

## Eindringverhalten von Chlorwasserstoff bzw. Calciumchlorid in Leichtbeton

Helmut Bernhardt

Die Beseitigung von Chloriden, die bei einem Brand, an dem halogenierte Kunststoffe beteiligt waren, freigesetzt wurden und in die äußere Schicht (bis 10 mm) von Normalbeton eingedrungen sind, wird allgemein durch das Hochdruck-Heißwasserwaschverfahren mit alkalischen Zusätzen im Waschwasser oder bei höheren Chloridkonzentrationen bzw. größeren Eindringtiefen durch die Extraktion mit Kalkbrei erfolgreich durchgeführt. Bei Gasbeton- und Bimsbeton-Bauteilen wurden mit diesen Methoden aber schlechte Erfahrungen gemacht.

So wurden nach einem Brand im Müllbunker einer Müllverbrennungsanlage in den Bimsbetondecken der Bunkerdecke bei der Hälfte aller entnommenen Bohrproben die in Abb. 1 dargestellten Chloridverteilungen über die Bohrtiefe vorgefunden. Alle Kurven zeigen gemeinsam eine Zunahme der Chloridkonzentration ab einer Tiefe von 5 bis 20 mm. (Die Kurven aller anderen Bohrproben zeigten zwar einen mit zunehmender Bohrtiefe abfallenden Chloridgehalt, wiesen aber im Bereich von 10 bis 30 mm Bohrtiefe vergleichbare Konzentrationen auf.) Bei der Probenahme und Untersuchung von Chlorid in Normalbeton sowie Gas- und Bimsbeton findet man normalerweise immer eine Konzentrationsverteilung über die Bohrtiefe in der Form einer Exponentialfunktion mit einem hohen Chloridgehalt an der Oberfläche und mit zunehmender Tiefe niedrigeren Chloridgehalt.

Es stellte sich heraus, daß in diesem Müllbunker vor ca. fünf Jahren schon einmal ein PVC-Brand stattgefunden hatte und daß aufgrund erhöhter Chloridkonzentrationen in den äußeren Schichten der Spannbetonbalken eine Hochdruck-Heißwassersanierung durchgeführt worden war. Die Bimsbeton-Deckendielen waren damals nicht untersucht worden und wahrscheinlich mit den Balken zusammen im Hochdruckwaschverfahren gereinigt worden. Offensichtlich ist aber das Hochdruckwaschverfahren für

Bimsbeton kein geeignetes Sanierungsverfahren. Durch die hohe Porosität dieses Baustoffes wurden die in den äußeren Schichten vorliegenden Chloride beim Waschen nicht herausgespült, sondern mit der eindringenden Feuchtigkeit in größere Tiefen verschleppt.

Ähnliche Mißerfolge wurden auch bei der Sanierung von Gasbeton-Bauteilen durch das Heißwasser-Hochdruckwaschverfahren festgestellt.

In den Fällen, bei denen nach einem Brand in Bauteilen aus Bims- oder Gasbeton erhöhte Chloridkonzentrationen aufgetreten waren, ist es schwierig, Aussagen über die Korrosionsgefährdung der Armierung und über Maßnahmen zur Verhinderung solcher Korrosionen zu machen. Einerseits kann z. B. bei Gasbeton davon ausgegangen werden, daß die Betondeckung der Armierung nicht so dicht und lückenlos ist wie bei Normalbeton und deshalb der Schutz der Bewehrung durch die Alkalität des Betons weniger ausgeprägt ist, andererseits ist die Bewehrung bei Gasbeton gemäß DIN 4223 Abs. 5.4. durch eine Ummantelung zusätzlich geschützt. Zudem ist nicht bekannt, welche Sanierungsverfahren bei Gasbeton geeignet sind, die Chloride aus dem Bauteil zu entfernen.

Zur Frage der Korrosionsgefährdung der Bewehrung von Gasbeton wären vergleichende elektrochemische Messungen der Bewehrungen in Gasbeton gegenüber den Bewehrungen in Normalbeton bei verschiedenen Chloridkonzentrationen nötig. Entsprechende Untersuchungen sind geplant und sollen demnächst durchgeführt werden.

