

Modellhafte elektrochemische Salzminderung von Objekten aus Elbsandstein am Dresdner Zwinger

Elektrochemische Salzminderung von Kulturgut aus Sandstein dargestellt an Objektteilen aus dem Dresdner Zwinger

Abschlußbericht

Aktenzeichen: 23783-45
Zuwendungsempfänger: CITec Concrete Improvement Technologies GmbH
Projektbearbeiter: Dipl.-Chem. Hagen Grünzig
Projektbeginn: 27.03.2006
Laufzeit: 2,5 Jahre
Berichtszeitraum: 27.03.2006 bis 30.11.2008

Dresden, November 2008

Inhaltsverzeichnis:

1. Zusammenfassung	6
2. Anlaß und Zielsetzung des Projektes	8
3. Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden	10
3.1 Arbeitspaket 1: Anpassung der CITec-Elektrodensysteme an die stark gegliederten Oberflächen von Sandsteinobjekten	10
3.2 Arbeitspaket 2: Ermittlung eines optimierten Strom/Spannungsregimes	11
3.3 Arbeitspaket 3: Überprüfung der pH-Beständigkeit der Sandsteinoberfläche	16
3.4 Arbeitspaket 4: Untersuchungen bei komplexen Salzbelastungen, Untersuchungen von Mehrstoffbelastungen	19
3.5 Arbeitspaket 5: Entwicklung einer Technologie zum katodischen Schutz metallischer Bauteile während der elektrochemischen Entsalzung	20
3.5 Arbeitspaket 6: Erprobung eines Verfahrens zur Trocknung der entsalzten Bauteile	20
3.6 Arbeitspaket 7: Salzminderung an Ausbaustücken aus dem Zwinger zur Überprüfung der Anwendbarkeit am Dresdner Zwinger	20
3.7 Arbeitspaket 8: Durchführung der Pilotsalzminderung	25
3.8 Dokumentation und Erstellung des Abschlußberichtes	28
4. Ergebnisse	29
4.1 Arbeitspaket 1: Anpassung der CITec-Elektrodensysteme an die stark gegliederten Oberflächen von Sandsteinobjekten	29
4.2 Arbeitspaket 2: Ermittlung eines optimierten Strom/Spannungsregimes	31
4.3 Arbeitspaket 3: Überprüfung der pH-Beständigkeit der Sandsteinoberfläche	44
4.4 Arbeitspaket 4: Untersuchungen bei komplexen Salzbelastungen, Untersuchungen von Mehrstoffbelastungen	46
4.5 Arbeitspaket 5: Entwicklung einer Technologie zum katodischen Schutz metallischer Bauteile während der elektrochemischen Entsalzung	53
4.6 Arbeitspaket 6: Erprobung eines Verfahrens zur Trocknung der entsalzten Bauteile	54
4.7 Arbeitspaket 7: Salzminderung an Ausbaustücken aus dem Zwinger zur Überprüfung der Anwendbarkeit am Dresdner Zwinger	54
4.8 Arbeitspaket 8: Durchführung der Pilotsalzminderung	61
4.9 Dokumentation und Erstellung des Abschlußberichtes	70
5. Diskussion	71
5.1 Arbeitspaket 1: Anpassung der CITec-Elektrodensysteme an die stark gegliederten Oberflächen von Sandsteinobjekten	71
5.2 Arbeitspaket 2: Ermittlung eines optimierten Strom/Spannungsregimes	71
5.3 Arbeitspaket 3: Überprüfung der pH-Beständigkeit der Sandsteinoberfläche	72
5.4 Arbeitspaket 4: Untersuchungen bei komplexen Salzbelastungen, Untersuchungen von Mehrstoffbelastungen	72
5.5 Arbeitspaket 5: Entwicklung einer Technologie zum katodischen Schutz metallischer Bauteile während der elektrochemischen Entsalzung	72
5.6 Arbeitspaket 6: Erprobung eines Verfahrens zur Trocknung der entsalzten Bauteile	73
5.7 Arbeitspaket 7: Salzminderung an Ausbaustücken aus dem Zwinger zur Überprüfung der Anwendbarkeit am Dresdner Zwinger	74
5.8 Arbeitspaket 8: Durchführung der Pilotsalzminderung	74
6. Schlußfolgerungen	75
7. Literaturverzeichnis	75
Anhang	Literaturbericht

Verzeichnis der Abbildungen:

- Abbildung 1: Ionenchromatografie zur Bestimmung der steinschädigenden Species
- Abbildung 2: Anionenchromatogramm eines wäßrigen Sandsteineluates
- Abbildung 3: Prüfkörper nach der Versalzung (Beginn der Trocknungsphase)
- Abbildung 4: Prüfkörper aus Altmaterial nach der Versalzung (getrocknet)
- Abbildung 5: Aufbau elektrochemische Salzminderung
- Abbildung 6: Schematischer Aufbau einer elektrochemischen Salzminderung
- Abbildung 7: Versuchsaufbau zur Ersterprobung der pH-Optode
- Abbildung 8: pH-Optode bei der Ersterprobung
- Abbildung 9: Versuchsaufbau mit Erfassung der Ladungsmenge beim Einsatz der pH-Optode
- Abbildung 10: optimierte pH-Optode
- Abbildung 11: Schema der einseitigen Wandentsalzung
- Abbildung 12: Versuchsaufbau zur einseitigen Wandentsalzung/ Prüfkörper horizontal
- Abbildung 13: Elektrodenanordnung bei der einseitigen Wandentsalzung
- Abbildung 14: Versuchsaufbau zur einseitigen Wandentsalzung/ Prüfkörper vertikal
- Abbildung 15: Anordnung der eingebetteten Stahlstäbe
- Abbildung 16: Impedanzmessung zwischen 2 Edelstahlelektroden/ Prüfkörper vertikal
- Abbildung 17: Lage der Probenahmestellen/ Pilotsalzminderung, [cm]
- Abbildung 18: Aufbau der Pilotsalzminderung im Dresdner Zwinger
- Abbildung 19: Pilotsalzminderung/ Testfläche beim Umbau
- Abbildung 20: Schema der einseitigen Wandentsalzung Zwinger
- Abbildung 21: Adsorbermatte für Anionen
- Abbildung 22: Adsorbermatte für Anionen, Ausführung für die einseitige Wandentsalzung
- Abbildung 23: Streifenanode für die einseitige Wandentsalzung
- Abbildung 24: Natriumwanderung Prüfkörper 1
- Abbildung 25: Zusammenstellung der Natriumwanderung in den Prüfkörpern
- Abbildung 26: Sulfatwanderung Prüfkörper 1
- Abbildung 27: Zusammenstellung der Sulfatwanderung in den Prüfkörpern
- Abbildung 28: Vergleichsdarstellung Sulfatwanderung Vorversuch 100 V
- Abbildung 29: Analyseergebnisse der Regeneration der Elektroden nach der Salzminderung
- Abbildung 30: Analyseergebnisse der Regenerierung der Elektroden nach der Salzminderung normiert auf die Ionenladung
- Abbildung 31: Feuchteverteilung Prüfkörper 1
- Abbildung 32: Zusammenstellung der Feuchteverteilung in den Prüfkörpern
- Abbildung 33: Verfärbung Prüfkörper 1
- Abbildung 34: Bohrproben Prüfkörper 1/ 24 Tage
- Abbildung 35: Zusammenstellung der Verfärbung der Prüfkörper
- Abbildung 36: Natriumwanderung Prüfkörper 5
- Abbildung 37: Natriumwanderung Prüfkörper 11
- Abbildung 38: Sulfatwanderung Prüfkörper 5
- Abbildung 39: Sulfatwanderung Prüfkörper 11
- Abbildung 40 Analyseergebnisse der Regenerierung der Elektroden nach der Salzminderung/ Versuchsserie 2
- Abbildung 41: Entwicklung des pH-Wertes während einer elektrochemischen Salzminderung
- Abbildung 42: Entwicklung des pH-Wertes und der Ladungsmenge bei einer elektrochemischen Salzminderung
- Abbildung 43: Natriumwanderung Prüfkörper 9/ Reinhardtsdorf
- Abbildung 44: Calciumwanderung Prüfkörper 9/ Reinhardtsdorf
- Abbildung 45: Natriumwanderung Prüfkörper C11/ Altmaterial Cottaer
- Abbildung 46: Calciumwanderung Prüfkörper C11/ Altmaterial Cottaer
- Abbildung 47: Chloridwanderung Prüfkörper 9/ Reinhardtsdorf
- Abbildung 48: Sulfatwanderung Prüfkörper 9/ Reinhardtsdorf

- Abbildung 49: Chloridwanderung Prüfkörper C11/ Altmaterial Cottaer
- Abbildung 50: Sulfatwanderung Prüfkörper C11/ Altmaterial Cottaer
- Abbildung 51: Gehalte an Natrium, Zwischenraum zwischen Elektrode 2 und 3/ Prüfkörper horizontale Anordnung
- Abbildung 52: Gehalte an Calcium, Zwischenraum zwischen Elektrode 2 und 3/ Prüfkörper horizontale Anordnung
- Abbildung 53: Gehalte an Sulfat, Zwischenraum zwischen Elektrode 2 und 3/ Prüfkörper horizontale Anordnung
- Abbildung 54: Prüfkörper nach der Salzminderung/ horizontale Anordnung
- Abbildung 55: Gehalte an Natrium, Zwischenraum zwischen Elektrode 2 und 3/ Prüfkörper vertikale Anordnung
- Abbildung 56: Gehalte an Calcium, Zwischenraum zwischen Elektrode 2 und 3/ Prüfkörper vertikale Anordnung
- Abbildung 57: : Gehalte an Sulfat, Zwischenraum zwischen Elektrode 2 und 3/ Prüfkörper vertikale Anordnung
- Abbildung 58: Feuchtegehalte an einer Katode/ Prüfkörper vertikale Anordnung
- Abbildung 59: Salzgehalte an einer Katode/ Prüfkörper vertikale Anordnung
- Abbildung 61: Stoffmengen an Kationen, Zwinger Punkt 1, oben
- Abbildung 62: Gehalte an Stoffmengenäquivalenten von Kationen, Zwinger Punkt 1, oben
- Abbildung 63: Gehalte an Kationen, Zwinger Punkt 2, Mitte
- Abbildung 64: Gehalte an Kationen, Zwinger Punkt 3, unten
- Abbildung 65: Gehalte an Anionen, Zwinger Punkt 1, oben
- Abbildung 66: Stoffmengen an Anionen, Zwinger Punkt 1, oben
- Abbildung 67: Gehalte an Stoffmengenäquivalenten von Anionen, Zwinger Punkt 1, oben
- Abbildung 68: Gehalte an Anionen, Zwinger Punkt 2, Mitte
- Abbildung 69: Gehalte an Anionen, Zwinger Punkt 3, unten
- Abbildung 70: Ergebnisse der Regenerierung, Zusammenstellung der entzogenen Salzmassen
- Abbildung 71: Ergebnisse der Regenerierung, Zusammenstellung der entzogenen Salze, Angabe als Stoffmenge [mmol]
- Abbildung 72: Ergebnisse der Regenerierung, Zusammenstellung der entzogenen Salze, Angabe als Äquivalentstoffmenge [mVal]
- Abbildung 73: Darstellung der Feuchte Pilotsalzminderung Zwinger

Verwendete Abkürzungen:

- BAM: Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung Berlin
- E: elektrische Feldstärke
- IDK e.V.: Institut für Diagnostik und Konservierung an Denkmälern in Sachsen und Sachsen-Anhalt e.V.
- IFS: Institut für Steinkonservierung e.V. Mainz
- KSI: Kurt-Schwabe-Institut Meinsberg (KSI)
- SIB: Staatsbetrieb Sächsisches Immobilien- und Baumanagement Niederlassung Dresden 1
- SLUB: Sächsischen Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden
- STFI: Sächsischen Textilforschungsinstitut e.V. Chemnitz
- Ca^{2+} : Calcium
- Mg^{2+} : Magnesium
- Na^+ : Natrium
- K^+ : Kalium
- NH_4^+ : Ammonium
- Cl^- : Chlorid
- SO_4^{2-} : Sulfat
- $\text{NO}_2^- / \text{NO}_3^-$: Nitrit/ Nitrat
- ν : Wanderungsgeschwindigkeit
- ϵ : Dielektrizitätskonstante

- η dynamische Viskosität
- z Zetapotential an der Oberfläche der Steinmatrix
- Σ : Summe

1. Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes wurde ein Verfahren zur elektrochemischen Salzminderung von Elbsandstein entwickelt, das als Referenzanwendung am Dresdner Zwinger zum Einsatz kam. Hierbei stand die schonende, tiefgreifende und gleichzeitig schnelle Entsalzung von kulturhistorisch wertvollen Sandsteinobjekten im Mittelpunkt der Arbeiten.

Im Rahmen des Arbeitspaketes 1 erfolgte die Entwicklung und Fertigung von Werkzeugen für die elektrochemischen Salzminderung an Sandstein. Dazu wurden verbesserte Elektroden geschaffen. Diese Elektroden lassen sich gut an Sandsteinoberflächen anpassen. Außerdem sind sie mit pH-Wert stabilisierenden Matten ausgerüstet.

Im zweiten Arbeitspaket wurde das Strom-Spannungsregime an einer Einstoffsalzbelastung optimiert. Hierbei traten massive pH-Wert-Veränderungen auf. Es kam ausgehend vom Anodenbereich zu starken Ansäuerungen. Diese verursachten Entfärbungen der Versuchskörper aus Sandstein. Zur Vermeidung solcher Ansäuerungen wurde die Spannungsversorgung um eine rechnergestützte Steuerung zur Stromaufzeichnung ergänzt.

Die Untersuchungen im Arbeitspaket 3 galten der Ermittlung eines Abbruchkriteriums zur Vermeidung von pH-Änderungen am Sandstein während einer elektrochemischen Salzminderung. Dazu wurden mit einer pH-Optode während einer elektrochemischen Behandlung Messungen direkt im elektrischen Feld durchgeführt. Es wurde ein Grenzwert der Ladungsmenge ermittelt. Beim Erreichen dieser Ladungsmenge schaltet die Rechnersteuerung die Betriebsspannung automatisch ab und die Elektroden müssen getauscht werden. Damit wird ein Angriff durch pH-Änderung am Stein vermieden.

Ziel der Arbeiten im Arbeitspaket 4 war die Untersuchung von Mehrstoffbelastungen. Hier wurde festgestellt, daß die Ionen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit aus dem Stein entfernt werden. Eine Variation der Ionenaustauschermenge in den Verbundelektroden beeinflusst die Salzminderungsgeschwindigkeit.

Im Arbeitspaket 5 wurde die Ortung metallischer Bauteile im Sandstein und deren Schutz während der Salzminderung erprobt.

Durch eine Variation der Prozeßgestaltung wurde im Arbeitspaket 6 eine schnellere Trocknung der entsalzten Bauteile erreicht.

Im Arbeitspaket 7 wurde die einseitige elektrochemische Salzminderung zur Überprüfung der Anwendbarkeit an Ausbaustücken aus dem Zwinger erprobt. Es ist auch mit einer einseitigen Montage der Elektroden möglich, Salzbelastungen von bis zu 10 g/kg in 4 Wochen zu extrahieren.

Zur Verifizierung der laborativen Ergebnisse wurde das Verfahren in optimierter Form an einer Fassadenfläche im Dresdner Zwinger eingesetzt. Dadurch konnten selbst Gesamtsalzgehalte von bis zu 23 g/kg in einer 4 wöchigen Behandlung stark vermindert werden. Aus den am stärksten belasteten Teilbereichen wurden rund 200 g/m² Salz extrahiert.

Die Angaben zum Projekt sind in der Datenbank des Hornemann-Institutes veröffentlicht worden. Auf der Messe Denkmal 2008 wurden vom 20. bis 22.11.2008 in Leipzig die Ergebnisse präsentiert.

Mit dem Verfahren der elektrochemischen Salzminderung ist es möglich, die Salzbelastung von Sandsteinobjekten schnell und schonend zu verringern. Das Verfahren ist abfallarm, greift nicht in den Stein ein und erfordert nur einen geringen Aufwand an Elektroenergie und Wasser. Die Verbundelektroden werden regeneriert und sind mehrfach einsetzbar. Das Ver-

fahren ist an Elbsandstein erprobt. Es läßt sich auf andere Sandsteine übertragen. Die Anwendung an Mauerwerk und anderen porösen Baustoffen ist möglich.

Danksagung:

Wir danken der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für die Förderung dieses Projekts.

Weiterhin danken wir den Mitgliedern des Fachbeirates, Herrn Dr. Kiese Wetter vom Landesamt für Denkmalpflege Sachsen, Herrn Dr. Franzen vom IDK e.V. Dresden sowie Herrn Schöppner und Herrn Hoferick vom SIB/ Zwingerbauhütte für die sehr angenehme, kollegiale Zusammenarbeit, die ständige Diskussionsbereitschaft und die vielen fachlichen Anregungen.

Für die Unterstützung bei der Bereitstellung von Probenmaterial und die Hilfe bei der Durchführung der Pilotsalzminderung im Zwinger gilt unser besonderer Dank der Zwingerbauhütte. Ohne diese Hilfe wäre eine Bearbeitung mit den vorliegenden Ergebnissen nicht möglich gewesen.

2. Anlaß und Zielsetzung des Projektes

Die Sanierung von salzbelasteten Natursteinen, insbesondere von Sandstein, war in den vergangenen Jahren Gegenstand intensiver Forschungen. Die bisher angewandten Verfahren sind entweder sehr langwierig oder greifen die Oberfläche des Steins an.

