeit von Aluminium- und Titanoxid zurückzuführen.

### 6.2.2 Lösliche Kieselsäure

Das Sodaverfahren vermag zwischen 2,2 und 15,4 M.-% Kieselsäure der SFA in Lösung zu bringen. Bringt man diese Werte in Bezug zum Gesamtsiliciumoxidgehalt der SFA, so ergeben sich Relativwerte von zwischen 4,5 bis 31,6 % an löslicher Kieselsäure. Im löslichen Anteil der SFA sind zwischen 16,5 und 70,1 M.-% Kieselsäure enthalten.

Aufgrund der drastischen Reaktionsbedingungen werden durch die Kalilauge zwischen 29,5 und 48,2 M.-% Kieselsäure der SFA gelöst. Dies entspricht einem Anteil an Gesamtsiliciumoxid der SFA zwischen 68,9 und 90,9 %. Der Siliciumoxidgehalt im kalilaugenlöslichen Anteil der SFA liegt zwischen 64,3 und 87,5 %.

Die Beziehung zwischen den Meßergebnissen und den Feuerungsarten verdeutlicht, daß die Schmelzfeuerungsflugaschen einen höheren Gehalt an löslicher Kieselsäure aufweisen als die Flugaschen, die bei der Trockenfeuerung anfallen.

### 6.3 Druckfestigkeit

Die Probekörper, die in Anlehnung an die Traßnorm hergestellt wurden, weisen sehr geringe Druckfestigkeiten auf. Obwohl versucht wurde, die Mörtelzusammensetzung den Eigenschaften der SFA anzupassen, in dem der Kalkhydratgehalt und der Wasser/ Bindemittelwert reduziert wurden, konnten nur unbefriedigende Festigkeiten erzielt werden. Die Mindestdruckfestigkeit, die in der Norm für Traß mit  $5 \text{ N/mm}^2$  festgelegt wird, konnte von keiner SFA erzielt werden. Von großem Nachteil ist, daß einige SFA-Kalkhydrat-Prüfkörper während der Wasserlagerung vollständig zerfielen. Einige der geprüften Prismen besaßen eine unerwartet hohe Verformungsfähigkeit. Das zum Traß so gravierend unterschiedliche Verhalten der SFA kann auf ihre geringere Feinheit und den geringen Anteil an amorphen Bestandteilen zurückgeführt werden. Die Puzolanität der SFA kann nicht mit Hilfe der Traßnorm quantitativ erfaßt werden.

### 6.4 Ergebnisse der Fremdüberwachung

Eine Korrelation der Gehalte an löslicher Kieselsäure zu den relativen Druckfestigkeiten der SFA-Zement-Mörtel erscheint nicht sinnvoll, da im Rahmen der Fremdüberwachungen insgesamt 9 verschiedene Zemente benutzt wurden. Die relativen Druckfestigkeiten für die 26 SFA-Zement-Mörteln wurden nach 7 Tagen zwischen 75,3 und 83,1 %, nach 28 Tagen zwischen 79,5 und 93,5 % und nach 90 Tagen zwischen 89,2 und 100,6 % ermittelt.

Ein Einfluß der Feuerungsart auf die Feinheit der Flugaschen scheint sich lediglich auf den Kornanteil  $< 0,02 \text{ mm}$  auszuwirken. In den meisten Fällen weisen die Schmelzfeuerungsflugaschen einen Kornanteil in diesem Bereich von über 70 M.-% auf. Für die Gesamtheit der SFA liegt der Anteil zwischen 50 und 81 M.-%. Der Kornanteil  $< 0,094 \text{ mm}$  betrug zwischen 68 und 92 M.-% an. Die spezifische Oberfläche (Blaine) variiert zwischen 3110 und

4500 cm<sup>2</sup>/g. Die Dichten wurden mit Werten zwischen 2100 und 2510 kg/m<sup>3</sup> ermittelt. Eine Korrelation zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ist leider nicht möglich.