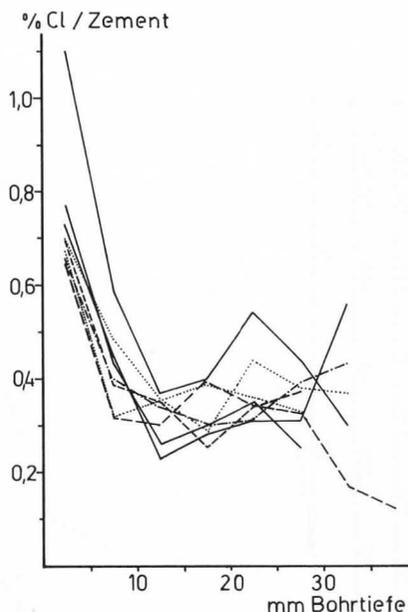


Abb. 1. Chloridkonzentrationen in einer Bimsbetondecke nach einem PVC-Brand. Nach einem früheren Brand war eine Hochdruck-Heißwasser-Sanierung durchgeführt worden.

Gegenstand der hier beschriebenen Untersuchungen sind

1. das Eindringen von Salzsäure in Gasbeton,
2. die Chloriddiffusion ins Innere bei Innenlagerungen und Lagerung im Freien,
3. die Effektivität der gängigen Sanierungsverfahren.

Um z. B. die Chloriddiffusion in Gasbeton unter verschiedenen Lagerungsbedingungen oder verschiedene Sanierungsverfahren miteinander vergleichen zu können, sind einheitliche Probekörper, die unter gleichen Bedingungen mit Salzsäure begast wurden, nötig. Zur Vorbereitung solcher Probekörper wurde ein Rezipient gebaut (Abb. 2), bei dem sich die Temperatur, die Luftfeuchtigkeit und die Salzsäuredampf-Konzentration unter der Probe regulieren und messen lassen. Dieser Rezipient besteht aus einer Wanne (100 cm breit, 50 cm tief und 25 cm hoch), auf die eine Gasbetonplatte aufgelegt werden kann. Die Temperatur in der Wanne läßt sich durch zwei Halogenlampen (je 1000 W) vorgeben und mit einem Thermoelement, das direkt unter der Gasbetonplatte angebracht ist, messen.

Die Konzentrationen an Wasser und Chlorwasserstoff im Gasraum des Rezipienten werden mit der durchgesaugten Luft vorgegeben. Wasserdampf wird durch die Regelung der Heizleistung bei der Verdampfung von Wasser aus einem Rundkolben dosiert. Chlorwasserstoff wird durch Zutropfen von konzentrierter Schwefelsäure zu einer siedenden, konzentrierten Kochsalzlösung freigesetzt. Wasserdampf und freigesetztes Chlorwasserstoffgas werden mit der in einem Rohrofen vorgewärmten, angesaugten Luft dem Rezipienten zugeführt. Für eine homogene Verteilung der Gaskomponenten und der Wärme im Gasraum des Rezipienten sorgt ein Ventilator. Die Zuführung der beladenen Luft erfolgt durch Absaugen von Luft (über eine Natriumhydroxidvorlage zur Neutralisation des Chlorwasserstoffes) auf der anderen Seite des Rezipienten.

Die Kontrolle der Konzentrationen an Chlorwasserstoff im Gasraum wird durch Absaugen definierter Gasvolumina mit einer 100 ml-Balgenpumpe durch eine silbernitrat-haltige Vorlage, in der Chlorwasserstoff absorbiert und das Chlorid ausgefällt wird, in Abständen durchgeführt. Die quantitative Bestimmung erfolgt durch turbidimetrische Messung des kolloidal in Lösung gehaltenen Silberchlorids.

Die Feuchtigkeit im Gasraum wird (zusammen mit Chlorwasserstoff) durch Absaugen definierter Volumina durch eine Vorlage mit Silikagel bestimmt. Wasser und Chlorwasserstoff werden an Sili-