Für die Entfernung von schädlichen Salzen werden zur Zeit hauptsächlich Verfahren eingesetzt, die die Wanderung der baustoffschädigenden Salze über die wäßrige Phase als Transportmechanismus nutzen. So ist eine gängige Technologie der Einsatz von Kompressen zur Bindung der Salze. Dieses Verfahren hat eine geringe Tiefenwirkung, die in vielen Fällen nicht ausreicht. Das Wasserbadverfahren nutzt den Konzentrationsgradienten der Schadstoffe als Triebkraft aus. Das salzbelastete Objekt wird in einem Bad mit einem Lösungsmittel (bevorzugt destilliertes Wasser) gelagert. Die gelösten Salze wandern durch Diffusion in die Badflüssigkeit.

Es wird seit ca. 20 Jahren versucht, die Triebkraft für die Entsalzung zu erhöhen. So setzen verschiedene Firmen die Kraft des elektrischen Feldes zur schnelleren Entsalzung ein. Auch im elektrischen Feld wandern nur Ionen, die vorher im Porenwasser gelöst wurden. In der Regel wandert im elektrischen Feld eine Wasserfront von der positiv geladenen Elektrode (Anode) zur Katode. Die Wanderungsgeschwindigkeit v hängt von der elektrischen Feldstärke E ab:

$$v = \frac{e \cdot E \cdot z}{4ph}$$

Dabei sind:

- ϵ Dielektrizitätskonstante
- z Zetapotential an der Oberfläche der Steinmatrix
- E elektrische Feldstärke
- η dynamische Viskosität

Die bis jetzt bekannten Verfahren sind für eine zerstörungsfreie Salzminderung an Fassaden nicht geeignet (sieh Anlage: Literaturbericht). Nachteilig ist auch die in der Regel punktförmige Anordnung der Elektroden, die ein unregelmäßiges elektrisches Feld erzeugt. Außerdem treten in der Nähe der Elektroden häufig signifikante pH-Wert Änderungen auf. Diese können steinschädigend wirken.

Generell sind elektrochemische Verfahren zur Salzminderung im Bauwesen als kostengünstige und schnelle Alternative anzusehen. Für die Applikation an Sandsteinobjekten ist jedoch eine grundsätzliche Weiterentwicklung dieser Verfahren, die bereits an Stahlbetonbauten erfolgreich eingesetzt werden, vorzunehmen. Im Gegensatz zu bisherigen elektrochemischen Entsalzungsmethoden kann bei dem Verfahren von CITec auf Bohrungen im Sandstein verzichtet werden.

Im Rahmen dieses Projektes sollte ein Verfahren zur elektrochemischen Salzminderung von Elbsandstein entwickelt und am Dresdner Zwinger eingesetzt werden. Hierbei stand die schonende, tiefgreifende und gleichzeitig schnelle Entsalzung von kulturhistorisch bedeutsamen Sandsteinobjekten im Mittelpunkt der Arbeiten. Damit sollte ein Beitrag zur Bewahrung und Sicherung wertvoller Kulturgüter geleistet werden. Die schädlichen Folgen, die sich aus der Umweltgeschichte der Objekte herleiten, sollten minimiert werden. Die elektrochemische Salzminderung sollte eine neue verbesserte Alternative zur Kompressen- oder Vollbadentsalzung darstellen. Diese weiterentwickelte elektrochemische Technologie ließ folgende Vorteile gegenüber den anderen Verfahren erwarten:

- Beschleunigung des Vorgangs der Salzminderung
- höhere Effizienz gegenüber der normalen Kompressenentsalzung ohne Eingriffe in die Steinoberfläche (Bohrungen)
- Minimierung der Abfallmenge

In einem ersten Schritt sollte die elektrochemische Salzminderung an den Baustoff Sandstein angepaßt werden. Dabei wurde der Focus auf die am Dresdner Zwinger verbauten Sandsteinvarietäten und die dort typischen Versalzungen gerichtet. Aufbauend auf die erfolgreiche Behandlung von Ausbaustücken, sollte das Projekt mit dem praktischen Einsatz des Verfahrens an einem Bauteil des Dresdner Zwingers abgeschlossen werden. Als Objekt für die modellhafte Salzminderung war ein Wandbrunnen im Dresdner Zwinger geplant. Die Versalzungen waren insbesondere an den starken Ausblühungen unterhalb der Brunnen-schale zu erkennen.

3. Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Die Bearbeitung des Projektes erfolgte nach dem im Projektantrag formulierten Arbeitsprogramm. Gravierende Änderungen der Arbeitspakete waren nicht nötig.

Projektbegleitend wurden regelmäßig Arbeitsberatungen mit Vertretern von:

- Staatsbetrieb Sächsisches Immobilien- und Baumanagement Niederlassung Dresden 1 (SIB)/ Zwingerbauhütte
- Landesamt für Denkmalpflege Sachsen
- Institut für Diagnostik und Konservierung an Denkmälern in Sachsen und Sachsen-Anhalt e.V. (IDK e.V.)

durchgeführt. Dabei wurde der Arbeitsstand vorgestellt und das weitere Vorgehen besprochen.

Zur fachlichen Begleitung des Projektes wurde im Mai 2006 ein Fachbeirat gebildet. Mitglieder des Fachbeirates sind:

- Herr Dr. Kiesewetter/ Landesamt für Denkmalpflege Sachsen
- Herr Dr. Franzen/ IDK e.V. Dresden
- Herr Schöppner/ Herr Hoferick/ SIB/ Zwingerbauhütte

Es wurden umfassende Literaturrecherchen zur Patentsituation ausgeführt. Auf Anregung von IDK e.V. wurde eine erweiterte Literaturrecherche durchgeführt. Nach den bisherigen Recherchen in verschiedenen Internetdatenbanken ist die Quellenlage eher dürftig. Zur besseren Absicherung wurde eine Datenbankrecherche an der Sächsischen Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden ausgeführt. Es wurden hauptsächlich in folgende Datenbanken recherchiert:

- RSWB PLUS ICONDA (IRB)
- inspec
- TOC-Premier
- Web of Science
- Academic Search Premier (EBSCO)
- Scopus
- Chemical Abstracts (STN)

3.1 Arbeitspaket 1: Anpassung der CITec-Elektrodensysteme an die stark gegliederten Oberflächen von Sandsteinobjekten

In diesem Arbeitspaket ging es um die Anpassung und Weiterentwicklung der CITec-Elektrodensysteme an die Erfordernisse der Natursteinsanierung. So ist für die Natursteinsanierung ein Katodensystem nötig, welches bei Arbeiten am Stahlbeton nicht benötigt wird. Diese Katoden waren neu zu entwickeln. Die Schwerpunkte der Arbeit waren:

- Auswahl der geeignetsten Ionenaustauscher
- Ermittlung der optimalen Elektrodenmaterialien
- Optimierung der Sandwichelektroden für stark gegliederte und gekrümmte Oberflächen an Plastiken

Zur Beschaffung von Ionenaustauschern wurden die Produktpaletten verschiedener Firmen gesichtet und nachfolgend Muster getestet. Kriterien für die Auswahl waren:

- Wasserrückhaltervermögen
- Aufnahmekapazität

- pH-Arbeitsbereich
- Körngröße
- Preis

An einem Textilforschungsinstitut wurden die ausgewählten Austauscher zu Matten verarbeitet. Der Ionenaustauscher selbst ist eine Ansammlung von vielen kleinen Kunststoffkugeln mit einem Durchmesser von ca. 0,5 mm. Diese Kügelchen sind an sich sehr beweglich. In einer Absorbermatte (Abbildung 21) werden diese Kugeln in Kammern in einer Vliesstruktur fixiert.

Als Elektrodenmaterial für die Primäranoden wurden Produkte mehrerer Firmen getestet. Kriterien für die Untersuchungen waren:

- Maschenweite
- Biigsamkeit
- Hochstromfestigkeit
- mögliche Gesamtladungsmenge
- Hemmung der Entwicklung von schädlichen Gasen (insbesondere Chlorgas)
- Preis
- Korrosionsbeständigkeit

Forschungsmuster von ausgewählten Produkten wurden in Laborversuchen getestet. Testkriterien waren:

- Herstellung eines stabilen, langzeitbeständigen elektrischen Kontaktes
- elektrochemisches Verhalten bei katodischer Belastung
- Preis
- Homogenität des elektrischen Feldes
- Verarbeitbarkeit bei der Konfektionierung zur Verbundelektrode

Für die Anwendung zur einseitigen Salzminderung von Wandflächen wurde eine Streifen-elektrode konzipiert. Dazu wurden streifenförmige Adsorbermatten gefertigt, die mit schmalen Elektrodenstreifen und dem Taschenmaterial zu Streifenelektroden komplettiert werden.

3.2 Arbeitspaket 2: Ermittlung eines optimierten Strom/Spannungsregimes

Bei der Bearbeitung dieses Arbeitspaketes gab es folgende Schwerpunkte:

- Entsalzung von künstlich kontaminierten Probekörpern mit einfacher Geometrie
- Behandlung von künstlich versalzten Ausbaustücken aus dem Dresdner Zwinger

Zur Quantifizierung der Salzkonzentration in den Sandsteinprüfkörpern wurde ein Analysensystem der Firma Metrohm (Abbildung 1) installiert. Diese Ionenchromatografie gestattet die Bestimmung der Konzentrationen steinschädigender Species wie Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ und SO_4^{2-} . Die Abbildung 2 zeigt ein solches Chromatogramm einer Anionenprobe.



Abbildung 1: Ionenchromatografie zur Bestimmung der steinschädigenden Species

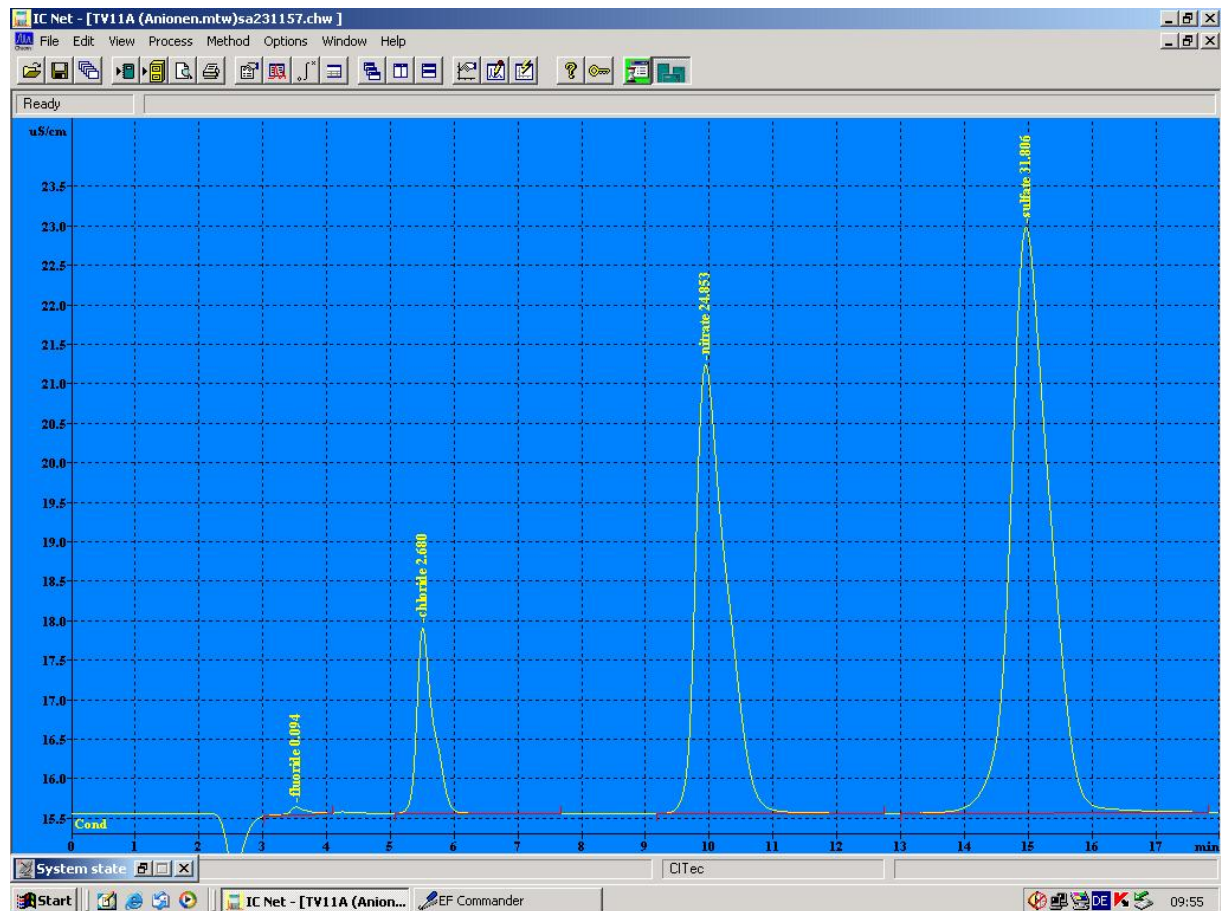


Abbildung 2: Anionenchromatogramm eines wäßrigen Sandsteineluates

In Zusammenarbeit mit der Zwingerbauhütte wurden 20 neue Prüfkörper aus Elbsandstein (Bruch Reinhardtsdorf) beschafft. Ein Ausbaustück aus Cottaer Varietät wurde in Prüfkörper zersägt. Zuerst erfolgte eine Trocknung der Prüfkörper. Nachfolgend kam eine Betonbeschichtung zur Versiegelung der Mantelflächen der Prüfkörper zum Einsatz. Nach dem Aushärten der Beschichtung wurden die Prüfkörper beidseitig mit Natriumsulfat versalzt. Nach der Trocknung der Prüfkörper (Abbildung 3, Abbildung 4) wurden die äußerlichen Salzausblühungen mechanisch entfernt und die Steinoberfläche mit einer Bürste gesäubert. Es wurden Bohrproben mit einem Bohrlochdurchmesser von 16 mm genommen. Vor der Fortsetzung des Versuches erfolgte eine Verguß des Bohrloches mit Paraffin.

Es wurden pro Probenahme an einem Prüfkörper 8 Proben genommen. Beginnend an der Anodenseite wurden 4 Proben gewonnen (0 bis 2 cm Tiefe, 2 bis 4 cm Tiefe, 4 bis 6 cm Tiefe, 6 bis 8 cm Tiefe). Danach erfolgte die Probenahme auf der Katodenseite (4 Proben; 0 bis 2 cm Tiefe, 2 bis 4 cm Tiefe, 4 bis 6 cm Tiefe, 6 bis 7 cm). Diese Schichten wurden in den grafischen Darstellungen mit 1; 3; 5; 7; 8; 10; 12 und 14 bezeichnet. Die Proben wurden gewogen und nachfolgend bei 105 °C bis zur Massekonstanz getrocknet. Ca. 1 g der trockenen Probe waren mit 20 ml bidestilliertem Wasser aufzuschließen. Das gewonnene Filtrat wurde mittels Ionenchromatografie auf Kationen und Anionen untersucht.



Abbildung 3: Prüfkörper nach der Versalzung (Beginn der Trocknungsphase)



Abbildung 4: Prüfkörper aus Altmaterial nach der Versalzung (getrocknet)

Im Arbeitspaket 2 wurden 2 Versuchsserien mit je 4 Prüfkörpern durchgeführt. In der ersten Serie kamen die Prüfkörper 1-4 zum Einsatz. In der Serie 2 erfolgte die Entsalzung der Probestkörper 5;6;7 und 11. Die Tabelle 1 zeigt die wichtigsten Versuchsparameter, bei denen die Elektrodenmaterialien in ihrer Kombination variiert. Bei allen Experimenten betrug die Betriebsspannung 100 V.

Prüfkörper	Herkunft	Anode	Katode	Betriebsspannung
1	Reinhardtsdorf neu	alt, Streckmetall	506 einfach	100 V
2	Reinhardtsdorf neu	neu, Maschendraht	506 doppelt	100 V
3	Reinhardtsdorf neu	neu, Maschendraht	506 einfach	100 V
4	Reinhardtsdorf neu	neu, Maschendraht	5XX alt	100 V
5	Reinhardtsdorf neu	Maschendraht – Titan 2 Lagen	506 einfach 2 Lagen	100 V
6	Reinhardtsdorf neu	Maschendraht – Titan 1 Lage	506 einfach 1 Lage	100 V

7	Reinhardtsdorf neu	Maschendraht – Titan 1 Lage	506 einfach 1 Lage	100 V
11	Cottaer alt	Maschendraht – Titan 1 Lage	506 einfach 1 Lage	100 V

Tabelle 1: Versuchsbedingungen der Versuchsserien 1 und 2

Die Laufzeit der ersten Salzminderung betrug 24 Tage. Die Abbildung 5 und die Abbildung 6 zeigen den experimentellen Aufbau. Die Verbundanoden und die Bewässerung befanden sich jeweils oben auf dem Prüfkörper und wurden jeweils mit 2 kg beschwert. Die Verbundkatoden lagen unter den zu behandelnden Steinen. Die Prüfkörper wurden alle 8 Stunden mit destilliertem Wasser im Anodenbereich befeuchtet. Probenahmen erfolgten nach 0, 2, 5, 9 15 und 24 Tagen.

Nach dem Ende der Salzminderung wurden die Verbundelektroden in Salzsäure (Katode) bzw. Natronlauge (Anode) regeneriert. Nach einem zweistufigen Spülprozeß mit destilliertem Wasser ist die Aufnahmekapazität der Verbundelektroden wiederhergestellt und die Elektroden können wieder eingesetzt werden. Die Regenerier- und Spüllösungen wurden mit Hilfe der Ionenchromatografie auf ihre Gehalte an Anionen und Kationen charakterisiert. Somit kann die Gesamtmasse der entfernten Salze für jeden Prüfkörper angegeben werden.