## 7 ZUSAMMENFASSUNG

Der Entwurf der EN 197 Teil 1 schreibt für Flugaschen, die bei der Zementherstellung eingesetzt werden sollen, einen Mindestgehalt an löslicher Kieselsäure von 25 M.-% vor. Als Prüfverfahren für die Bestimmung wird der Kalilaugeaufschluß analog dem Entwurf der EN 196 Teil 2, Abschnitt 10, vorgeschrieben. Alle 26 SFA mit Prüfzeichen nach DIN 1045, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, erfüllen diese Anforderung.

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, daß der Gehalt an löslicher Kieselsäure keine absolute Kenngröße für die SFA ist. Die Löslichkeit der Kieselsäure ist vielmehr vom Reaktionspartner, dem Lösungsmittel, abhängig. Im Zementstein wird das Siliciumoxid der Flugasche durch das Porenwasser, das sowohl Kalkhydrat als auch im gewissen Umfang Alkalihydroxid beinhaltet, in eine lösliche und somit reaktive Form gebracht. Die in dieser Arbeit angewandten Aufschlußverfahren entsprechen daher nicht den Reaktionsbedingungen im Zementstein. Insbesondere scheint das Kalilaugeverfahren mehr lösliche Kieselsäure zu erfassen als im Beton bzw. im Mörtel aktiviert werden kann.

Im Vergleich zu den Flugaschen aus Trockenfeuerungsanlagen werden die Schmelzfeuerungsaschen im allgemeinen durch einen höheren Anteil an löslicher Kieselsäure gekennzeichnet. Aufgrund der höheren Temperaturen bei der Schmelzkammerfeuerung werden die Aschen besser aufgeschlossen, so daß der Gehalt an glasigen, amorphen Bestandteilen steigt. Um die puzzolanische Eigenschaft der SFA vollständig zu erfassen, sollte neben der löslichen Kie-

selsäure auch das reaktive, amorphe Aluminium quantitativ erfaßt werden, da es potentiell in der Lage ist, eine hydraulische Reaktion mit Kalkhydrat einzugehen.

Es ist nicht gelungen, die Puzzolanität der SFA analog dem genormten Verfahren für Traß zu erfassen. Die Ursachen hierfür sind in der geringeren Feinheit der Flugaschen und dem geringeren Anteil an amorphen, reaktiven Bestandteilen begründet. Eine Möglichkeit, SFA-Kalkhydrat-Mörtel mit ausreichender Festigkeit herzustellen, ist unseres Erachtens dennoch gegeben. Einerseits kann durch längere Lagerungsdauern, andererseits, durch höhere Lagerungstemperaturen die Festigkeit der Mörtel erheblich gesteigert werden.

Die Ergebnisse der Druckfestigkeitsprüfungen im Rahmen der Fremdüberwachungen können nicht mit dem Gehalt an löslicher Kieselsäure korreliert werden, da mehrere Zemente verwendet wurden. Die gegenseitige Beeinflussung von Zement und Flugasche ist bisher noch nicht eingehend aus der Sicht der Zementchemie untersucht wurden.

## 8 LITERATUR

- /1/ Richtlinie für die Erteilung von Prüfzeichen für Steinkohlenflugaschen als Betonzusatzstoff nach DIN 1045 (Prüfzeichensrichtlinie), Fassung September 1979. In: Mitteilungen des Instituts für Bautechnik, Berlin (1980), Nr. 2, S. 39
- /2/ W. Richartz: Zusammensetzung und Eigenschaften von Flugaschen. In: Zement-Kalk-Gips 37 (1984), Nr. 2, S. 62