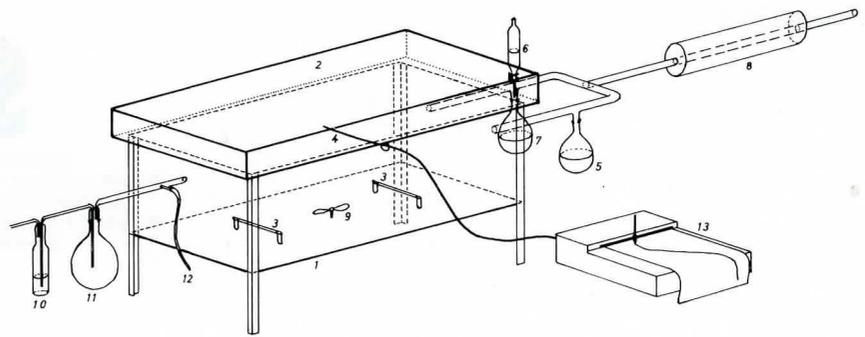


Abb. 2. Versuchsaufbau zur kontrollierten HCl-Begasung von Bauteilen. 1 Rezipient, 2 Gasbeton-Probekörper, 3 Halogenlampen, 4 Thermoelement, 5 Wasserverdampfer, 6 Tropftrichter mit konz. Schwefelsäure, 7 HCl-Generator mit NaCl-Lösung, 8 Rohrofen, 9 Ventilator, 10 Natriumhydroxid-Vorlage, 11 Rücklaufsicherung für die Vorlage, 12 Entnahmeschlauch für Gasproben, 13 Blattschreiber für Temperatur.

kagel adsorbiert, und aus der Gewichtszunahme des Röhrchens mit Silikagel und dem abgesaugten Gasvolumen läßt sich die Summe der Konzentrationen an Wasser und Chlorwasserstoff ermitteln. Nach Abzug der gleichzeitig ermittelten Konzentration des Chlorwasserstoffes erhält man die Luftfeuchtigkeit selbst.

Mit Hilfe dieses Gerätes wurden Gasbetonplatten mit Chlorwasserstoff begast (Abb. 3). Jede Platte wurde danach in vier Teile zerschnitten. Ein Teil wurde unter einer Bedachung außen gelagert; ein anderer Teil wurde unter Innenraumklima gelagert. Von beiden Teilen wurden in Abständen über einen Zeitraum von fast 1½ Jahren Proben entnommen und auf ihren Chloridgehalt hin untersucht. Bei der Probenahme wurden von der

begasteten Seite her bis in eine Tiefe von 30 mm mit einem Hobel 1 mm starke Schichten abgehoben und untersucht. Zur Chloridbestimmung wurden die Proben in heißem Wasser (ohne Salpetersäurezusatz, um nur wasserlösliche Chloride zu bestimmen) gelöst und filtriert. Das Filtrat wurde mit 5 ml einer Mischnitrat-Lösung (170 g NaNO<sub>3</sub>, 64 g Mg [NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, 63 g Al [NO<sub>3</sub>]<sub>3</sub>, 17 g AgNO<sub>3</sub> und 250 ml konz. HNO<sub>3</sub> in 1 l Wasser) versetzt, zu 100 ml aufgefüllt und bei 420 nm photometrisch vermessen. Die über eine Eichkurve erhaltene Chloridkonzentration in der Lösung wurde auf die Probeneinwaage bezogen und ergab die Chloridkonzentration im Gasbeton.