Abbildung 5: Aufbau elektrochemische Salzminderung

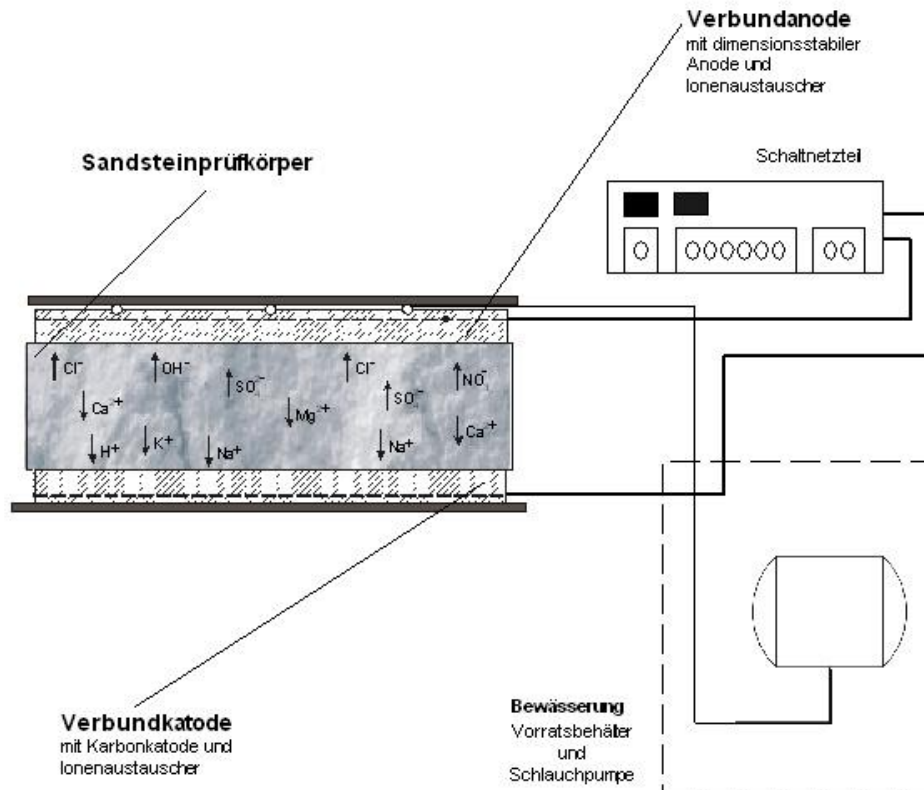


Abbildung 6: Schematischer Aufbau einer elektrochemischen Salzminderung

Ziel der Serie 2 war die Verifizierung der Ergebnisse der ersten Versuchsserie unter der besonderen Beachtung der pH-Wert-Problematik. In der Versuchsserie 1 traten Vergrauungen der eingesetzten Sandsteine auf. Diese sind auf eine Ansäuerung im Anodenbereich zurückzuführen. Daher wurden die Elektrodenmaterialien in ihrer Kombination variiert (Tabelle 1). Beim Prüfkörper 5 wurde zwischen den Elektrodenpaketen und der Steinoberfläche auf der Anoden- und Katodenseite jeweils eine zusätzliche Ionenaustauschermatte angebracht. Damit wurde die Speicherkapazität für die Ionen jeweils verdoppelt. Dadurch erhöhte sich auch der Toleranzbereich gegenüber pH-Wert-Änderungen, da das Neutralisationspotential in den Elektrodenbereichen gesteigert wird.

Im Gegensatz zur Versuchsserie 1 wurde die Spannungsversorgung mit einer ethernetbasierten Steuerung aufgerüstet. Damit kann die geflossene elektrische Ladungsmenge pro Prüfkörper verfolgt werden und eine Korrelation zur pH-Wert-Änderung überprüft werden.

Neben Probekörpern aus neu gebrochenem Material wurde auch ein Prüfkörper aus Ausbaumaterial (PK 11) aus dem Zwinger eingesetzt.

Die Prüfkörper wurden alle 4 Stunden mit destilliertem Wasser im Anodenbereich befeuchtet. Probenahmen erfolgten nach 0, 2, 4, 8 und 13 Tagen. Nach dem Ende der Salzminderung wurden die Verbundelektroden und die zusätzlichen Ionenaustauschermatten analog zur Serie 1 in Salzsäure (Katode) bzw. Natronlauge (Anode) regeneriert.

3.3 Arbeitspaket 3: Überprüfung der pH-Beständigkeit der Sandsteinoberfläche

Im Arbeitspaket 3 standen folgende Punkte im Mittelpunkt der Arbeiten:

- Untersuchungen zur Empfindlichkeit verwitterter Sandsteinoberflächen gegenüber pH-Änderungen,

- Faseroptische Detektion einer möglichen pH-Wert-Änderungen an der Sandsteinoberfläche während einer elektrochemischen Salzminderung
- Untersuchungen zu der Möglichkeit und der Vermeidung einer Mobilisierung von Eisenverbindungen und einer daraus resultierenden Braunverfärbung des Steines

Zur Detektion möglicher pH-Änderungen während einer elektrochemischen Salzminderung wurden optische Methoden der pH-Wertermittlung ausgewählt. Andere Methoden sind auf Grund der starken elektrischen Felder nicht einsetzbar. Die experimentellen Arbeiten wurden am KSI durchgeführt werden. Das KSI Meinsberg entwickelte eine pH-Sensorschleife (Abbildung 8) zur Messung des pH-Wertes im elektrischen Feld zwischen der Steinoberfläche und der Verbundelektrode.

Da das Signal einer pH-Optode von der im Elektrolyten vorhandenen Ionenstärke abhängig ist, wurde an ausgewählten Proben der Bereich der Ionenstärke in der Nähe der Steinoberfläche mit Hilfe der Ionenchromatografie bestimmt. Die dazu eingesetzte Prüfkörperkonfiguration entsprach den späteren Untersuchungen mit der pH-Optode. Die Katode befand sich an der Unterseite des Versuchskörpers.

In einem erstem Versuch wurde die prinzipielle Eignung der pH-Optode für die Bestimmung des pH-Wertes im elektrischen Feld überprüft. Im anschließenden Versuch wurden parallel die pH-Entwicklung und die geflossene Ladungsmenge detektiert. Bei diesem Versuch kam eine verbesserte pH-Optode zum Einsatz (Abbildung 10), welche die Ausbreitung des elektrischen Feldes weniger einschränkte.

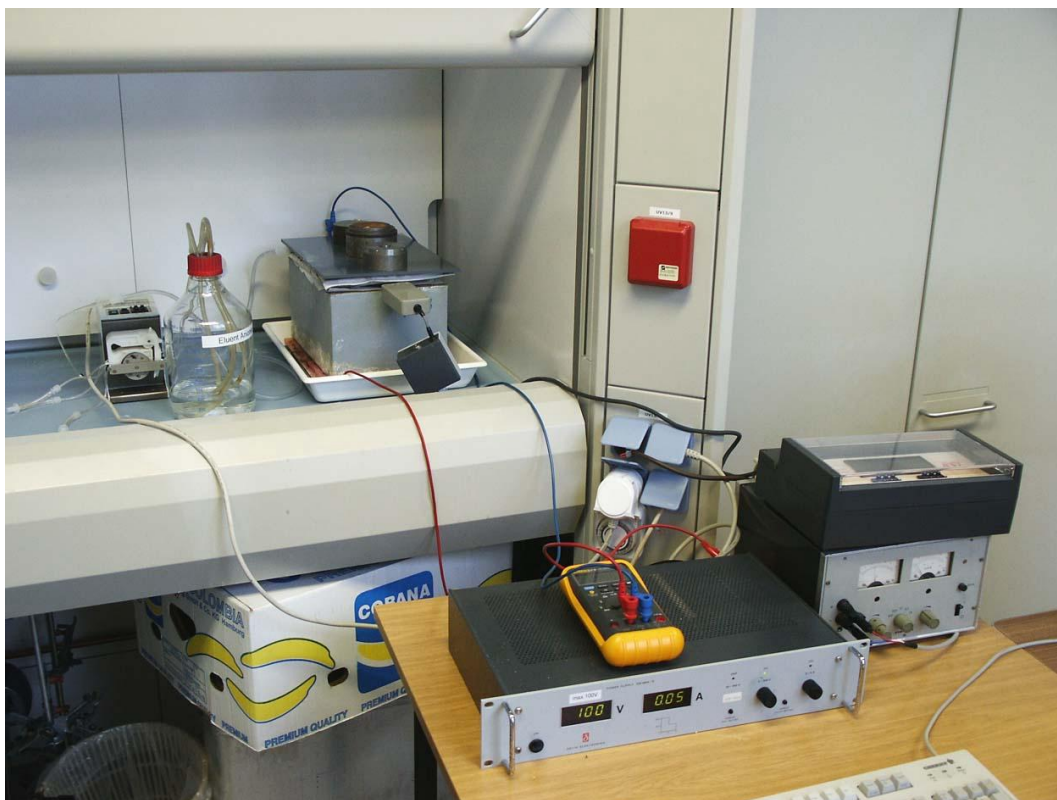


Abbildung 7: Versuchsaufbau zur Ersterprobung der pH-Optode

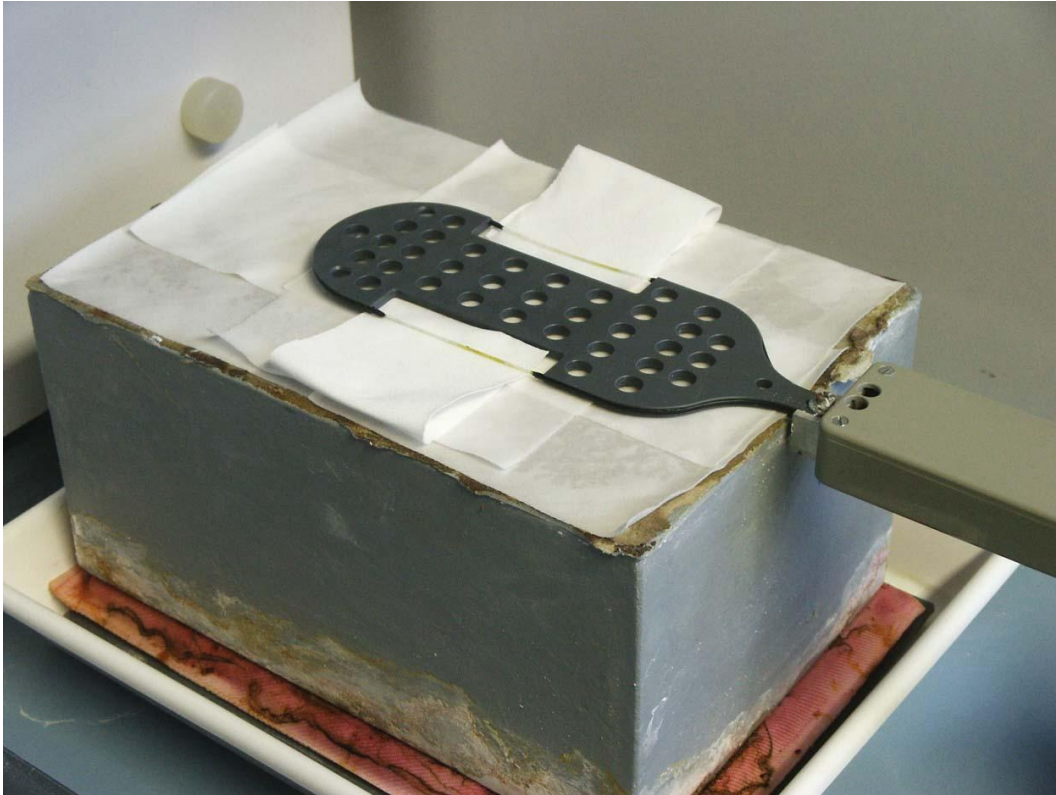


Abbildung 8: pH-Optode bei der Ersterprobung

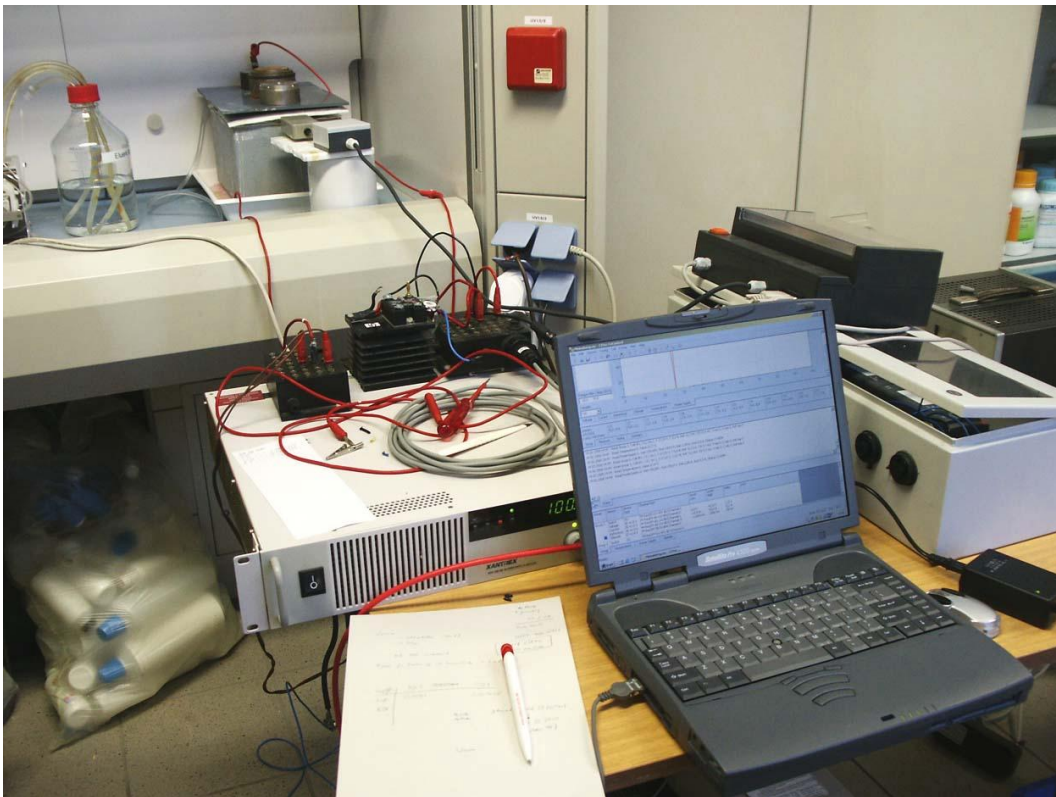


Abbildung 9: Versuchsaufbau mit Erfassung der Ladungsmenge beim Einsatz der pH-Optode



Abbildung 10: optimierte pH-Optode

3.4 Arbeitspaket 4: Untersuchungen bei komplexen Salzbelastungen, Untersuchungen von Mehrstoffbelastungen

Zur Untersuchung an Mehrfachkontaminationen (komplexe Salzbelastung) wurden Prüfkörper mit einer Mischversalzung aus Natrium-, Calcium-, Chlorid- und Sulfatverbindungen versetzt. Dazu wurden in einem ersten Schritt die Prüfkörper wie bei den Arbeiten zum Arbeitspaket 2 mit Natriumsulfat versalzen. Nach einer Zwischentrocknung folgte ein zweiter Behandlungsschritt in einem Bad aus Calciumchloridlösung. Dabei sollte es im Stein unter anderem zur Bildung von Calciumsulfat $\cdot x \text{H}_2\text{O}$ kommen. Es wurden Prüfkörper aus neu gebrochenem Material (PK 9,10 und 13) und aus Ausbaumaterial (PK C11) aus dem Zwinger eingesetzt. Der Aufbau der Salzminderungsversuche und die Durchführung erfolgte analog zu der Versuchsserie 2 (Arbeitspaket 2). Die Elektrodenkombinationen wurden hinsichtlich der Menge an Ionenaustauscher modifiziert (Tabelle 2). Es wurde die Anzahl der Ionenaustauschermatten im Katoden- und Anodenbereich variiert. Probenahmen erfolgten nach 0, 2, 4, 8, 17 und 31 Tagen. Die Betriebsspannung lag auch bei diesen Entsalzungen bei 100 V.

Prüfkörper	Herkunft	Anode	Katode	Betriebsspannung
9	Reinhardtsdorf neu	Maschendraht – Titan 2 Lagen	506 einfach 1 Lage	100 V
10	Reinhardtsdorf neu	Maschendraht – Titan 1 Lage	506 einfach 1 Lage	100 V
13	Reinhardtsdorf neu	Maschendraht – Titan 2 Lagen	506 einfach 2 Lagen	100 V

C11	Cottaer alt	Maschendraht – Titan 2 Lagen	506 einfach 1 Lage	100 V
-----	----------------	---------------------------------	-----------------------	-------

Tabelle 2: Versuchsbedingungen der Versuchsserie 3, Versalzung mit Natriumsulfat und Calciumchlorid

Um eine optimale Bewässerung zu ermöglichen, wurde die maximale Wasseraufnahmefähigkeit der verwendeten Steinvarietäten nach DIN 38414-S2 ermittelt. Dazu wurden ausgewählte Probestücke in bei 105 °C bis zur Massekonstanz getrocknet, dann unter Vakuum im Exsikkator wassergesättigt, gewogen und dann wieder bis zur Massekonstanz getrocknet.

3.5 Arbeitspaket 5: Entwicklung einer Technologie zum katodischen Schutz metallischer Bauteile während der elektrochemischen Entsalzung

Im ersten Teil des Arbeitspaketes wurden zur Ortung von metallischen Bauteilen Messungen mit dem Meßgerät Hilti Ferroskan FS 10 durchgeführt. Dazu wurden Stahlstäbe mit einer mineralischen Steinerfüllungsmasse in verschiedenen Tiefen in einem Sandsteinkörper eingebettet.

Während einer elektrochemischen Salzreduzierung wurden die Stahlstäbe zeitweilig kathodisch polarisiert. Dabei erfolgte die Polarisation zum einen gegen eine Verbundanode der Salzreduzierungsanlage. Als Alternative wurde eine externe Hilfselektrode aus aktiviertem Titan eingesetzt, hier kamen verschiedene Schutzspannungen zum Einsatz. Zur Charakterisierung des Polarisationszustandes wurden Potentialmessungen eingesetzt. Zusätzlich wurde mittels Impedanzmessungen der elektrische Widerstand ermittelt. Die Ergebnisse der Potentialmessungen wurden um den ohmschen Spannungsabfall korrigiert.