Tabelle 1: Untersuchte Steinkohlenflugaschen

SFA Nr.	Bezeichnung	Prüf- zeichen Nr.	Fremd- überwacher	Feuerungsart	Kohleherkunft
1	EFA-Füller RM	21/101	MPA NW	Schmelzkammer	Ruhr
2	EFA-Füller ES-1/2	21/103	MPA NW	Schmelzkammer	Saar
3	Safament BII-5	21/107	ibac	Schmelzkammer	Saar
4	EFA-Füller GK	21/109	MPA NW	trocken	Ruhr
5	Safament FIII	21/110	ibac	Schmelzkammer	Saar
6	EFA-Füller ES-3	21/115	MPA NW	Schmelzkammer	Saar
7	EFA-Füller BF I	21/117	MPA NW	trocken	Ruhr
8	Safament WII-A/B	21/118	ibac	Schmelzkammer	Saar
9	EFA-Füller KM/C	21/122	MPA NW	Schmelzkammer	Ruhr
10	Safament C-III/IV	21/123	ibac	trocken	Saar
11	Safament B/4	21/124	ibac	trocken	Saar
12	EFA-Füller AB/5	21/125	MPA NW	trocken	CSSR <sup>1)</sup>
13	La Maxe/1	21/126	ibac	trocken	Saar, Lothringen
14	Waterschei-Moris- Füller	21/127	ibac	trocken	Belgien
15	Safament WIII	21/128	ibac	trocken	Saar
16	EFA-Füller GM	21/130	ibac	trocken	Saar
17	La Maxe/2	21/131	ibac	trocken	Saar, Lothringen
18	EFA-Füller BS 6	21/134	MPA NW	trocken	Ruhr
19	KW Herrenhausen, Kessel 22	21/135	IBM Br	trocken	Ruhr, USA
20	EFA-Füller BM-I/II	21/136	MPA NW	Schmelzkammer	Ruhr
21	Jade Füller	21/137	ibac	trocken	USA, Australien, Polen, Südafrika
22	EFA-Füller HM	21/138	MPA NW	trocken	Ruhr
23	HIB 30 S-B/E	21/139	ibac	trocken	Ruhr
24	HIB 30 S-F	21/140	ibac	trocken	Ruhr
25	Steament V-A	21/141	MPA NW	trocken	Ruhr
26	Safament GKM 18	21/142	ibac	trocken	Ruhr/Saar

1) Hartbraunkohle

Tabelle 2: Feuerungsart der Kraftwerke bzw. Kesselanlagen

Feuerungsart	Anzahl
Schmelzkammer	8
Trockenfeuerung	18

Tabelle 3: Provenienzen der Kohle

Provenienzen	Häufigkeit
Ruhr	10
Saar	9
Ruhr/Saar	1
Ruhr/USA	1
Saar/Lothringen	2
Belgien	1
CSSR (Hartbraunkohle)	1
USA/Australien/Polen/ Südafrika	1

Tabelle 4: Glühverlust der SFA, unlöslicher Rückstand und lösliche Bestandteile bezogen auf die glühverlusthaltige SFA

SFA <sup>1)</sup>	Glühverlust	unlöslicher Rückstand nach		lösliche Bestandteile nach	
		Aufschluß A <sup>2)</sup>	Aufschluß B <sup>2)</sup>	Aufschluß A <sup>2)</sup>	Aufschluß B <sup>2)</sup>
Nr.	M.-%				
1	1,69	83,60	11,74	14,71	86,57
2	1,45	76,44	11,30	22,11	87,25
3	1,26	75,16	12,04	23,58	86,70
4	3,53	84,23	22,97	12,24	73,50
5	2,52	62,89	12,58	34,59	84,90
6	1,88	85,99	26,77	12,13	71,35
7	2,53	84,57	22,69	12,90	74,78
8	1,91	82,02	10,64	16,07	87,45
9	1,70	79,12	11,75	19,18	86,55
10	4,04	79,59	13,90	16,37	82,06
11	4,30	86,26	19,53	9,44	76,17
12	0,78	76,37	32,62	22,85	66,60
13	3,27	84,81	18,66	11,92	78,07
14	4,25	87,31	28,12	8,44	67,63
15	1,56	76,33	26,47	22,11	71,97
16	2,96	84,13	26,14	12,91	70,90
17	3,06	74,28	17,82	22,66	79,12
18	3,21	80,93	28,48	15,86	68,31
19	4,65	82,83	28,66	12,52	66,75
20	4,25	71,27	12,37	24,48	83,38
21	1,26	88,50	31,07	10,24	67,67
22	3,52	83,08	32,22	13,40	64,26
23	3,69	84,72	23,44	11,59	72,87
24	3,42	79,33	21,18	17,25	75,40
25	1,25	82,44	17,84	16,31	80,91
26	4,21	71,01	22,18	24,78	73,61

1) siehe Tabelle 1

2) A: Aufschluß Salzsäure und Soda nach EN 196 Teil 2, Abschnitt 9  
 B: Aufschluß Salzsäure und Kalilauge nach EN 196 Teil 2, Abschnitt 10

