

werden. Beim Kalk wurden 3–5 mm dicke Schichten aufgespritzt, während beim Lehm nur 1 bis 2 mm dicke Schichten möglich waren. Die Probenahme bei den ausschließlich auf Gasbeton bezogenen Untersuchungen (Abb. 1 bis Abb. 5) erfolgte durch Abschneiden von ca. 100 cm<sup>2</sup> großen Stücken und Abhobeln von 1 mm starken Schichten von diesen Stücken.

Wegen der bezüglich der Chloridaufnahme in der Größenordnung der abgeschnittenen Stücke auftretenden Inhomogenitäten lassen sich die einzelnen Diagramme einer Serie eines Prüfkörpers untereinander nur qualitativ vergleichen. Die Gesamtchloridmengen in den einzelnen Diagrammen zu einem Prüfkörper fallen unterschiedlich aus. Bei der vergleichenden Untersuchung aller drei Betonarten erfolgte die Probenahme deshalb durch Bohren an mehreren über die

Oberfläche des Prüfkörpers verteilten Stellen, wobei die Inhomogenitäten durch Mittelwertbildung ausgeblendet wurden. In allen Fällen erfolgte die Bestimmung der Chloridkonzentrationen durch Ermittlung der Gesamtchloride mit der ionenselektiven Elektrode nach (3). Der Wassergehalt der Proben wurde durch den Gewichtsverlust bei 105 °C, der auf das Trockengewicht bezogen wurde, ermittelt. Die Angabe der Chloridkonzentrationen auf den Y-Achsen der Diagramme erfolgt in Prozent Chlorid pro Einwaage an Bohrmehl. Für den darin enthaltenen Zementanteil kann für Normalbeton ca. 17 % und für Bims- und Gasbeton ca. 40 % angesetzt werden. Die Trocknung der Prüfkörper bei 65 % relativer Luftfeuchtigkeit erfolgte im Klimaschrank bei 20 °C. Die Trocknung durch Befächeln mit einer weichen Flamme wurde mit einem Bunsenbrenner mit abgedrehter Luftzufuhr durchgeführt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung wurden auf einer Fachgutachter-Tagung beim IfS am 22./23.02.1982 in Kiel vorgetragen.

#### Literatur

- [1] „Eindringverhalten von Chlorwasserstoff bzw. Calciumchlorid in Leichtbeton“, H. Bernhardt; „schadenprisma“ 3/82, 33–37
- [2] „Die Kalksanierung – Verfahren zur Sanierung chlorwasserstoffgasbeaufschlagter Stahlbeton-Elemente; Lowicki, Schuh, C. Reiter, F. Spalke; „schadenprisma“ 3/77, 37 – 41
- [3] „Chloridbestimmung nach PVC-Bränden mit ionenselektiven Elektroden“; H. Bernhardt; „schadenprisma“ 3/81, 51–56

# Wirtschaftliche Überlegung zur Sanierung chlorwasserstoffgeschädigter Eisenwerkstoffe

## (Das Drei-Bad-Verfahren)

Adolf Mohr

### Die Vorschriften

Der wirtschaftliche Aufwand bei der Sanierung chlorwasserstoffgeschädigter Eisenwerkstoffe nach Brand oder Zersetzung, z. B. von PVC, wird u. a. durch die Kosten beeinflusst, die sich aus der Beachtung und Befolgung der in den letzten Jahren erlassenen Umweltschutzgesetze ergeben. In diesen wurden Herstellung, Verpackung, Transport, Verarbeitung und insbesondere die Beseitigung von verbrauchten Chemikalien sehr strengen Vorschriften unterworfen.

### Herstellung

So bedarf die Herstellung von Reinigungsmitteln (Sanierungskemikalien) gemäß § 4 Ziffer 15 des „Bundes-Immissionsschutzgesetzes“ vom 15. März 1974 (BGBl. I S. 721), zuletzt geändert durch Gesetz vom 4. 3. 1982 (BGBl. I S. 281), der Erlaubnis.

### Verpackung und Transport

Brennbare und ätzende Reinigungs- oder Konservierungsmittel unterliegen in Verpackung und Transport der „Verordnung über die Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße“ vom 31. August 1979 und den hierzu erlassenen ergänzenden Bestimmungen und Regeln. So müssen z. B. alle Verpackungsmittel von der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) zugelassen, mit den entsprechenden Gefahrensymbolen gekennzeichnet, die Gefahrenklasse des beförderten Gutes auf dem Frachtbrief vermerkt, die entsprechenden Unfallmerblätter beigefügt und das Fahrzeug außen gegebenenfalls mit einer Warntafel versehen sein. Ähnliche Vorschriften bestehen für den Transport mit der Eisenbahn und auf Binnenwasserstraßen.