3.6 Arbeitspaket 6: Erprobung eines Verfahrens zur Trocknung der entsalzten Bauteile

Zur Beschleunigung des Trocknungsprozesses bei einer elektrochemischen Salzreduzierung wurden 2 identische Prüfkörper am Ende einer einseitigen Behandlung untersucht. Dabei wurde ein Prüfkörper bei ca. 18 °C luftgetrocknet. Der zweite Stein wurde ohne Bewässerung einer weiteren 5-tägigen elektrochemischen Behandlung unterzogen. Abschließend erfolgte eine Probenahme und die gravimetrische Bestimmung des Wassergehaltes. Untersucht wurde jeweils der Bereich zwischen 2 Elektroden.

3.7 Arbeitspaket 7: Salzreduzierung an Ausbaustücken aus dem Zwinger zur Überprüfung der Anwendbarkeit am Dresdner Zwinger

Zur Vorbereitung der Salzreduzierung an nur einseitig zugänglichen Wandflächen wurde Plattenmaterial aus dem Dresdner Zwinger/ Nymphenbad geborgen. Dabei wurden wir dankenswerterweise von der Steinmetzwerkstatt Andreas Hempel/ Dresden unterstützt. Nach einer Beprobung wurde entschieden, das Plattenmaterial einseitig mit Natriumsulfat zu versalzen.

In diesem Arbeitspaket wurde die Salzreduzierung nur von einer Steinseite aus durchgeführt. Dies entspricht der Anordnung bei der Behandlung einer Wand, die nur an ihrer Außenseite zugänglich ist bzw. bei Bauteilen mit Wandstärken größer als ca. 1,20 m. Dazu wurden Streifenelektroden auf einem PVC-Rahmen befestigt (Abbildung 13). Dieser Rahmen wurde dann auf der Steinoberfläche fixiert (Abbildung 12, Abbildung 14). Die Beprobung erfolgte entlang von 3 Linien (Abbildung 11) im Wirkungsbereich einer Katode, einer Anode und in einem Elektrodenzwischenraum. Es wurden 2 Versuche zur Wandentsalzung durchgeführt. Bei der ersten Salzreduzierung wurde der Prüfkörper horizontal positioniert (Abbildung 12). Im zweiten Versuch nahm die Sandsteinplatte eine vertikale Position ein (Abbildung 14).

Die Betriebsspannung betrug beim Versuch mit dem Prüfkörper in horizontaler Anordnung 100 V. Beim Experiment mit vertikaler Prüfkörperposition wurde auf Grund von starken Aufheizungen von einzelnen Elektroden wurde die Spannung nach 2 Tagen auf 80 V reduziert. Bei beiden Versuchen erfolgte alle 2 Stunden ein Bewässerung für die Dauer von 15 Minuten. Insgesamt wurde der Probekörper in horizontaler Position mit 96,9 l/m² Wasser befeuchtet. Auf den senkrecht stehenden Prüfkörper wurden 82,4 l/m² Wasser aufgebracht.

Beim Versuchsaufbau zur einseitigen Wandentsalzung/ Prüfkörper vertikal wurden 4 Edelstahlstabelektroden mit einer Steinerfüllungsmasse seitlich in den Prüfkörper eingebettet (Abbildung 15). In Bezug auf die Steinoberfläche waren die Einbautiefen der Stahlstäbe 10 cm; 15 cm, 20 cm und 25 cm. Durch Potential- und Impedanzmessungen zwischen diesen Elektroden sollten Informationen über das Eindringen des Wassers in den Stein gewonnen werden (Abbildung 16).

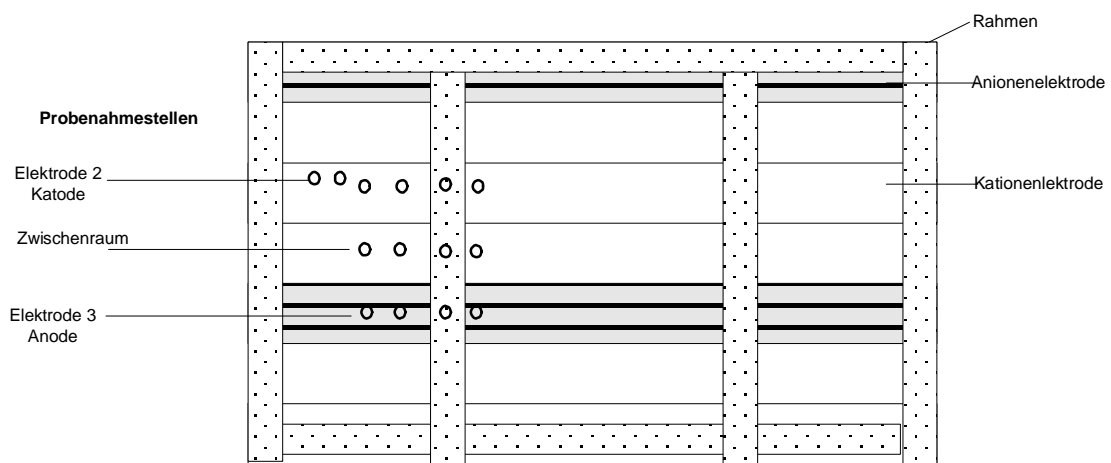


Abbildung 11: Schema der einseitigen Wandentsalzung



Abbildung 12: Versuchsaufbau zur einseitigen Wandentsalzung/ Prüfkörper horizontal



Abbildung 13: Elektrodenanordnung bei der einseitigen Wandentsalzung

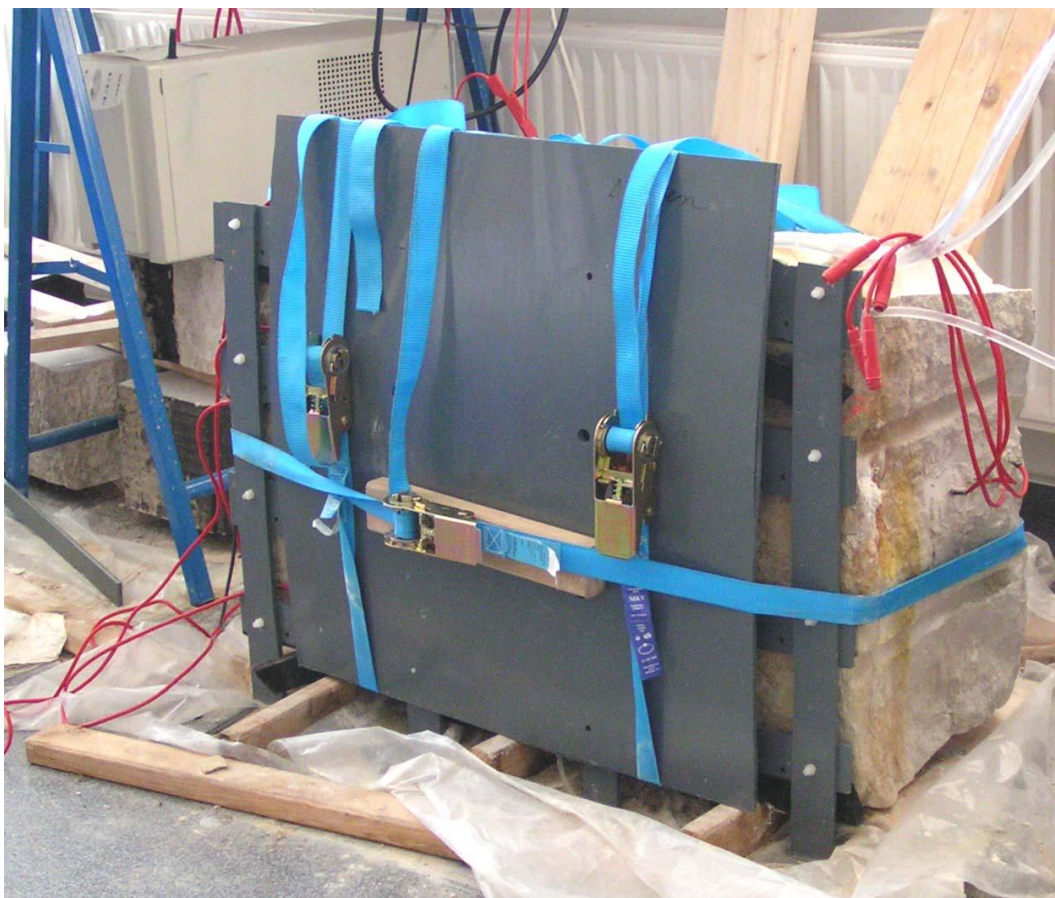


Abbildung 14: Versuchsaufbau zur einseitigen Wandentsalzung/ Prüfkörper vertikal



Abbildung 15: Anordnung der eingebetteten Stahlstäbe

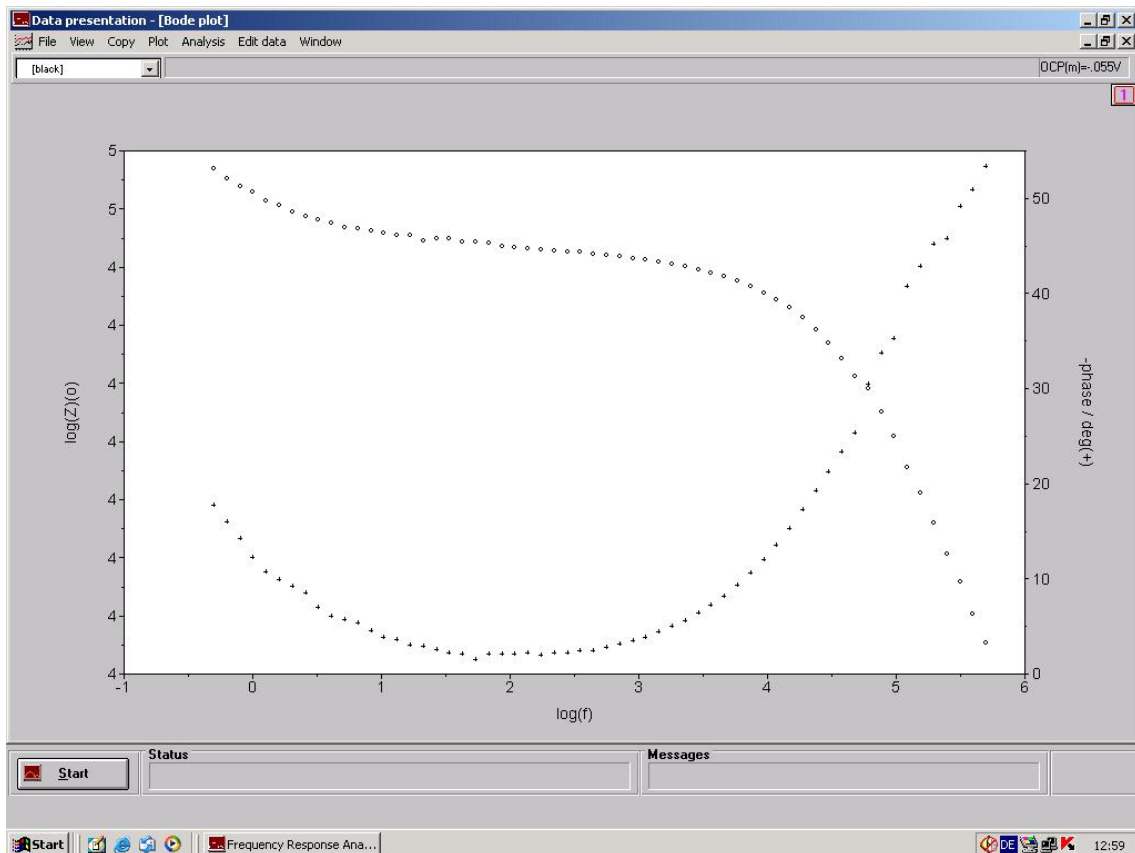


Abbildung 16: Impedanzmessung zwischen 2 Edelstahlelektroden/ Prüfkörper vertikal

Arbeitspaket 8: Durchführung der Pilotsalzminderung

In Vorbereitung der Salzminderung im Zwinger wurde eine größere Anzahl an Elektroden in Streifenform gefertigt. Somit sind wir auch in der Zukunft in der Lage, großflächigere Salzminderungen an Wänden durchzuführen. Dabei wurden Ionenaustauschermatten ohne Umkantungsband eingesetzt. Somit können wir die im Arbeitspaket 7 beobachteten Steinverfärbungen durch ausblutendes Umkantungsband ausschließen.

An der Versuchsfläche wurden je 3 Katoden und 3 Anoden angebracht. Diese Streifenelektroden wurden abwechselnd mit einem Zwischenraum auf 2 PVC-Rahmen fixiert (Abbildung 19). Diese Rahmen wurden mit einer Holzkonstruktion an der Gebäudewand befestigt (Abbildung 18). Jede Elektrode wurde separat mit entionisiertem Wasser befeuchtet. Die Bewässerung erfolgte 3 mal täglich. Die Abbildung 20 zeigt den schematischen Aufbau der Wandentsalzung.

Vor dem Beginn der elektrochemischen Salzminderung wurden an 3 Stellen der Versuchsfläche Bohrproben gewonnen. Die Bohrproben wurden in einer Tiefenabstufung von 1 cm genommen und nachfolgend auf ihren Salzgehalt ionenchromatografisch analysiert. Die Abbildung 17 zeigt die Lage der Probenahmestellen auf der Testfläche. Sofort nach dem Abschluß der Salzminderung erfolgte eine weitere Beprobung neben den Bohrungen der Vorbeprobung.

Zur Ermittlung der Vergleichbarkeit der Summen der quantifizierten Ionen mit der allgemein gängigen Gesamtsalzbestimmung wurden Vergleichsmessungen ausgeführt. Diese erfolgten in Anlehnung an die DIN 38 409 Teil 1.

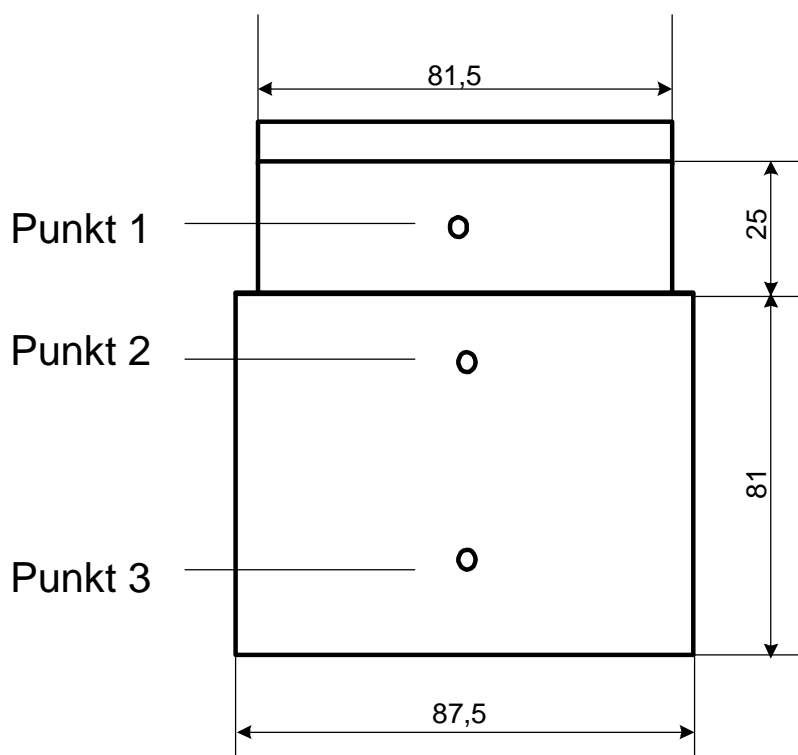


Abbildung 17: Lage der Probenahmestellen/ Pilotsalzminderung, [cm]

Zum Schutz von eventuell vorhandenen metallischen Bauteilen wurde die zu behandelnde Fläche vorab mit dem Meßgerät Hilti Ferroskan FS 10 untersucht.

Um etwaige pH-Änderungen an der Steinoberfläche auf jeden Fall auszuschließen wurde folgendes Verfahrensregime gewählt:

- 1 Woche Betrieb
- Austausch der Elektroden + Regenerierung der Elektroden
- Versatz der Elektroden um eine halbe Elektrodenbreite, 1 Woche Betrieb
- Abbau der Elektroden + Regenerierung der Elektroden
- 1 Woche Trocknung
- Montage der Elektroden mit Positionswechsel Anode/ Katode
- 1 Woche Betrieb
- Austausch der Elektroden + Regenerierung der Elektroden
- Versatz der Elektroden um eine halbe Elektrodenbreite, 1 Woche Betrieb
- Abbau der Elektroden + Regenerierung der Elektroden
- Gewinnung von Bohrproben direkt nach dem Ende der Salzminderung

Die Trocknung wurde eingelegt, damit die Durchfeuchtung tieferer Steinschichten minimiert wird.

Betriebsparameter:

- Betriebsspannung 80 V
- Bewässerung 3 x täglich
- Bei jedem Umbau wurden der pH-Wert und die Oberflächenfeuchte gemessen
- Alle Elektroden wurden separat regeneriert
- Es wurden 135 l/m² auf die Fläche aufgebracht. Das entspricht rund 35 l/m² in einer Woche.

Um die entzogenen Salzmengen besser lokalisieren zu können, wurden alle eingesetzten Elektroden einzeln regeneriert. Bei einer routinemäßigen Entsalzung einer Fläche von mehreren Quadratmetern würden alle Katoden und alle Anoden gemeinsam regeneriert werden. Dies vermindert den Arbeits- und Materialaufwand enorm.

Nach Abschluß der Salzminderung erfolgt sofort eine erneute Gewinnung von Bohrproben.