Tabelle 5: SiO<sub>2</sub>-Gehalte in den SFA, in den Rückständen nach Aufschluß A und B

SFA <sup>1)</sup>	SiO <sub>2</sub> -Gehalt in			
	der glühverlusthaltigen SFA	der glühverlustfreien SFA	dem Rückstand nach Aufschluß A <sup>2)</sup>	dem Rückstand nach Aufschluß B <sup>2)</sup>
Nr.	M.-%			
1	54,01	54,94	56,88	49,94
2	52,83	53,61	56,68	49,33
3	54,09	54,78	52,59	49,72
4	45,13	46,78	48,79	33,15
5	48,78	50,04	53,03	42,47
6	53,69	54,72	55,73	36,44
7	45,20	46,37	49,55	33,60
8	50,97	51,96	54,95	43,44
9	50,30	51,17	46,57	54,91
10	51,86	54,04	56,47	45,37
11	50,53	52,80	54,34	45,41
12	40,87	41,19	43,95	24,01
13	50,68	52,39	54,68	45,33
14	51,77	54,07	55,52	39,96
15	45,06	45,77	50,34	36,93
16	51,80	53,38	53,44	51,70
17	49,86	51,43	55,18	46,10
18	47,17	48,73	52,05	37,64
19	41,24	43,25	46,13	40,15
20	49,98	52,20	55,31	46,74
21	57,67	58,41	60,44	48,64
22	49,39	51,19	56,79	47,67
23	50,87	52,82	53,97	41,33
24	46,65	48,30	53,47	39,44
25	48,19	48,80	53,74	41,53
26	44,44	46,39	49,25	31,94

1) siehe Tabelle 1

2) A: Aufschluß Salzsäure und Soda nach EN 196 Teil 2, Abschnitt 9  
 B: Aufschluß Salzsäure und Kalilauge nach EN 196 Teil 2, Abschnitt 10

Tabelle 6: Gehalt an lösliche Kieselsäure bezogen auf glühverlustfreie und glühverlusthaltige SFA

SFA <sup>1)</sup>	lösliche Kieselsäure nach			
	Aufschluß A <sup>2)</sup> bezogen auf		Aufschluß B <sup>2)</sup> bezogen auf	
	glühverlust- haltige SFA	glühverlust- freie SFA	glühverlust- haltige SFA	glühverlust- freie SFA
Nr.	M.-%			
1	6,46	6,57	48,15	49,98
2	9,51	9,65	47,26	47,96
3	14,56	14,75	48,10	48,71
4	4,03	4,18	37,51	38,88
5	15,43	15,83	43,44	44,56
6	5,77	5,88	43,94	44,78
7	3,29	3,38	37,57	38,55
8	5,90	6,01	46,35	47,25
9	13,45	13,68	43,85	44,61
10	6,91	7,20	45,55	47,47
11	3,66	3,82	41,66	43,53
12	7,30	7,36	33,04	33,30
13	4,30	4,45	42,22	43,65
14	3,30	3,45	40,54	42,34
15	6,63	6,74	35,28	35,84
16	5,16	5,32	38,29	39,46
17	8,87	9,15	41,64	42,95
18	5,04	5,21	36,45	37,66
19	3,03	3,18	29,46	31,21
20	10,56	11,03	44,20	46,16
21	4,18	4,23	42,56	43,10
22	2,21	2,29	34,03	35,27
23	5,15	5,35	41,18	42,76
24	4,23	4,38	38,29	39,65
25	3,89	3,94	40,78	41,29
26	9,46	9,87	37,35	38,99

1) siehe Tabelle 1

2) A: Aufschluß Salzsäure und Soda nach EN 196 Teil 2, Abschnitt 9  
 B: Aufschluß Salzsäure und Kalilauge nach EN 196 Teil 2, Abschnitt 10

Tabelle 7: Druckfestigkeit der SFA-Kalkhydrat-Mörtel;  
Prüfung in Anlehnung an DIN 51043 "Trass"