### Verarbeitung

Das Inverkehrbringen und der Umgang von gefährlichen (brennbaren, ätzenden, gesundheitsschädlichen) Arbeitsstoffen unterliegt der „Verordnung über gefährliche Arbeitsstoffe“ vom 11. Februar 1982.

In dieser Verordnung werden Kennzeichnung, Schutzmaßnahmen, gesundheitliche Überwachung der Beschäftigten, Beschäftigungsverbote genau festgelegt.

Weiter fallen unter diesen Punkt die „Unfallverhütungsvorschriften“ der Berufsgenossenschaften, die „Gewerbeordnung“, verschiedene Länderverordnungen und die von der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Bonn, erarbeiteten MAK-Werte (maximale Arbeitsplatzkonzentration).

### Beseitigung von Abfällen

(z. B. verbrauchte Sanierungskemikalien)

Zu diesem Thema wurden von dem Gesetzgeber in den letzten Jahren umfangreiche Verordnungen beschlossen: „Gesetz über die Beseitigung von Abfällen“ vom 7. 6. 1972 (BGBl. I S. 873), zuletzt geändert durch Gesetz vom 4. 3. 82 (BGBl. I S. 281). Hiernach dürfen Abfälle nur noch in zugelassenen Abfallbeseitigungsanlagen vernichtet werden,

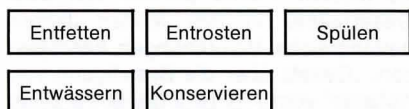
z. B. in Hessen bei der Hessischen Industriemüll GmbH (HIM), in Bayern bei der Gesellschaft zur Beseitigung von Sondermüll in Bayern (GSB).

Die „Verordnung zur Bestimmung von Abfällen“ nach § 2 Abs. 2 des Abfallbeseitigungsgesetzes systematisiert die Abfallarten nach Herkunft und Eigenschaften und nennt die Abfall-Schlüsselnummern (z. B. für saure Entrostungsmittel: 52102). Die Abfallnachweis-Verordnung verlangt das Führen von Nachweisbüchern und Begleitscheinen über den Verbleib und die ordnungsgemäße Beseitigung von Abfällen. Das Befördern von Abfällen (verbrauchten Sanierungschemikalien) unterliegt der „Verordnung über das Einsammeln und das Befördern von Abfällen“ BGBl. S. 1581 vom 29. Juli 1974. Es bedarf einer Transportgenehmigung (auch von Abfällen aus eigenem wirtschaftlichen Unternehmen) durch die zuständige Behörde, in Hessen durch den Regierungspräsidenten. Diese Genehmigung ist bei allen Abfall-Transporten im Fahrzeug mitzuführen und ist an den Nachweis einer ausreichenden Haftpflichtversicherung (in Hessen drei Millionen für Sachschäden) gebunden. Für die Beseitigung von Altölen (Korrosionsschutzölen) ist das „Gesetz über Maßnahmen zur Sicherung der Altölbeseitigung“ BGBl. I S. 2113 i.d.F. vom 11. Dezember 1979 die zu beachtende Vorschrift. Ab einer gewissen Menge werden solche Altöle kostenlos von zugelassenen Firmen abgeholt.

Während die Verantwortlichkeit für die Einhaltung der gesetzlichen Vorschriften in bezug auf Herstellung, Verpackung, Transport und Verarbeitung dem Hersteller bzw. Vertreiber (Sanierungsfirma) obliegt, ist für die bestimmungsgemäße Beseitigung von Abfällen nach einer Brandschaden-Sanierung der Auftraggeber (Versicherungsnehmer) verantwortlich, da die Sanierungs-Chemikalien durch Kauf in sein wirtschaftliches Eigentum übergehen und er somit zum Abfallerzeuger wird. Es bleibt ihm natürlich unbenommen, die Beseitigung von Abfällen bei Auftragserteilung an die Sanierungsfirma zu delegieren.

### Das Drei-Bad-Verfahren

Die Sanierung von salzsäurebeaufschlagten Eisenwerkstoffen wird seit über 15 Jahren nach folgendem Schema ausgeführt:



Aufgrund der sehr umfangreichen gesetzlichen Vorschriften und Verordnungen und der damit verbundenen

Kosten wurde ein Verfahren erarbeitet, das es ermöglicht, die bei der Sanierung von Eisenwerkstoffen eingesetzten fünf Bäder auf drei Bäder zu reduzieren:



Dieses Verfahren bietet den Sanierungsfirmen und den Auftraggebern Vorteile, denn hiermit werden Lagerhaltung, Aufwand, Überwachung, Abfallbeseitigung und die Kosten beachtlich gemindert.