Abbildung 18: Aufbau der Pilotsalzminderung im Dresdner Zwinger



Abbildung 19: Pilotsalzminderung/ Testfläche beim Umbau

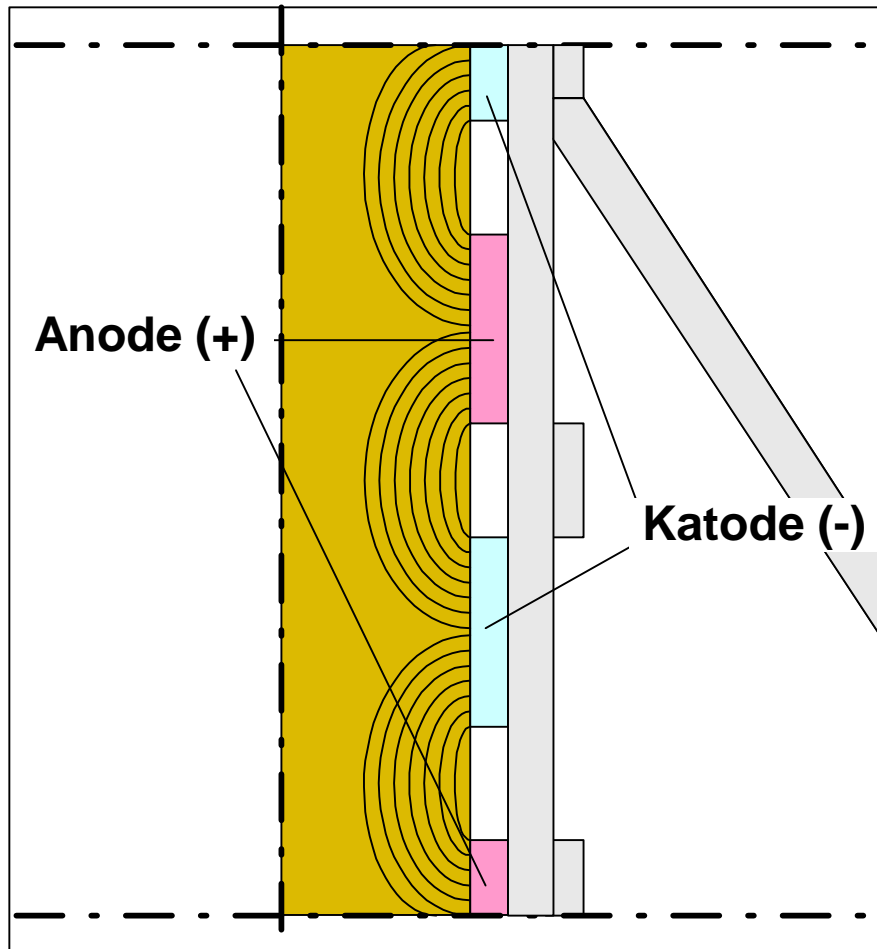


Abbildung 20: Schema der einseitigen Wandentsalzung Zwinger

3.9 Arbeitspaket 9: Dokumentation und Erstellung des Abschlußberichtes

Die Angaben zum Projekt sind in der Datenbank des Hornemann-Institut veröffentlicht worden. Weiterhin präsentierte die Firma CITec die Ergebnisse und eine Salzminderungsapparatur auf der Messe Denkmal 2008 in Leipzig.

Die Zwingerbauhütte wird in ihrem Arbeitskreis das Verfahren mit seinen Möglichkeiten vorstellen.

4. Ergebnisse

4.1 Arbeitspaket 1: Anpassung der CITec-Elektrodensysteme an die stark gegliederten Oberflächen von Sandsteinobjekten

Bei der Patentrecherche wurden in der Internetdatenbank es@cpanet keine neuen verfahrensrelevanten Patente gefunden.

Nach den Recherchen in verschiedenen Internetdatenbanken ist die Quellenlage eher dürftig. Es wurden keine neuen praktisch einsetzbare Verfahrensvarianten gefunden. Das Studium eines per Fernleihe verfügbaren Fachbuches brachte keine Hinweise auf praktisch einsetzbare elektrochemische Techniken zur Salzminderung am Sandstein

Bei der Datenbankrecherche in der SLUB ergaben sich keine Hinweise auf neue, im technischen Maßstab eingesetzte elektrochemische Verfahren zur Salzminderung an Sandstein.

Im Ergebnis der Arbeiten zu den Ionenaustauschern konnten folgende Produkte ausgewählt werden:

Anionenaustauscher:

- für Standardanwendungen ist ein Ionenaustauscher in Hydroxidform mit einem Arbeitsbereich von pH 1-8 am am geeignetsten. Dieser Austauscher hat eine totale Kapazität von 1,8 mol/l.
- für spezielle Anwendungen bei hohen pH-Werten ist eine Austauschervariante mit einem pH Arbeitsbereich von 0-12 verfügbar. Dieser Ionenaustauscher hat eine Gesamtkapazität von 1,1 mol/l. Dieses Produkt ist aber nur in der Cl⁻-Form lieferbar und muß vor dem Einsatz mit Natronlauge aktiviert werden.

Kationenaustauscher:

- Der optimale Kationenaustauscher für die Salzminderung am Sandstein hat einen pH-Arbeitsbereich von 0-14. Der in der H⁺-Form lieferbare Austauscher hat eine Totalkapazität von 1,6 mol/l.

Die ausgewählten Ionenaustauscher wurden zu Matten verarbeitet (Abbildung 21).

Für den Einsatz als Primäranoden bei der elektrochemischen Salzminderung wurden 2 Produkte aus aktiviertem Titan ausgewählt. Beide Varianten weisen eine Mischoxidbeschichtung auf, die eine Chlorentwicklung während des Betriebes mindert:

- für Standardanwendungen ein Material aus Streckmetall mit einer Maschenweite von 20x57 mm
- für spezielle Elektrodenanordnungen bei der einseitigen Salzminderung an Wandflächen ein Produkt aus 2 cm breitem Streifenmaterial. Dieses Material ist ein sehr feinmaschiges Streckmetall mit Maschenweiten von ca. 2x4 mm.

Als Katodenmaterial erwies sich ein Kohlefasernetz als am besten geeignetes Elektrodenmaterial. Dieses Material bietet das beste Preis-Leistungsverhältnis bei einer akzeptablen Homogenität des elektrischen Feldes. Zur Herstellung des elektrischen Kontaktes wurde eine spezielle Crimp-Verbindung entwickelt. Das Kohlefasernetz wird direkt auf der Kationenaustauschermatte befestigt.

Zur Konfektionierung der Verbundelektroden wird ein textiles Filtermaterial eingesetzt. Dieses Material paßt sich gut Unregelmäßigkeiten auf der Steinoberfläche an.

Zur einseitigen Wandentsalzung wurde ein System von Streifenelektroden konzipiert. Die Abbildung 22 zeigt die Adsorbermatte einer solchen Streifenelektrode. Diese Elektrodenstreifen werden wechselseitig (Anode-Katode-Anode-....) auf den zu behandelnden Flächen mit einer Rahmenkonstruktion befestigt. Eine Streifenverbundelektrode (Abbildung 23) ist 5 bis 9 cm breit. Die bei der Pilotsalzminderung eingesetzten Streifenelektroden haben eine Breite von 8 cm. Als Primäranoden kommen 20 mm breites Streifenmaterial aus aktiviertem Titan zum Einsatz. Als Primärkatode wird eine doppelte Lage Kohlefasernetz mit der Kationenaustauschermatte vernäht.

Die Abstände der Elektroden sind abhängig vom elektrischen Widerstand des zu behandelnden Objektes. Dazu werden vor einer Behandlung elektrische Oberflächenwiderstände ermittelt. Die Elektroden müssen im Rahmen einer Behandlung mehrfach versetzt werden (Anoden auf Katodenflächen, Katoden aufusw.). Durch die Rahmenkonstruktion ist eine definierte Geometrie beim Umsetzen der Elektroden während einer Behandlung gewährleistet.

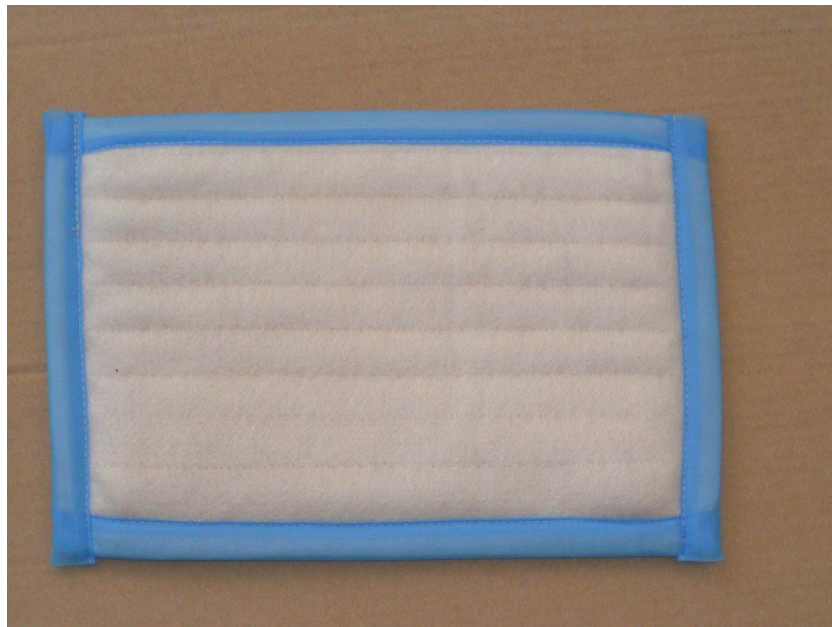


Abbildung 21: Adsorbermatte für Anionen

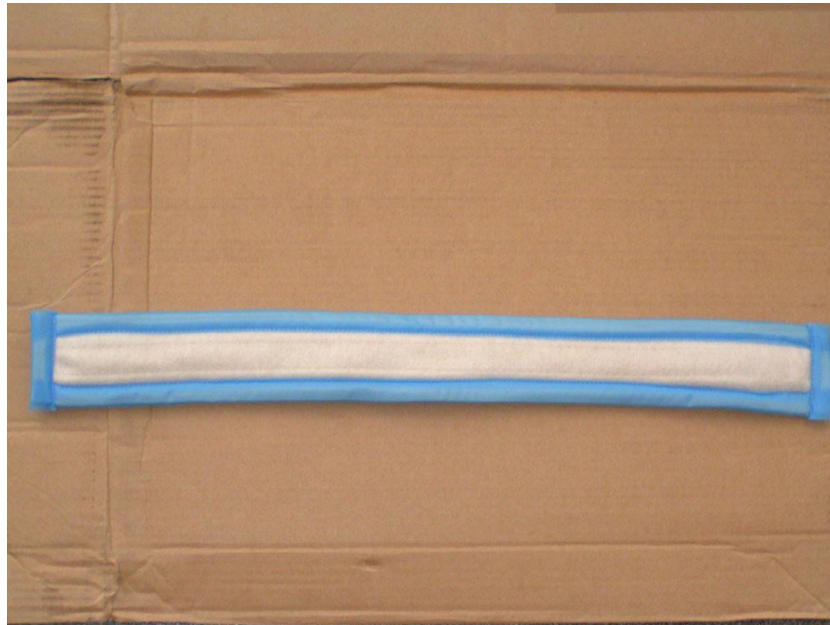


Abbildung 22: Adsorbermatte für Anionen, Ausführung für die einseitige Wandentsalzung



Abbildung 23: Streifenanode für die einseitige Wandentsalzung

4.2 Arbeitspaket 2: Ermittlung eines optimierten Strom/Spannungsregimes

Es wurden neue Quader (20 x 30 x 15 cm) aus Elbsandstein (Cottaer Varietät/ Bruch Reinhardtsdorf) hergestellt. Zusätzlich erfolgte durch die Aufbereitung eines Stückes Ausbaumaterial aus Cottaer Stein die Gewinnung weiterer Prüfkörper. Diese Materialien wurden an den Mantelflächen beschichtet und nachfolgend versalzt.

Die erste Versuchsserie im Arbeitspaket 2 wurde einheitlich mit 100 V durchgeführt. Die Ausgangsbelastung ausgewählter Schichten der Prüfkörper ist in Tabelle 3 dargestellt. Die äußeren Schichten zeigten eine relativ starke Streuung im Ausgangsgehalt. Die inneren Schichten der Prüfkörper waren im Gehalt an Natrium und Sulfat deutlich ähnlicher. Somit wiesen die Probekörper insgesamt eine zumindest sehr ähnliche Gesamtsalzbelastung auf. Die Salzgehalte der unbehandelten Probekörper waren deutlich größer als bei den Vorversuchen. Die Salzbelastung war mindestens doppelt so groß und erreichte an einigen Punkten einen Wert von mehr als 10 g/kg Gesamtsalz.

Das Natriumsulfat löst sich während der Salzminderung in dem in den Stein eindringenden Wasser auf und die Ionen wandern entsprechend ihrer elektrischen Polarität in Richtung der

Katode (Natrium) bzw. zur Anode (Sulfat). Dadurch wurden zuerst die den entgegengesetzten Elektroden zugewandten Steinbereiche angereichert. So nahm der Sulfatgehalt erst in der Nähe der Katode ab und es bildete sich eine mit Sulfat angereicherte Schicht, die sich zeitlich betrachtet in Richtung Anode bewegte (Abbildung 26-27). Die Natriumionen verhielten sich analog (Abbildung 24-25). Die Natriumionen scheinen im Vergleich zum Sulfat deutlich schneller im Sandstein zu wandern. Dies zeigte sich auch in den Ergebnissen der Regenerierung der Elektroden (Abbildung 29). Hier wurde auch deutlich, daß der Hauptanteil an Ionen bei der Regenerierung und dem ersten Spülgang freigesetzt wird.

Vergleicht man nicht die Masse, sondern die Stoffmenge n und berücksichtigt noch die wirksame Wertigkeit, erhält man die Werte in Val. Die so ermittelten Daten geben einen Hinweis auf den Anteil der Ionen auf den Gesamtstrom. Der Vergleich der entfernten Massen bezüglich der Ionen zeigt, daß die gleiche bis doppelte Masse an Natrium aus dem Stein gewandert ist. Wenn man die Ergebnisse auf die Stoffmenge [Val] umrechnet (Abbildung 30), zeigt sich, daß der Anteil am Gesamtstrom, der sich in der entfernten Stoffmenge widerspiegelt, beim Natrium zwischen 60 bis 80 % zu liegen scheint. Dies ist aber nur eine Abschätzung, da der Anteil andere Ionen nicht berücksichtigt wurde.

Nach der elektrochemischen Salzminderung waren die Salzgehalte deutlich vermindert (Tabelle 4). Es verblieben aber noch relativ hohe Gehalte an Sulfat (Anodenbereiche) und Natrium (Katodenbereiche). Der Prozeß der Salzminderung ist hier noch nicht bis zum Ende geführt worden. Deutlich wird dies auch in den Darstellungen zum Natrium- bzw. Sulfatgehalt (Abbildungen 24-27). Bei einem Vorversuch mit geringere Ausgangsbelastung (Abbildung 28) war nach 9 Tagen die Salzbelastung auf einen Wert unter 0,5 g/kg gesenkt worden.

PK	Natrium Schicht 1 [g/kg]	Sulfat Schicht 1 [g/kg]	Summe Schicht 1 [g/kg]	Natrium Schicht 8 [g/kg]	Sulfat Schicht 8 [g/kg]	Summe Schicht 8 [g/kg]
1	2,811	6,194	9,005	2,524	5,148	7,672
2	2,014	4,217	6,231	4,664	10,135	14,799
3	2,25	4,779	7,029	2,96	6,144	9,104
4	1,979	4,146	6,125	2,472	5,237	7,709

Tabelle 3: ausgewählte Salzgehalte der Probekörper/ Ausgangsbelastung

PK	Natrium Schicht 1 [g/kg]	Sulfat Schicht 1 [g/kg]	Summe Schicht 1 [g/kg]	Natrium Schicht 8 [g/kg]	Sulfat Schicht 8 [g/kg]	Summe Schicht 8 [g/kg]
1	0,092	6,622	6,714	1,701	0,617	2,318
2	0,077	2,008	2,085	3,834	0,522	4,356
3	0,176	1,789	1,965	2,677	0,316	2,993
4	0,384	5,859	6,243	0,76	0,478	1,238