In den Abbildungen 4 und 5 sind diese Chloridkonzentrationen gegen die Ent-

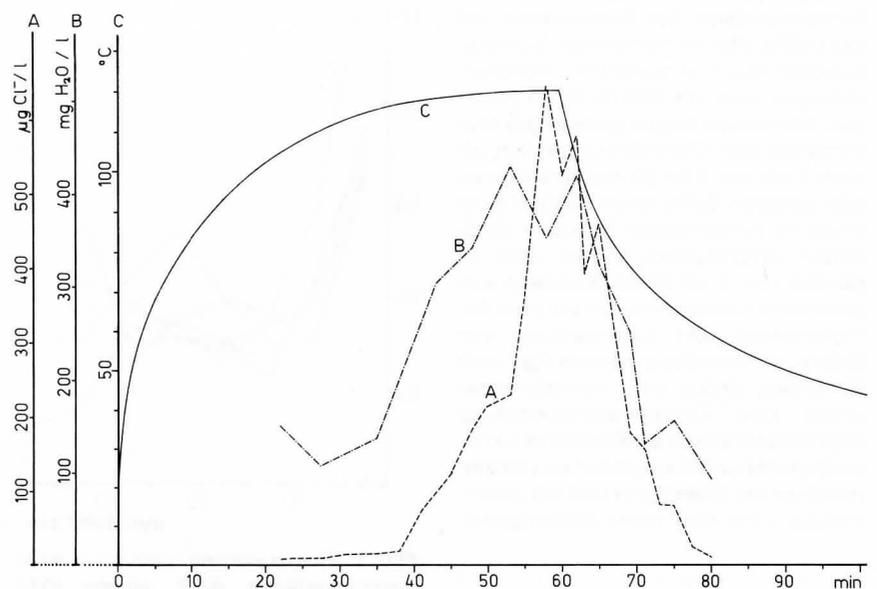


Abb. 3. Meßwerte beim Begasungsversuch. A HCl-Konzentration, B Wasserdampf-Konzentration, C Temperatur während des Versuchs.

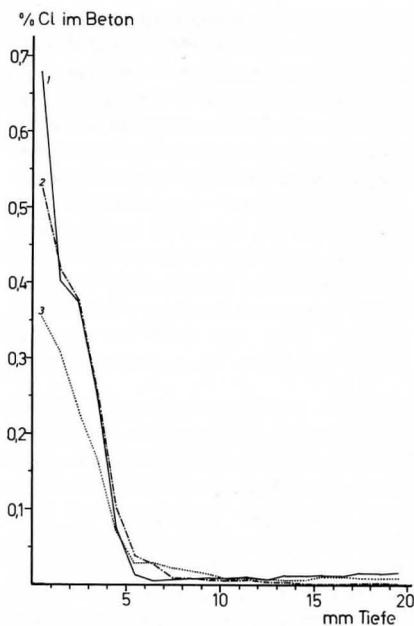


Abb. 4. Chlorid-Konzentrationsprofile nach der Begasung, Innen-Lagerung nach 1. 10 Tagen, 2. 125 Tagen und 3. 450 Tagen.

nahmetiefe der Probe aus dem Beton aufgetragen. Aus den einzelnen Abbildungen geht die zeitliche Änderung des Konzentrationsprofils der wasserlöslichen Chloride über die Tiefe hervor.

Bei Innenraumlagerung (Abb. 4) wurde während des Untersuchungszeitraumes kein weiteres Eindringen in den Gasbeton-Probekörper festgestellt. Jenseits der ursprünglichen Eindringtiefe von ca. 5 mm wurde stets nur die bereits vorher im Gasbeton vorhandene Grund-Chloridkonzentration ermittelt.

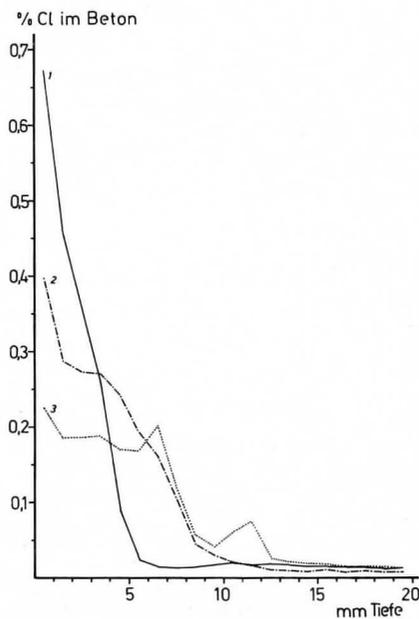


Abb. 5. Chlorid-Konzentrationsprofile nach der Begasung, Außen-Lagerung nach 1. 10 Tagen, 2. 125 Tagen und 3. 450 Tagen.

Im Bereich bis 5 mm kann aus dem Abflachen der Konzentrationsprofile im Laufe der Zeit eine gewisse Bindung von Chlorid durch den Gasbeton erkannt werden. (Gebundene Chloride werden bei der hier angewandten Lösung durch heißes Wasser nicht gelöst, so daß das Meßergebnis um deren Anteil unter der Gesamtchloridkonzentration liegt.)

Ein Eindringen der Chloride in das Innere des Bauteils erfolgt nur bei Lagerung im Freien (Abb. 5). Obwohl der Probekörper unter einer Überdachung keinem direk-

ten Angriff durch Regenwasser ausgesetzt war, konnten die in der Oberflächenschicht (0–5 mm) haftenden Chloride weiter eindringen. Wahrscheinlich ist die mit der Luftfeuchtigkeit im Gleichgewicht stehende Feuchte des Gasbetonbauteils für die Beweglichkeit der Chloride ausreichend.