### Entfetten + Entrostern

Für die Entfettung und Reinigung von Metalloberflächen werden auf dem Sanierungsgebiet vorwiegend lösungsmittelhaltige oder alkalische Produkte eingesetzt. Seit mehreren Jahren haben jedoch bei der Beizung von ferritischen Materialien sogenannte „Beizentfetter“ einen großen Markt errungen. Durch den Zusatz geeigneter Tenside in Verbindung mit Lösungsvermittlern auf Glykol- oder Alkoholbasis hat sich insbesondere Phosphorsäure zur gleichzeitigen Entfettung und Entrostung ausgezeichnet bewährt. Es muß jedoch darauf geachtet werden, daß die Ionogenität von Tensiden und Inhibitoren sich nicht gegenseitig beeinflussen. In ungünstigen Fällen kann die Hemmwirkung des Inhibitors aufgehoben werden und somit zu einem Materialangriff führen. Ein wesentliches Kriterium für die Qualität eines solchen Systems ist die Öl- und Fettemulgierbarkeit; denn nur stabile Emulsionen garantieren ein zufriedenstellendes Ergebnis. Eine Wasserstoffversprödung infolge des Eindiffundierens von Wasserstoffionen in den Eisenwerkstoff wird durch Inhibitoren und bei Anwendungstemperaturen unter 50 °C durch die geringen Kontaktzeiten ausgeschlossen.

Der Materialabtrag von kaltgewalzten Stahlblechen betrug bei einem wie vorgenannt hergestellten Entfettungs- und Entrostungsmittel bei einer Temperatur von 50 °C und einer Kontaktzeit von 24 Stunden unter 7 g je m<sup>2</sup> je Tag und lag damit wesentlich unter dem als Maximalwert zulässigen Materialangriff von 80 g je m<sup>2</sup> je Tag des Verbandes der Sachversicherer e.V. Köln, Form 2026 „Richtlinien für die Beurteilung von Sanierungschemikalien zur Beseitigung von Korrosionsschäden auf Metalloberflächen nach einem Brand“.

Der Vorteil einer phosphorsauren Entrostung liegt auch in der Vermeidung von korrosiven Salzurückständen auf Metalloberflächen in Falzen und Überlappungen. In Abhängigkeit von der Verfahrensführung wird eine dünne Schicht sekundärer und tertiärer Eisenphosphate gebildet, die einen temporären Korrosionsschutz bewirken.

### Spülen + Passivieren

Ist der Entrostungsprozeß beendet, so muß anschließend das behandelte Gut in einer ca. 1%igen Phosphorsäurelösung gespült werden, denn erst dieses Bad führt zur Ausbildung von schützenden sekundären und tertiären Eisenphosphatschichten. Eine Wasserspülung im Anschluß an das Entrostungsbad, wie sie vielfach bei Sanierungsanweisungen empfohlen wird, führt u. U. zur völligen Ablösung des Überzuges. Die unter Sauerstoffsabschluß erhaltenen Überzüge bestehen ausschließlich aus Fe(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, also primäres Eisen(II)phosphat. Die Bildung wasserunlöslicher Eisenphosphate wie Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O und FePO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O ist an die Anwesenheit von Sauerstoff gebunden. Dieser Vorgang kann durch Zusatz von geeigneten Oxidationsmitteln, wie zum Beispiel Wasserstoffperoxid beschleunigt werden. Das Schichtgewicht beträgt ca. 1 bis 1,5 g je m<sup>2</sup>.

### Entwässern + Konservieren

Hier wurden ein Wasserverdränger (Dewatering) und ein Korrosionsschutzöl sinnvoll miteinander kombiniert.

Die noch wasserfeuchten Teile aus dem Spül- und Passivierungsbad werden in diese Trocknungs- und Konservierungsflüssigkeit eingetaucht. Bereits nach wenigen Sekunden wird durch metallaffine Detergentien das Wasser zum Abperlen gebracht. Durch die geringe Grenzflächenspannung ist die Kriechwirkung in Risse und Spalten besonders ausgeprägt.

Ein nach diesen Kriterien hergestelltes Produkt der Gefahrenklasse A II der „Verordnung über brennbare Flüssigkeiten“ erreichte mit einem ölig/fettigen Film von ca. 1,6 g je m<sup>2</sup> Korrosionsschutzwerte von 30 Zyklen im Schwitzwasserwechselklima nach SFW-DIN 50 017 auf kaltgewalzten Stahlblechen. Diese Werte entsprechen einer Schutzdauer von 1–2 Jahren bei Innenlagerung oder 6–12 Monaten bei Schuppenlagerung.

Aufgrund der vorgenannten Ergebnisse ist das „Drei-Bad-Verfahren“ eine wirtschaftliche Alternative zu der bisherigen Sanierungsmethode von chlorwasserstoffgeschädigten Eisenwerkstoffen.

### Literatur

Rausch, Werner „Die Phosphatierung von Metallen“ Leutze Verlag, Saulgau, 1974

Roßmann, Christian „Metallentfettung in sauren Lösungen“ Galvanotechnik 62/ 1971