Tabelle 4: ausgewählte Salzgehalte der Probekörper/ Endbelastung

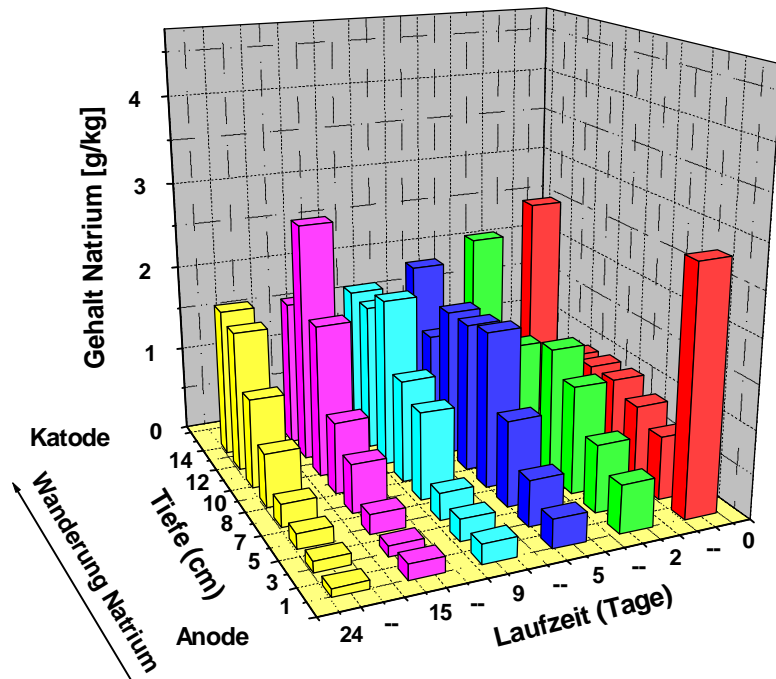


Abbildung 24: Natriumwanderung Prüfkörper 1

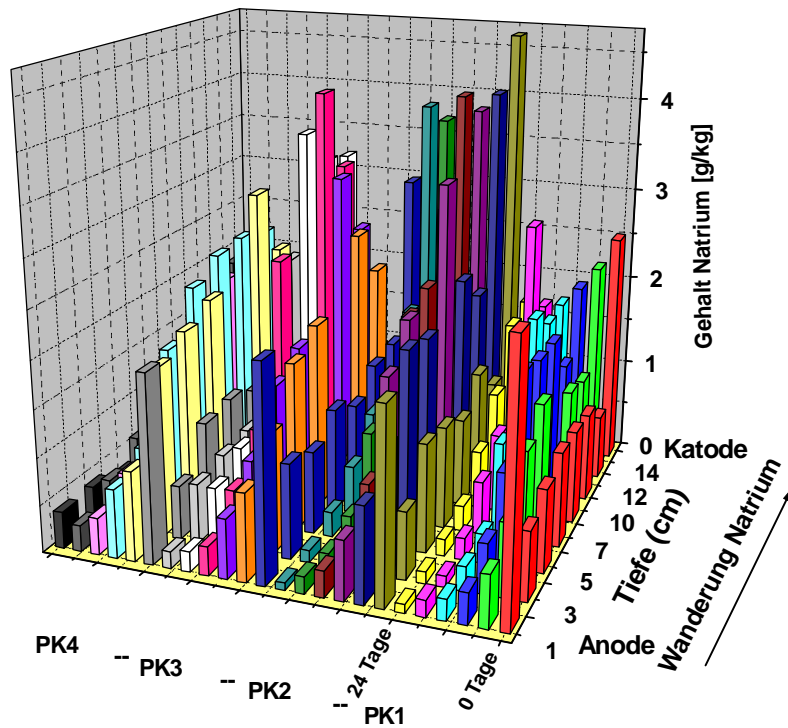


Abbildung 25: Zusammenstellung der Natriumwanderung in den Prüfkörpern

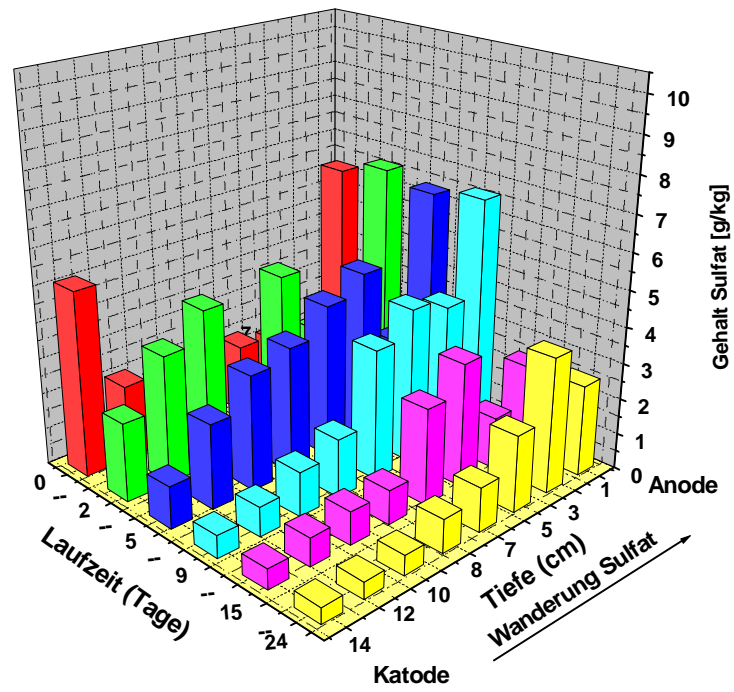


Abbildung 26: Sulfatwanderung Prüfkörper 1

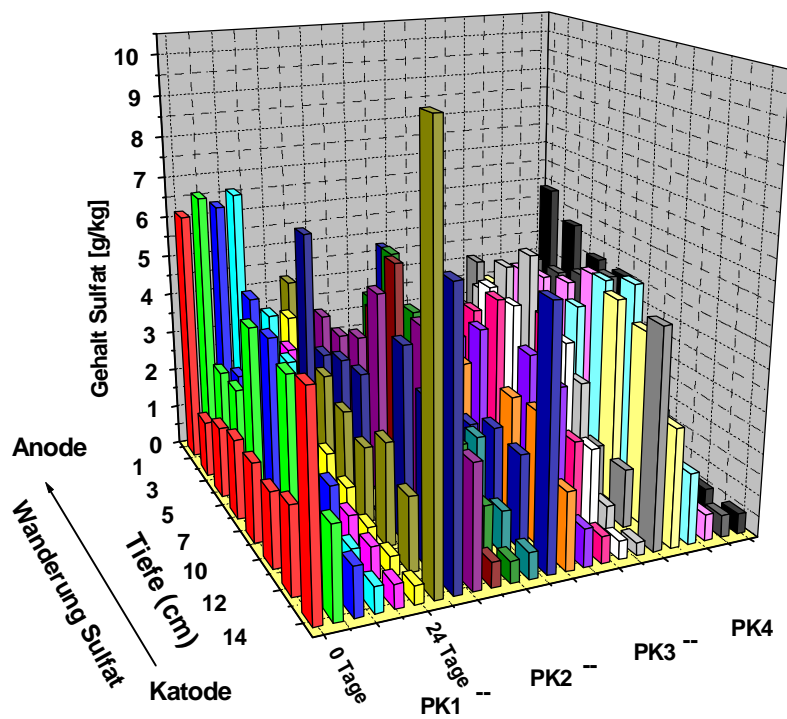


Abbildung 27: Zusammenstellung der Sulfatwanderung in den Prüfkörpern

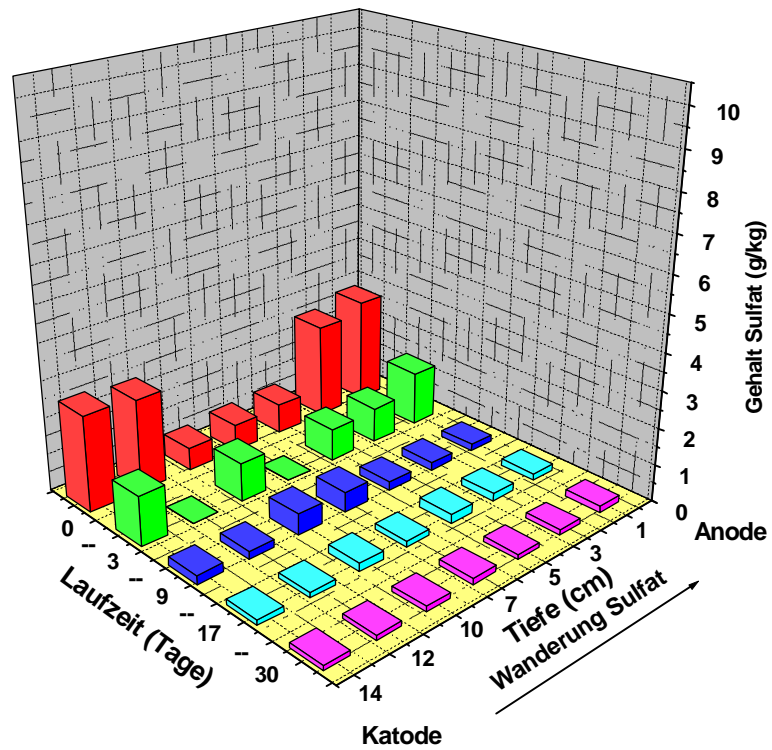


Abbildung 28: Vergleichsdarstellung Sulfatwanderung Vorversuch 100 V

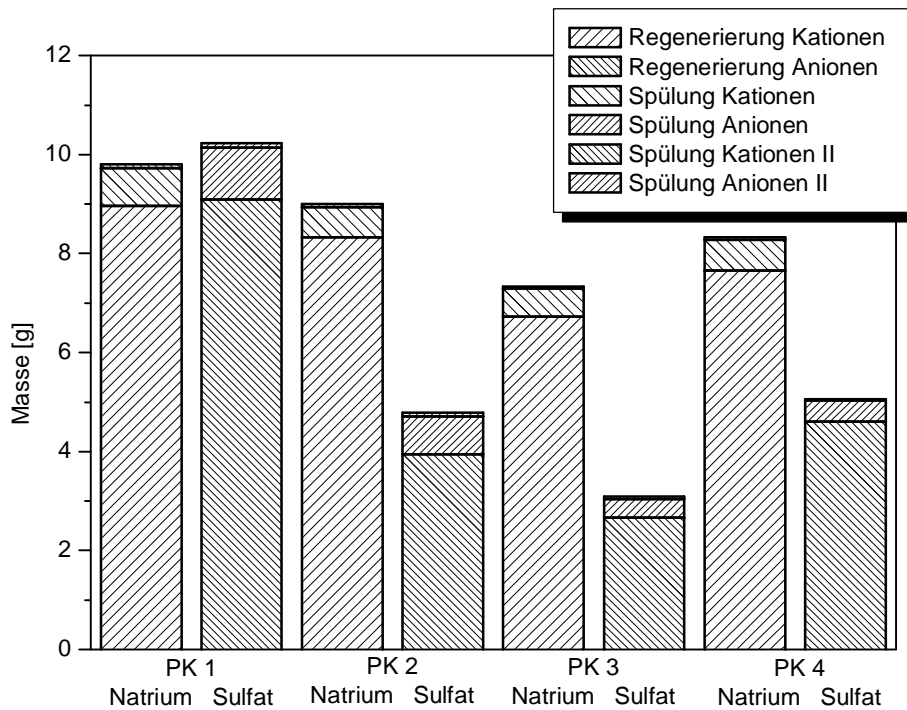


Abbildung 29: Analysenergebnisse der Regeneration der Elektroden nach der Salzminderung

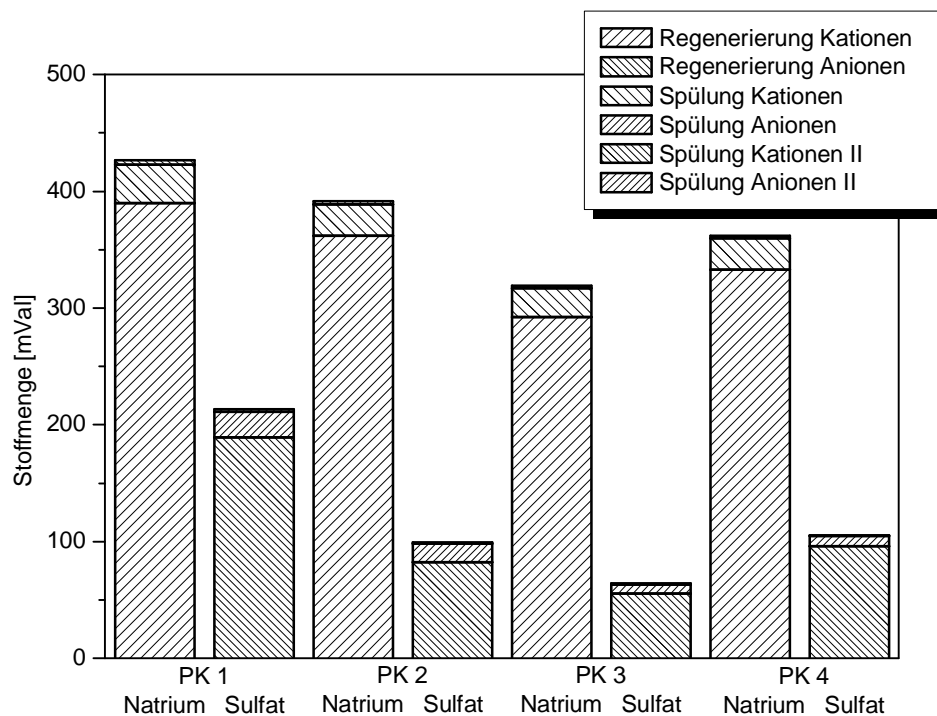


Abbildung 30: Analysenergebnisse der Regenerierung der Elektroden nach der Salzminderung normiert auf die Ionenladung

Durch die Bewässerung stellte sich nach 2 Tagen Feuchtegehalte von 3,5 bis 5,5 % ein (Abbildung 31-32). Bei den Prüfkörpern 2 und 3 änderte sich diese Werte nur noch geringfügig. Beim Probekörper 4 lagen die Feuchtwerte schon in der ersten Versuchsphase bei Werten um die 5 % und stiegen dann zum Ende des Salzminderung auf bis zu 10 % an. Beim Prüfkörper 1 (Abbildung 31) erhöhte sich der Feuchtegehalt in der 2. Versuchsphase stark.

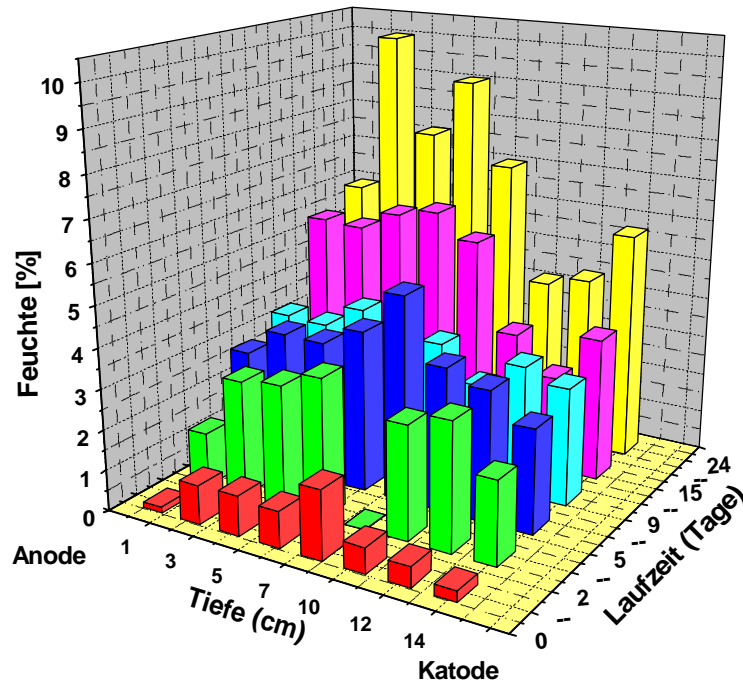


Abbildung 31: Feuchteverteilung Prüfkörper 1

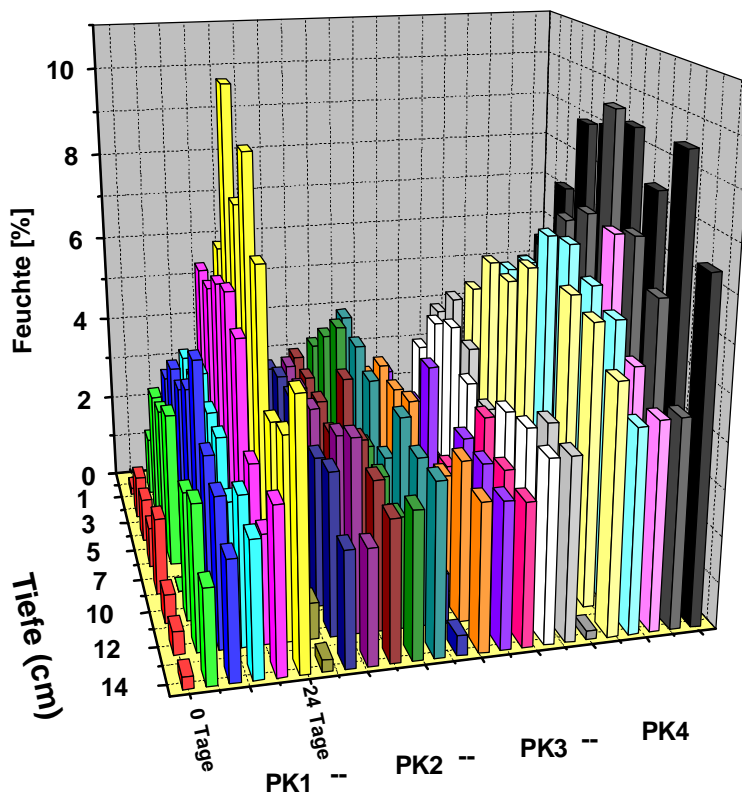


Abbildung 32: Zusammenstellung der Feuchteverteilung in den Prüfkörpern

Auffällig war auch eine merkliche Erwärmung der Probekörper während der Salzminderung. Dies wurde besonders am Beginn der Behandlung festgestellt. Die Verbundelektroden zeigten an einigen Stellen Verfärbungen, die auf eine inhomogene Feuchteverteilung bzw. erhöhte Temperaturen zurückzuführen sind.

Auf Grund der Elektrodenreaktion entsteht unmittelbar an der Anode ein saures Milieu. Die Ausbreitung dieser sauren Zone in Richtung Steinoberfläche wird durch die am Anionenaustauscher freierwerdenden Hydroxylionen verhindert. Wenn aber der Ionenaustauscher keine OH^- Ionen mehr bereitstellt, kann sich die saure Zone ungehindert in Richtung Stein ausbreiten. In Faustversuchen wurde für solche Fälle ein pH-Wert an der Steinoberfläche von rund 2 nachgewiesen. Diese saure Zone breitet sich im Laufe der Behandlung auf Grund der Wirkung des elektrischen Feldes weiter in Richtung Katode aus.