Bei ausreichender Luftfeuchtigkeit und höherer Chloridkonzentration in der Oberflächenschicht ist also damit zu rechnen, daß die Chloride weiter einwandern. In solchen Fällen und auch besonders dann, wenn schon in größerer Tiefe erhöhte Konzentrationen vorliegen, sollten unter geeigneten Bedingungen eine Extraktion oder ein Auswaschen der Chloride durchgeführt werden. Es bieten sich dafür bisher die Hochdruck-Heißwasser-Sanierung und die Extraktion mit Kalkbrei an.

Zur Ermittlung der Wirksamkeit dieser Methoden bei Leichtbeton wurden folgende Versuche durchgeführt:

1. An einem Teilstück der begasteten Leichtbetonplatte wurde durch eine Sanierungsfirma eine Hochdruck-Heißwasser-Sanierung mit alkalischer Lösung durchgeführt.
2. An einem anderen Teilstück wurden nacheinander mehrere Kalkbrei-Extraktionen (nach Lowicki, Schuh, Reiter und Spalke; „schadenprisma“ 3/77, S. 37-41) vorgenommen. Abweichend von der dort beschriebenen Vorgehensweise wurde in dieser Untersuchung die Kalkschicht 24 Stunden auf dem Probekörper belassen.

Nach der Hochdrucksanierung bzw. nach jeweils zwei Kalkbrei-Extraktionen wurde das Konzentrationsprofil im Gasbeton-Probekörper ermittelt. Die dabei erhaltenen Diagramme sind in Abb. 6 zusammengestellt. Zum Vergleich ist auch das 10 Tage nach der Begasung ermittelte Konzentrationsprofil dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die Heißwasser-Hochdrucksanierung einen merklichen Anteil der Chloride aus dem Gasbeton entfernt. Auf der anderen Seite wird aber ein gewisser Teil tiefer eingespült.

Die Hochdruck-Heißwasser-Sanierung ist offensichtlich nur geeignet, geringere Mengen Chlorid aus der Oberflächenschicht teilweise zu entfernen, wenn es vertretbar ist, daß bis zu 50% der Chloride nicht nur im Bauteil bleiben, sondern sich auch in die Tiefe verteilen.

Auch die Extraktion mit Kalkbrei führte bei Gasbeton nicht zum Erfolg. Es zeigte sich, daß mit wiederholten Kalkbreibeschichtungen die Chloride ständig weiter in das Innere des Probekörpers getrieben werden.

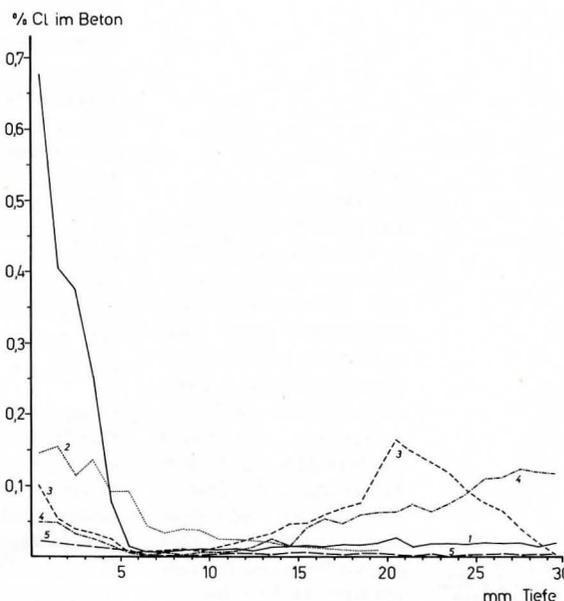


Abb. 6. Chlorid-Konzentrationsprofile. 1. 10 Tage nach der Begasung, 2. nach einer Hochdruck-Heißwasser-Sanierung, 3. nach zweimaliger, 4. sechsmaliger und 5. achtmaliger Kalkbrei-Sanierung.