SFA	Druckfestigkeit $\beta_D$						
	Einzelwerte						Mittelwert
Nr.	N/mm <sup>2</sup>						
1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
2	0,30	0,28	0,40	0,19	0,27	0,26	0,28
3	0,45	0,32	0,44	0,46	0,42	0,46	0,43
4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
5	0,43	0,40	0,44	0,40	0,42	0,45	0,42
6	0,27	0,25	0,26	0,25	-	-	0,26
7	0,59	0,56	0,54	0,57	0,54	0,54	0,56
8	0,28	0,30	0,30	0,29	0,29	0,30	0,29
9	0,38	0,32	0,36	0,35	0,37	-	0,36
10	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
11	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)
12	0,19	0,19	0,20	0,20	0,19	0,20	0,20
13	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
14	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)
15	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)
16	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)
17	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
18	0,31	0,34	0,31	0,31	0,33	-	0,32
19	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
20	0,36	0,35	0,39	0,41	0,39	0,34	0,37
21	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
22	1,18	1,24	1,16	1,16	1,22	1,27	1,21
23	0,41	0,40	0,41	0,42	-	-	0,41
24	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
25	0,66	0,76	0,85	0,75	0,75	0,67	0,74
26	1,96	1,91	1,95	1,85	1,86	1,95	1,91

1) Probekörper zerfallen

n.b.: nicht bestimmt

Tabelle 8: Relative Druckfestigkeit der SFA-Zement-Mörtel;  
Ergebnisse der Fremdüberwachung

SFA Nr.	relative Druckfestigkeit $\beta_D$ im Alter von			Zement der Mörtel
	7 d	28 d	90 d	
	%			
1	81,1	91,8	100,6	1
2	75,3	86,8	93,0	2
3	79,2	89,8	99,7	3
4	79,8	87,1	97,0	1
5	77,9	86,3	98,4	3
6	81,9	86,8	90,5	2
7	78,9	88,0	90,9	2
8	78,2	86,9	99,7	3
9	77,2	86,2	90,3	3
10	82,6	90,1	97,8	4
11	79,0	86,4	96,7	5
12	80,0	87,5	91,1	2
13	76,5	88,1	93,0	6
14	79,9	86,7	95,7	5
15	78,7	82,5	92,0	5
16	79,3	86,5	92,2	2
17	83,1	93,5	94,8	6
18	78,7	86,5	89,5	2
19	80,9	82,3	89,2	7
20	79,1	88,2	96,0	2
21	77,3	83,2	92,6	8
22	77,2	89,8	93,4	2
23	83,0	85,4	97,6	3
24	79,4	82,9	96,2	3
25	77,1	79,5	93,4	9
26	80,7	86,5	95,5	2

Tabelle 9: Feinheit der SFA  
Ergebnisse der Fremdüberwachung

SFA Nr.	Kornanteile		Spezifische Oberfläche cm <sup>2</sup> /g	Rohdichte kg/m <sup>3</sup>	Porosität des SFA- Bettes Vol.-%
	< 0,02 mm M.-%	< 0,04 mm M.-%			
1	77,5	87,5	3520	2370	50
2	76,0	79,0	4010	2320	42
3	58,0	74,0	3610	2300	42
4	57,4	79,6	3540	2190	47
5	71,0	85,0	4500	2300	42
6	54,4	81,0	3380	2290	48
7	65,0	82,0	3240	2290	51
8	78,0	91,0	3720	2510	42
9	62,7	82,6	3300	2360	49
10	68,0	82,0	3210	2330	42
11	54,0	75,0	3270	2210	42
12	51,0	70,0	3020	2170	45
13	67,0	82,0	3560	2400	42
14	62,0	80,0	3820	2340	47
15	50,0	73,0	3340	2300	45
16	52,8	80,8	3380	2100	46
17	81,0	92,0	3970	2430	42
18	54,0	70,0	3110	2110	46
19	60,0	83,0	3950	2500	n.b.
20	71,3	86,6	3910	2290	49
21	47,0	70,0	3680	2440	47
22	62,2	79,2	3250	2240	48
23	51,0	68,0	3410	2250	42
24	51,0	68,0	3350	2260	42
25	63,8	82,4	3320	2100	45
26	57,0	78,0	3830	2270	57

n.b.: nicht bestimmt