Die Absenkung des pH-Wertes im Sandstein bewirkt eine Auflösung der im Elbsandstein feinverteilt vorliegenden Eisenverbindungen. Diese Eisenspecies bewirken die Gelbfärbung des Steines. Die Eisenverbindungen im Sandstein sind in der Regel Eisenoxide, -hydroxide oder -oxidhydrate. Bei einem pH kleiner 4 gehen sehr viele dieser Verbindungen in Lösung. Zurück bleibt in der Hauptsache eine Quarzmatrix. Da die mobilisierten Eisenspecies in Richtung Katode wandern, kommen sie auch in Bereiche, wo der pH Wert größer als 4 ist. Dort können dann wieder Eisenverbindungen ausfallen. Dies bewirkt die Intensivierung der Gelbfärbung des Steines in der Grenzzone sauer/neutral.

In den Abbildungen 33-35 ist die während der Salzminderung beobachtete Verfärbung dargestellt. Dabei verfärbte sich der ursprünglich gelbe Sandstein in schmutzig weißes Grau. Zeitweise wurde in der Grenzregion zwischen dem gelben Bereich und den vergrauten Abschnitten eine Intensivierung der Gelbfärbung beobachtet. Die Verfärbung des Sandsteines beginnt auf der der Anode zugewandten Seite des Steines. In der Grafik sind die gelben Bereiche des Steines mit dem numerischen Wert 0 verknüpft. Der Intensivierung der Gelbfärbung wurde der Wert 10 zugeordnet. Die vergrauten Bereiche sind mit dem Wert 50 (Maximum) verbunden. Zum Ende der Behandlung ist fast der gesamte Stein entfärbt. Nur noch der unmittelbare Katodenbereich (Abbildung 34, Probe 7 und 8) sind gelblich gefärbt. Bei anderen Versuchen wurde im Extremfall der gesamte Prüfkörper entfärbt.

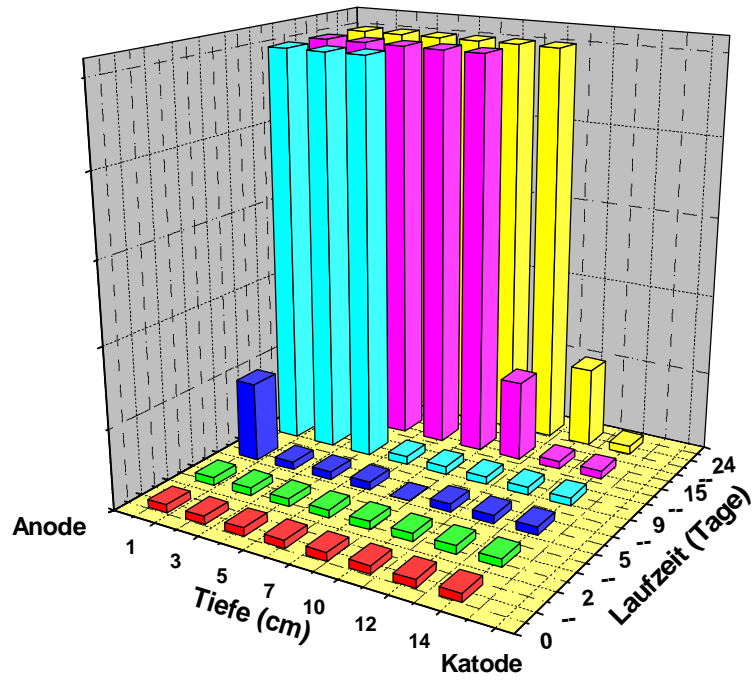


Abbildung 33: Verfärbung Prüfkörper 1



Abbildung 34: Bohrproben Prüfkörper 1/ 24 Tage

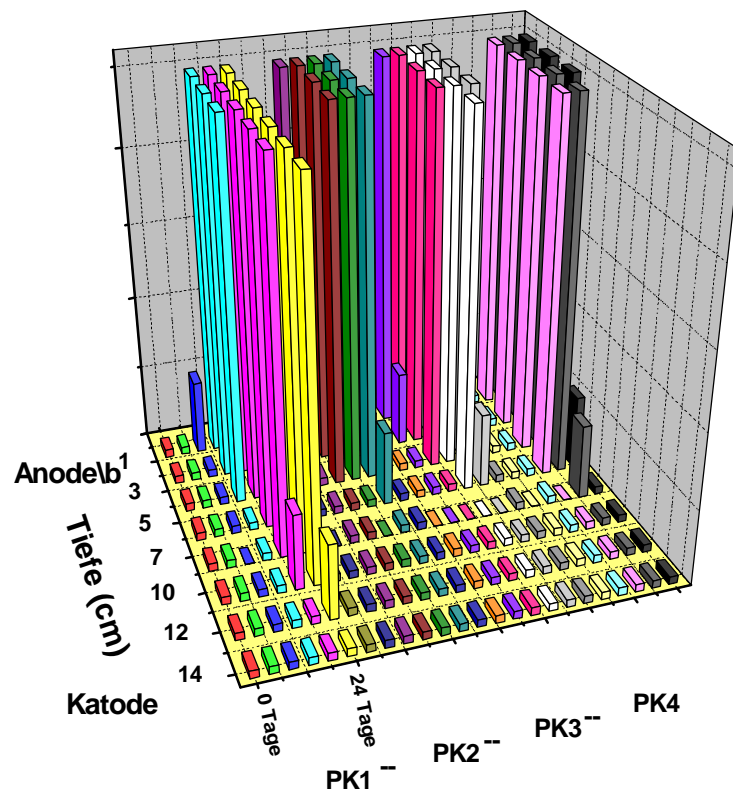


Abbildung 35: Zusammenstellung der Verfärbung der Prüfkörper

Die zweite Versuchsserie im Arbeitspaket 2 wurde wiederum einheitlich mit 100 V durchgeführt. Die Ausgangsbelastung ausgewählter Schichten der Prüfkörper ist in Tabelle 5 dargestellt. Die äußeren Schichten zeigen eine relativ starke Streuung im Ausgangsgehalt. Die inneren Schichten der Prüfkörper sind sich im Gehalt an Natrium und Sulfat deutlich ähnlicher. Die Salzbelastung erreicht an einigen Punkten einen Wert von mehr als 20 g/kg Gesamtsalz.

Nach der elektrochemischen Salzminderung waren die Salzgehalte deutlich vermindert (Tabelle 6). Deutlich wird dies auch in den Darstellungen zum Natrium- bzw. Sulfatgehalt. Insbesondere beim Prüfkörper 5 (doppelte Ionenaustauschermenge) sind die Salzgehalte stark vermindert. Überraschenderweise spiegelt sich das in den Ergebnissen der Regenerierung der Ionenaustauscher) (Abbildung 40) nicht wider

Nach 13 Tagen waren die Salzgehalte auf 5 bis 10 % vermindert. Der Einsatz einer größeren Menge an Ionenaustauscher scheint die Salzminderung zu beschleunigen. Die Salzminderung am Cottaer Stein lief etwas langsamer ab, als an Probekörpern aus dem Bruch Reinhardtsdorf.

PK	Na ⁺ Schicht 1 [g/kg]	SO ₄ ²⁻ Schicht 1 [g/kg]	Σ Schicht 1 [g/kg]	Na ⁺ Schicht 8 [g/kg]	SO ₄ ²⁻ Schicht 8 [g/kg]	Σ Schicht 8 [g/kg]
5	3,729	8,403	12,137	2,836	6,143	8,979
6	4,587	10,444	15,037	2,374	5,221	7,595
7	4,146	9,311	13,464	2,310	4,990	7,300
11	6,733	15,341	22,085	2,118	4,656	6,774

Tabelle 5: ausgewählte Salzgehalte der Probekörper/ Ausgangsbelastung Serie 2

PK	Na ⁺ Schicht 1 [g/kg]	SO ₄ ²⁻ Schicht 1 [g/kg]	Σ Schicht 1 [g/kg]	Na ⁺ Schicht 8 [g/kg]	SO ₄ ²⁻ Schicht 8 [g/kg]	Σ Schicht 8 [g/kg]
5	0,031	0,079	0,110	0,148	0,413	0,561
6	0,056	0,158	0,214	0,440	0,471	0,911
7	0,022	0,531	0,553	0,180	0,053	0,233
11	0,075	0,207	0,282	0,273	0,254	0,527

Tabelle 6: ausgewählte Salzgehalte der Probekörper/ Endbelastung

Die in der Versuchsserie 1 gefundenen starken Vergrauungen des Sandsteins konnten durch die Änderung der Elektrodenkonfiguration vermindert werden. Beim Prüfkörper 5 (doppelte Ionenaustauschermenge) wurde während der Versuchslaufzeit keinerlei Vergrauung festgestellt. Bei den anderen Prüfkörpern trat zum Ende der Versuchslaufzeit im Anodenbereich eine Vergrauung auf. Der Prüfkörper aus dem Cottaer Sandstein (Altmaterial) war von anfang an vergraut. Mit einer vergrößerten Menge an Ionenaustauscher kann man also die pH-Wert-Änderung an der Steinoberfläche und somit die Vergrauung des Sandsteines vermeiden.

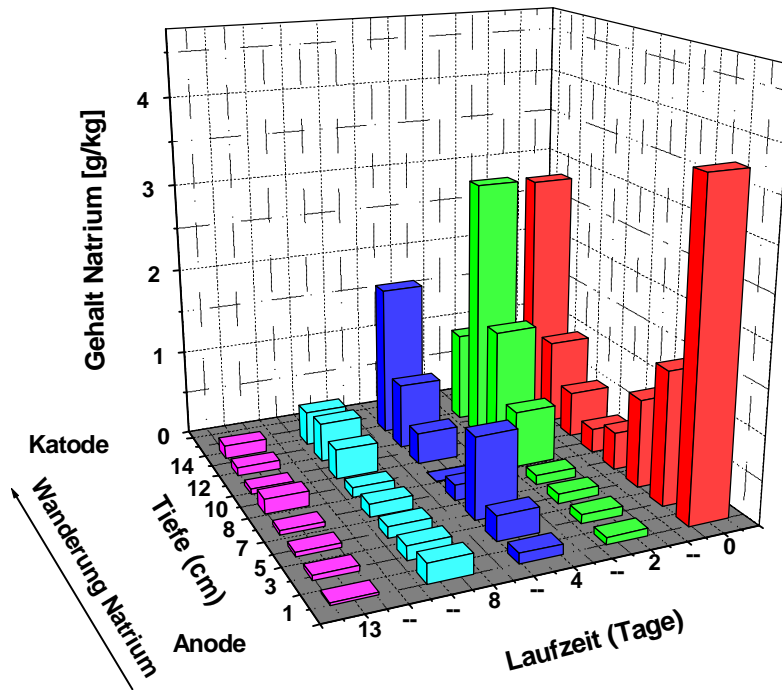


Abbildung 36: Natriumwanderung Prüfkörper 5

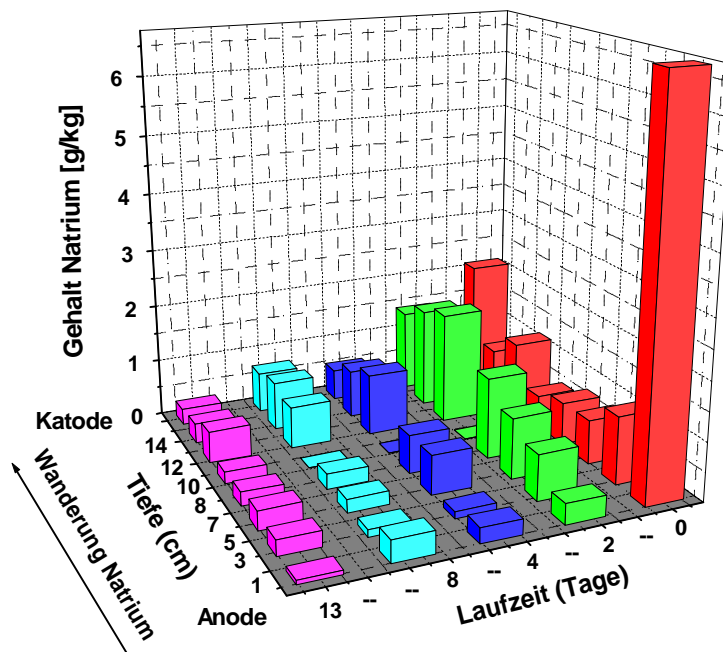


Abbildung 37: Natriumwanderung Prüfkörper 11

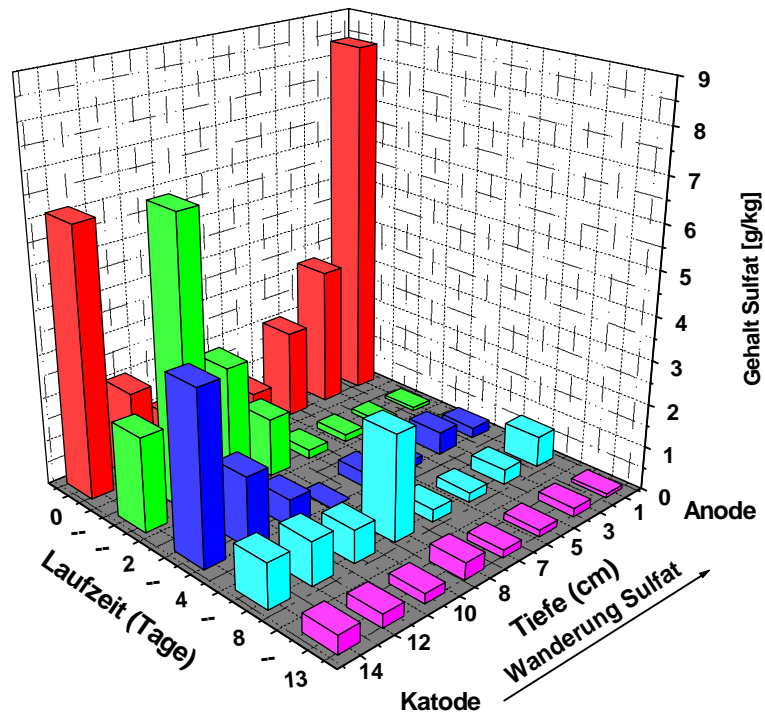


Abbildung 38: Sulfatwanderung Prüfkörper 5

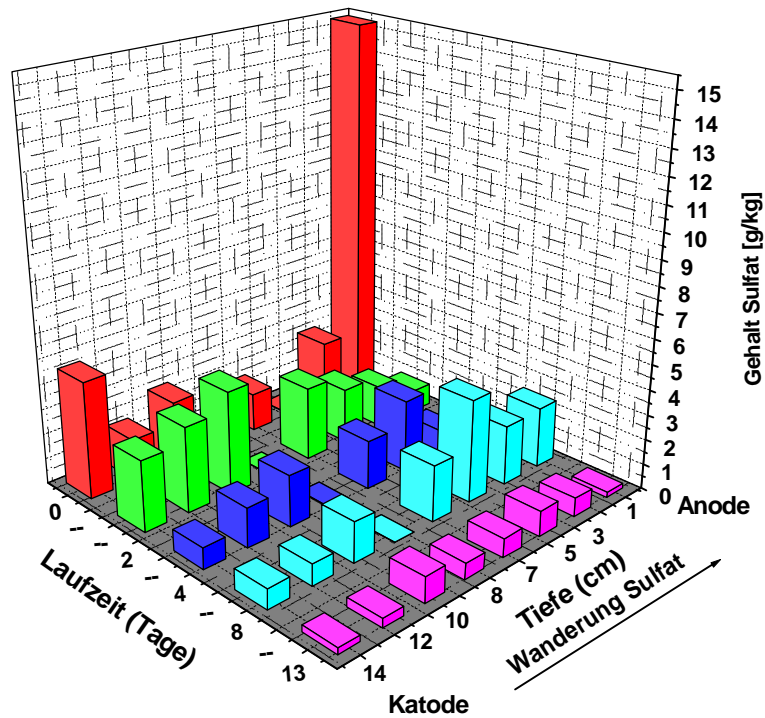


Abbildung 39: Sulfatwanderung Prüfkörper 11

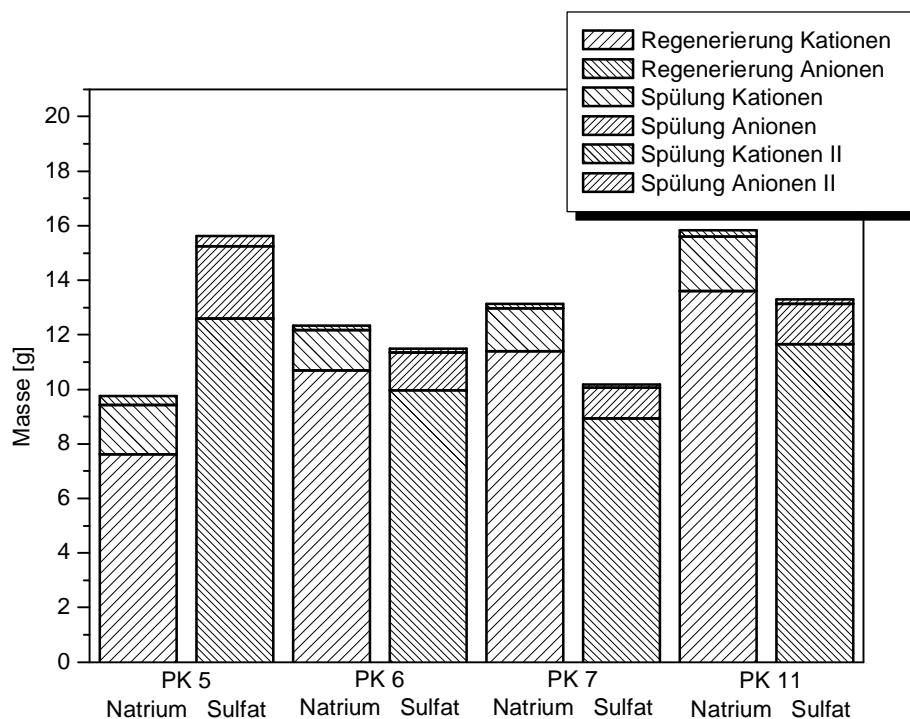


Abbildung 40 Analysenergebnisse der Regenerierung der Elektroden nach der Salzminderung/ Versuchsserie 2

4.3 Arbeitspaket 3: Überprüfung der pH-Beständigkeit der Sandsteinoberfläche

Vor dem Einsatz der elektrochemischen Salzminderung am Dresdner Zwinger war der Nachweis zu erbringen, daß es zu keinen signifikanten pH Änderungen an der Sandsteinoberfläche kommt. Die Messung des pH-Wertes während einer elektrochemischen Salzminderung sollte mit optischen Methoden erfolgen. Dazu wurde eine pH-Optode eingesetzt. Als mögliche Lieferanten/ Dienstleister wurden ermittelt:

- PreSens GmbH Regensburg
- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) Berlin
- Kurt-Schwabe-Institut Meinsberg (KSI)

Nach Prüfung der technischen Möglichkeiten der angebotenen Methoden wurde das KSI als Partner ausgewählt.