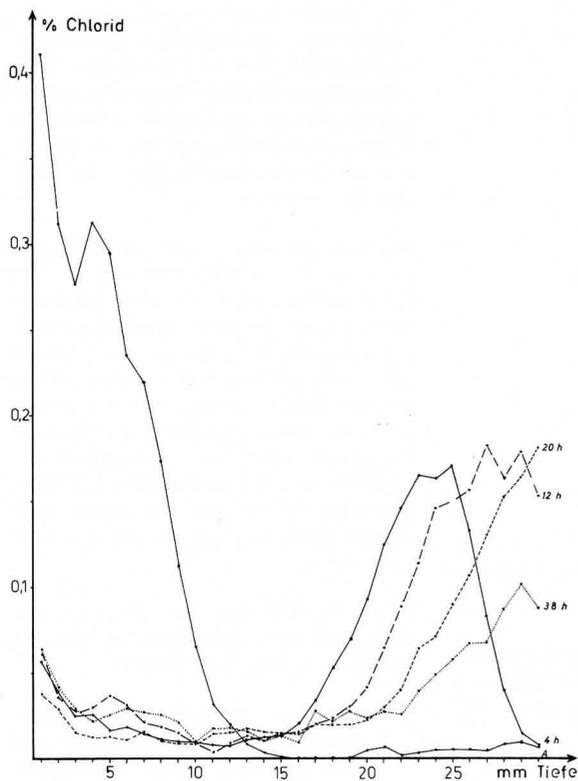


Abb. 7. Konzentrationsprofile in einem HCl-begasteten (A) und mit Kalkbrei beschichteten Gasbeton-Probekörper 4, 12, 20 und 38 Stunden nach der Beschichtung durch die Verputz-Technik.

Diese Feststellung und die Beobachtung, daß schon innerhalb einer halben Stunde nach dem Auftragen des Kalkbreis sich Risse in der Kalkschicht bildeten und der Kalk sich in Stückchen von wenigen  $\text{cm}^2$  aufwölbte, führten zu der Vermutung, daß durch die Porosität die Wasseraufnahme des Gasbetons zu groß ist, um in der Kalk-

schicht ausreichend Feuchtigkeit zurückzulassen. Die austrocknende Kalkschicht reißt ein und hebt sich schließlich vom Gasbeton ab. Dadurch kann auch der bei der Kalkbreisanierung wirksame Effekt, daß Feuchtigkeit ausschließlich von der Oberfläche der Kalkschicht verdunstet, nicht eintreten.

Bei einer richtig verlaufenden Kalkbreisanierung (auf Normalbeton) dringt Wasser aus der Kalkbreischicht in den Beton ein und spült dabei die in der Betonoberfläche vorhandenen Chloride zunächst einmal tiefer in den Beton hinein. Dieser Vorgang wird überlagert durch ein gleichzeitiges Verdunsten von Wasser von der Kalkoberfläche. Die dabei langsam austrocknende Kalkschicht saugt schließlich die in den Beton eingedrungene Feuchtigkeit wieder auf. Das zurückströmende Wasser spült die gelösten Chloride zurück und weiter bis in die Kalkschicht.

Beim Ein- und Auswaschen der Chloride verflacht sich allerdings das Konzentrationsmaximum. Zusätzlich findet eine Diffusion (Wandern von Chloriden in Richtung abfallender Konzentration) statt. Dadurch flacht sich das Konzentrationsprofil ebenfalls ab. Nach dem vollständigen Austrocknen liegt in der Kalkschicht nur ein gewisser Teil des ganzen Konzentrationsprofils vor. Dieser Anteil kann dann mit der Kalkschicht entfernt werden. Deshalb sind bei der Extraktion mit Kalkbrei meist mehrere Arbeitsgänge nötig.

Um festzustellen, ob sich in Gasbeton ähnliche Vorgänge abspielen, wurde ein anderer, oberflächlich mit Chlorid verseuchter Probekörper mit Kalkbrei beschichtet. Nach der Beschichtung wurden zu verschiedenen Zeiten Proben entnommen, um die zeitliche Änderung des Konzentrationsprofils zu verfolgen. Diese Messungen sind in Abb. 7 dargestellt. Der Übersichtlichkeit wegen sind nicht alle gemessenen Kurven eingetragen. Es konnte aber festgestellt werden, daß auch nach 100 Stunden noch keine Umkehrung der Bewegungsrichtung der Chloride eingetreten war.

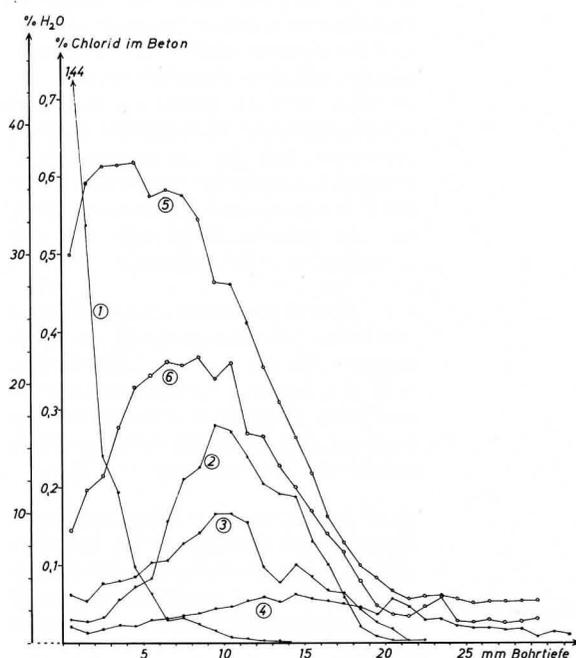


Abb. 8. Konzentrationsprofile von Chlorid und Wasser in einem Gasbeton-Probekörper zu verschiedenen Zeiten nach dem Aufspritzen von Kalkschlämme. 1. Chlorid vor dem Aufspritzen, 2. Chlorid 8 Stunden nach dem Aufspritzen, 3. Chlorid 48 Stunden nach dem Aufspritzen, 4. Chlorid 72 Stunden nach dem Aufspritzen, 5. Wasser nach 8 Stunden, 6. Wasser nach 48 Stunden.

Bei Gasbeton und anderen porösen Materialien (wie z. B. Bimsbeton) läuft der Mechanismus offensichtlich anders ab. Zunächst dringt auch hier das Wasser in das Bauteil ein und spült Chloride von der Oberfläche ins Innere. Durch das teilweise Abheben der Kalkschicht erfolgt die Austrocknung aber nicht mehr durch die Kalkschicht hindurch, sondern zunächst von der Gasbeton-Oberfläche und schließlich wegen der hohen Porosität aus dem Inneren des Bauteils. Die anfangs eingespülten Chloride werden nicht mehr zurücktransportiert. Beim nächsten Arbeitsgang werden die Chloride nur noch weiter ins Bauteilinnere gespült.

Es lag daher nahe, zu versuchen, mit dem Kalkbrei ein höheres Wasserangebot vorzugeben, um ein Einreißen der Kalkschicht zu verhindern. Dafür wurde in einem weiteren Versuch ein chloridbeaufschlagter Probekörper mit einer sehr dünnflüssigen Kalkschlämme eingespritzt. (Die von Lowicki u. a. vorgeschla-

gene Technik des Anputzens ließ sich bei dieser Konsistenz nicht mehr anwenden.) Auch bei dieser Vorgehensweise ließ sich ein vorzeitiges Einreißen der Kalkschicht nicht verhindern. Entsprechend fielen auch die Konzentrationsprofile, die zu verschiedenen Zeiten nach dem Aufbringen der Kalkschlämme ermittelt wurden, aus.

In Abb. 8 sind diese Profile wiedergegeben. Gegenüber den vorbeschriebenen Messungen wurden die Chloridkonzentrationen hier durch saures Lösen und potentiometrische Bestimmung (nach Bernhardt, „schadenprisma“ 3/81 S. 51-56) ermittelt. Diese Methode kann nur die Gesamtchloridkonzentration wiedergeben und erlaubt keine Unterscheidung von löslichen und unlöslichen Chloriden. Neben den Chlorid-Konzentra-

tionsprofilen sind auch die ermittelten Werte des prozentualen Feuchtigkeitsgehalts als Kurven dargestellt.

Es ist zu erkennen, daß die Hauptmenge der Chloride innerhalb von 8 Stunden in einen Bereich von 5 bis 15 mm Tiefe eingespült wurde und anschließend dort blieb. In den folgenden Stunden flachte sich lediglich das Maximum bei ca. 10 mm Tiefe durch „Diffusion“ nach innen und außen ab.

Der Anstieg der Feuchtigkeits-Kurve (6) nach 48 Stunden von der Oberfläche bis zum Maximum bei 7 bis 11 mm Tiefe bestätigt die oben angeführte Hypothese, daß die Verdunstung des Wassers auch aus dem Inneren des Gasbeton-Bauteils erfolgt und damit ein Rückspül-effekt ausbleibt.

Inzwischen wurden im Labor des IfS Versuche durchgeführt, die anstatt Kalk ein geeigneteres Material für die Extraktion von Chlorid aus Gasbeton untersuchen. Zu gegebener Zeit soll darüber in dieser Zeitschrift berichtet werden.

Die grundlegende Untersuchung der Korrosionsanfälligkeit der Armierung im Gasbeton konnte bisher noch nicht durchgeführt werden. Die Beurteilung von Chloridgehalten im Gasbeton ist ohne den Vergleich mit zulässigen Grenzwerten, unterhalb derer mit Korrosionen nicht zu rechnen ist, nicht möglich.

Bei Bimsbeton, bei dem außer der Porosität der Zuschlagstoffe ansonsten ähnliche Verhältnisse vorliegen wie im Normalbeton, kann der Grenzwert von 0,4 % Chlorid pro Zementanteil des Betons zugrunde gelegt werden.

# Explosionsgefahren beim Umgang mit Acetylen

Gerrit Marcks

## Einleitung

Unter den technisch genutzten brennbaren Gasen nimmt Acetylen eine Sonderstellung ein, weil es unter erheblicher Energiefreigabe – 227 kJ/mol – zu Kohlenstoff und Wasserstoff zerfallen kann. Vergleicht man die Zerfallsenergie des Acetylens mit der des Sprengstoffes TNT, so entspricht energiemäßig

1 kg  $C_2H_2$  etwa 1,9 kg TNT.

Acetylen kann daher auch als ein gasförmiger Sprengstoff angesehen werden.

Die ersten systematischen Untersuchungen des Acetylens führte Berthelot aus. Berthelot war es auch, der 1883 vor den vom komprimierten und verflüssigten Acetylen ausgehenden Explosionsgefahren warnte. Die ersten Versuche, Acetylen industriell zu nutzen, führten – da die Warnungen Berthelots nicht hinreichend beachtet wurden – zu schweren Explosionsunglücken. Diese veranlaßten die

zuständigen Behörden, spezielle Vorschriften in bezug auf den Umgang mit Acetylen zu erlassen. In Deutschland war es 1896 der Berliner Polizeipräsident, der als erster nach zwei Acetylenexplosionen eine Verordnung erließ, durch die im wesentlichen eine Anzeigepflicht für Acetylenanlagen eingeführt, eine Beschränkung des zulässigen Gasdruckes vorgeschrieben, eine Abnahmepflicht für die Acetylenapparate eingeführt und Ausnahmen für staatliche wissenschaftliche Institute festgelegt wurden. Die heute gültige Acetylenverordnung kann auch als eine Weiterentwicklung dieser Polizeiverordnung angesehen werden.

Die allgemein an Acetylenanlagen zu stellenden sicherheitstechnischen Forderungen sind im § 3 und zugehörigem Anhang der Acetylenverordnung zusammengefaßt. Zur Abwendung der durch die Zerfallsfähigkeit des Acetylens bedingten Explosionsgefahren werden die im folgenden zitierten Anforderungen erhoben:

„Insbesondere ist dafür zu sorgen, daß Drücke und Temperaturen nicht entste-

hen, bei denen Acetylen zerfallen kann, oder, falls dies nicht möglich ist, die Anlagen den Beanspruchungen sicher widerstehen, die bei einem Acetylenzerfall auftreten können.“

Die sicherheitstechnische Beurteilung einer Acetylenanlage besteht im wesentlichen aus den Aufgaben:

1. Bestimmung der Bereiche, in denen ein Acetylenzerfall möglich ist und
2. Bestimmung der Beanspruchungen, denen diese Anlageteile im Falle eines Acetylenzerfalls ausgesetzt sein werden.

## Zündquellen

Wie beim Sprengstoff wird zur Einleitung eines Acetylenzerfalls eine Zündquelle benötigt. Als Zündquellen können heiße Gase, heiße Oberflächen, elektrische und mechanische Funken und exotherme Reaktionen wirken.

Die zur Einleitung eines fortschreitenden Zerfalles erforderliche Energie ist beim Acetylen stark vom Gasdruck abhängig.

Dipl.-Phys. Gerrit Marcks, Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM), Berlin