Das KSI Meinsberg entwickelte eine pH-Sensorschleife zur Messung des pH-Wertes im elektrischen Feld zwischen der Steinoberfläche und der Verbundelektrode. Dieser Sensor kann Abweichungen vom Neutralbereich detektieren. Damit können Änderungen des pH-Wertes in der Nähe der Kathode (alkalisch) und der Anode (sauer) nachgewiesen werden. Da das Signal der pH-Optode auch von der Ionenstärke J abhängt, wurde der Größenbereich der Ionenstärke aus dem Vlies in der Nähe des pH-Sensors ionenchromatografisch ermittelt. Die Ausgangssalzbelastungen in den äußeren Schichten unterschieden sich vor dem Versuch nur um rund 5 %. Anfangs ist die Ionenstärke an Ober- und der Unterseite der Versuchsanordnung im gleichen Bereich (Tabelle 7). Nach 3 Tagen stromloser Lagerung des Versuchskörpers bildete sich interessanterweise an der Oberseite eine deutlich größere Konzentration an Ionen aus. Dies traf sowohl für die Anionen als auch für die Kationen zu. Nach einer Polarisation von 5,5 Stunden mit 100 V änderten sich die Konzentrationsverhältnisse signifikant.

An der Katode (Unterseite des Steins) wurden deutlich höhere Ionenstärken beobachtet. Dies betraf insbesondere die Kationen aber in abgeschwächtem Maße auch die Anionen. Der Größenbereich der Ionenstärke bei der elektrochemischen Salzminderung lag bei der gewählten Versuchsanordnung bei 0,001 bis 0,025 mol/l.

Probe	J Anionen [mol/l]	J Kationen [mol/l]	J [mol/l]	Zeit	Polarisation
IS1-oben	0.0039960	0.001182	0.005178	1 Stunde	stromlos
IS1-unten	0.003956	0.001356	0.005312	1 Stunde	stromlos
IS2-oben	0.018313	0.005512	0.023825	3 Tage	stromlos
IS2-unten	0.007585	0.002390	0.009975	3 Tage	stromlos
IS3-oben	0.004984	0.000401	0.005384	5,5 h Strom	100 V
IS3-unten	0.006405	0.003799	0.010203	5,5 h Strom	100 V

Tabelle 7: Ionenstärken im Vlies bei einer elektrochemischen Salzminderung

Die Abbildung 41 zeigt die Entwicklung des pH-Wertes während einer elektrochemischen Salzminderung. Den pH-Wert charakterisiert die grüne Kurve des Quotienten $\frac{1}{2}$. Hier sind schon etwaige Inhomogenitäten im wesentlichen kompensiert. Am Anfang des Versuches stieg der pH-Wert durch aus dem Ionenaustauscher austretende Alkalität. Nach einer Periode stetiger Abnahme des pH-Wertes kam es zu Störungen im Meßverlauf. Nach 2 Wochen Versuchslaufzeit konnte wieder exakt gemessen werden. Am 23.12. wurde ein Quotient von ca. 0,85 erreicht. Dies entspricht einem pH-Wert von ca. 4,5. Danach kam es zu keinen wesentlichen Änderungen mehr im Kurvenverlauf. Der pH-Wert lag stabil bei 4,5 oder kleiner. Die untere Grenze des Meßbereiches der pH-Optode war erreicht.

Die prinzipielle Eignung der pH-Optode wurde damit gezeigt. In einem weiteren Versuch wurde zur Bestimmung eines Abbruchkriteriums parallel zum pH-Wert die geflossene Ladungsmenge aufgezeichnet (Abbildung 42). Aus dieser Messung ergab sich eine Grenzladungsmenge pro Elektrodenfläche. Der pH-Durchbruch trat bei knapp 200 Stunden Laufzeit auf. Bis zu diesem Zeitpunkt war eine Ladungsmenge von 41,7 Ah (150120 C) geflossen. Dies entspricht einer Ladungsmenge von 695 Ah/m² (2,502 MC/m²). Die Flächenangabe bezieht sich hier auf die Größe der Verbundelektrode. Nach dem Erreichen dieser Ladungsmenge muß der Prozeß gestoppt werden, und ein Austausch der Elektroden ist erforderlich.

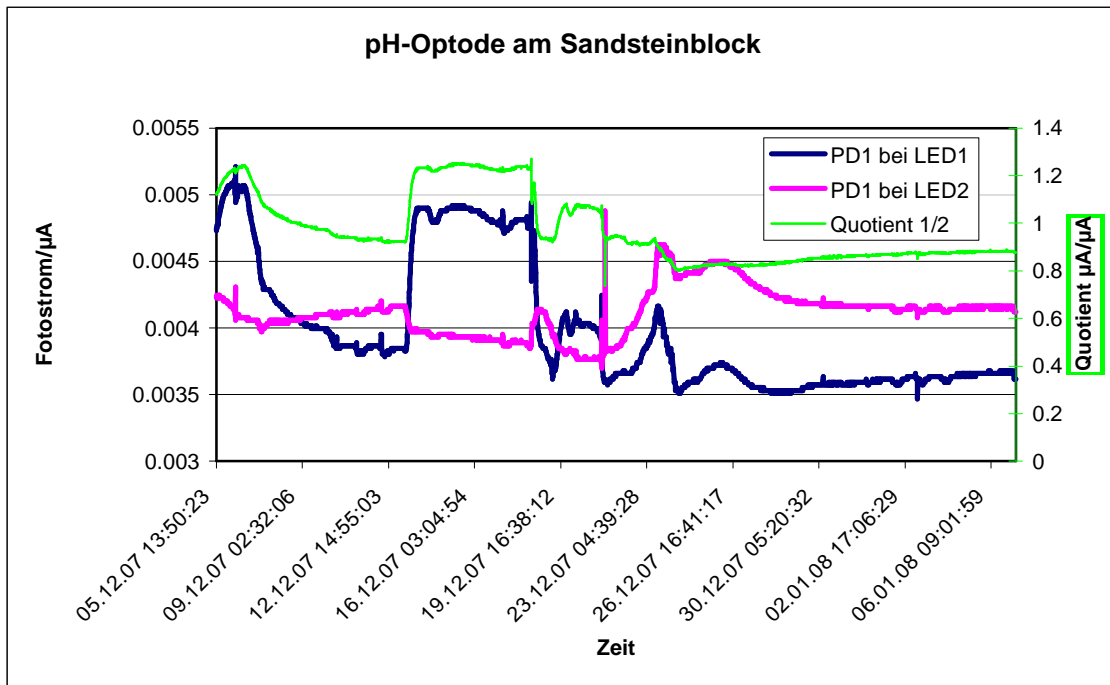


Abbildung 41: Entwicklung des pH-Wertes während einer elektrochemischen Salzminderung

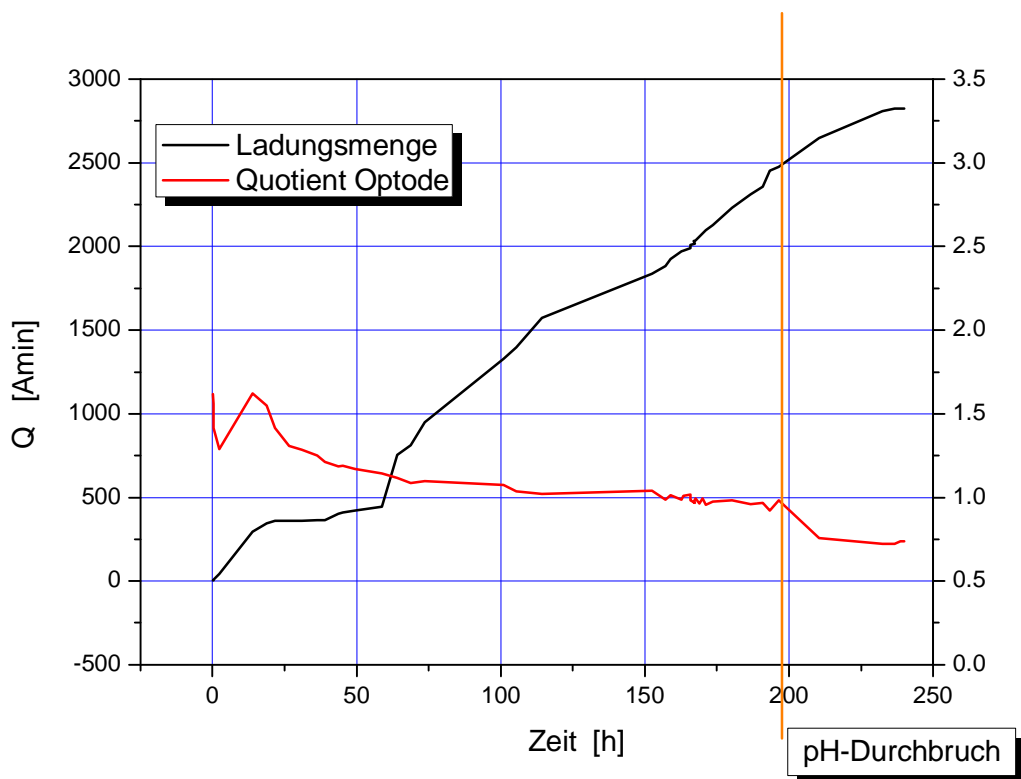


Abbildung 42: Entwicklung des pH-Wertes und der Ladungsmenge bei einer elektrochemischen Salzminderung

4.4 Arbeitspaket 4: Untersuchungen bei komplexen Salzbelastungen, Untersuchungen von Mehrstoffbelastungen

Die Prüfkörper für die komplexe Salzbelastung wurden mit einer Mischversalzung aus Natrium-, Calcium-, Chlorid- und Sulfatverbindungen belastet.

Tabelle 8 zeigt die nach der Versalzung ermittelten Salzgehalte. Die in der zweiten Stufe durchgeführte Versalzung mit Calciumchlorid führte teilweise zu einer relativ asymmetrischen Salzbelastung (Abbildung 43-50). Bei einigen Prüfkörpern kam es zu einem Ausschwemmen der leichter löslichen Natriumverbindungen.

Während der Salzminderung stellte sich nach 2 Tagen eine relativ konstante Feuchte von 6-10 % ein. Der Cottaer Stein liegt eher im unteren Teil dieses Konzentrationsbereiches. Dies stimmt auch mit den Ergebnissen der Ermittlung der maximale Wasseraufnahmefähigkeit der verwendeten Steinvarietäten überein (Tabelle 10). Im weiteren stieg der Wassergehalt nur marginal.

Die Versuchslaufzeit betrug 29 Tage. Durch den Einsatz mehrerer Ionenaustauschermatten läßt sich bei hohen Salzbelastungen die Wirksamkeit der Salzminderung verbessern. Dies zeigte sich beim Vergleich der Prüfkörper 9 (2 Anionenmatten, 1 Kationenmatte) und 10 (1 Anionenmatte, 1 Kationenmatte). Bei ähnlichen Ausgangsbelastungen (Tabelle 8) wurde der Salzgehalt beim Versuchskörper mit 2 Anionenmatten deutlich stärker gesenkt (Tabelle 9). Auch beim deutlich stärker belasteten Prüfkörper 13 wurde die Salzbelastung prozentual gesehen schneller verringert. Zusätzlich verbessern die Austauschermatten das Wasserdargebot für die Entsalzung.

Die Abbildungen 43-46 zeigen das Wanderungsverhalten der einzelnen Ionen in einem Prüfkörper. Dabei ist auffällig, daß die Chloridionen schneller wanderten als die Sulfationen. Das leichter lösliche Natrium wurde schneller als das Calcium aus dem Stein entfernt. Diese Unterschiede im Wanderungsverhalten wurden auch an den anderen Probekörpern beobachtet.

PK	Na ⁺ Schicht 1 [g/kg]	Ca ²⁺ Schicht 1 [g/kg]	Cl ⁻ Schicht 1 [g/kg]	SO ²⁻⁴ Schicht 1 [g/kg]	Σ Schicht 1 [g/kg]	Na ⁺ Schicht 8 [g/kg]	Ca ²⁺ Schicht 8 [g/kg]	Cl ⁻ Schicht 8 [g/kg]	SO ²⁻⁴ Schicht 8 [g/kg]	Σ Schicht 8 [g/kg]
9	8,183	2,663	14,619	6,759	32,233	0,392	5,547	11,387	1,664	18,990
10	5,522	4,376	13,063	6,984	29,955	0,859	6,135	12,882	1,735	21,611
13	3,367	10,248	17,356	8,659	39,643	4,178	9,158	15,343	7,219	35,898
C11	2,912	4,376	7,689	5,092	20,069	0,594	6,135	8,793	2,214	17,736

Tabelle 8: ausgewählte Salzgehalte der Probekörper/ Ausgangsbelastung Mischversalzung

PK	Na ⁺ Schicht 1 [g/kg]	Ca ²⁺ Schicht 1 [g/kg]	Cl ⁻ Schicht 1 [g/kg]	SO ²⁻⁴ Schicht 1 [g/kg]	Σ Schicht 1 [g/kg]	Na ⁺ Schicht 8 [g/kg]	Ca ²⁺ Schicht 8 [g/kg]	Cl ⁻ Schicht 8 [g/kg]	SO ²⁻⁴ Schicht 8 [g/kg]	Σ Schicht 8 [g/kg]
9	0,012	0,064	0,042	0,177	0,295	0,022	0,264	0,048	0,221	0,555
10	0,020	0,104	0,219	0,736	1,079	0,041	0,840	0,181	0,411	1,473
13	0,018	0,077	0,069	1,224	1,388	0,021	0,870	0,054	0,326	1,271
C11	0,015	0,015	0,103	0,024	0,157	0,020	0,812	0,237	0,622	1,691

Tabelle 9: ausgewählte Salzgehalte der Probekörper/ nach 29 Tagen- Mischversalzung

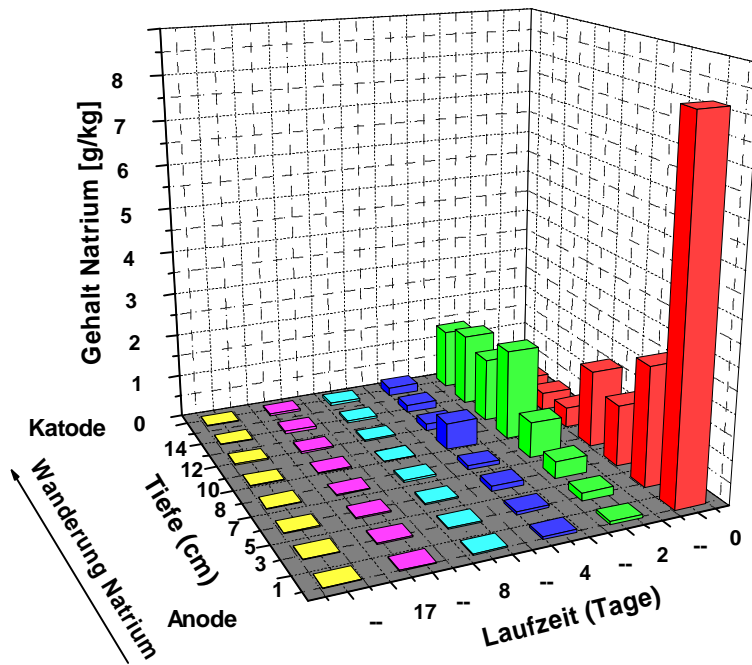


Abbildung 43: Natriumwanderung Prüfkörper 9/ Reinhardtsdorf

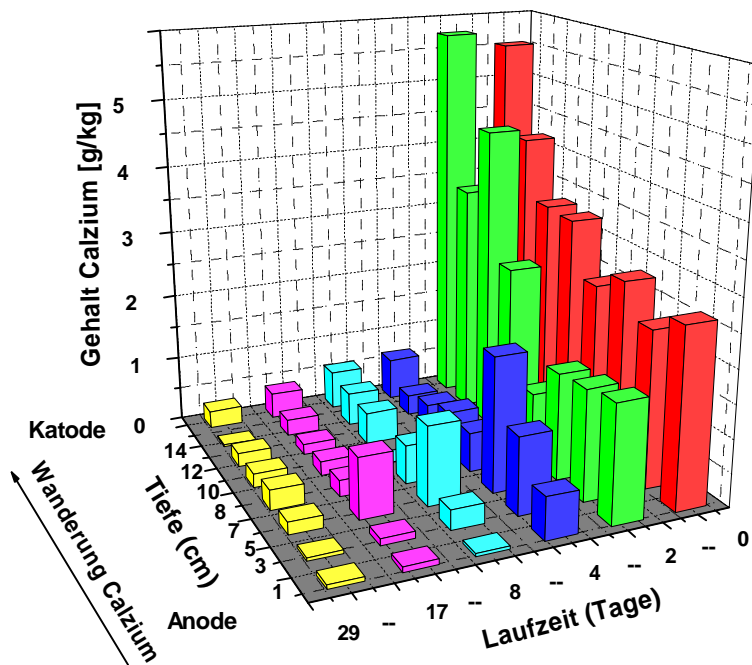


Abbildung 44: Calciumwanderung Prüfkörper 9/ Reinhardtsdorf

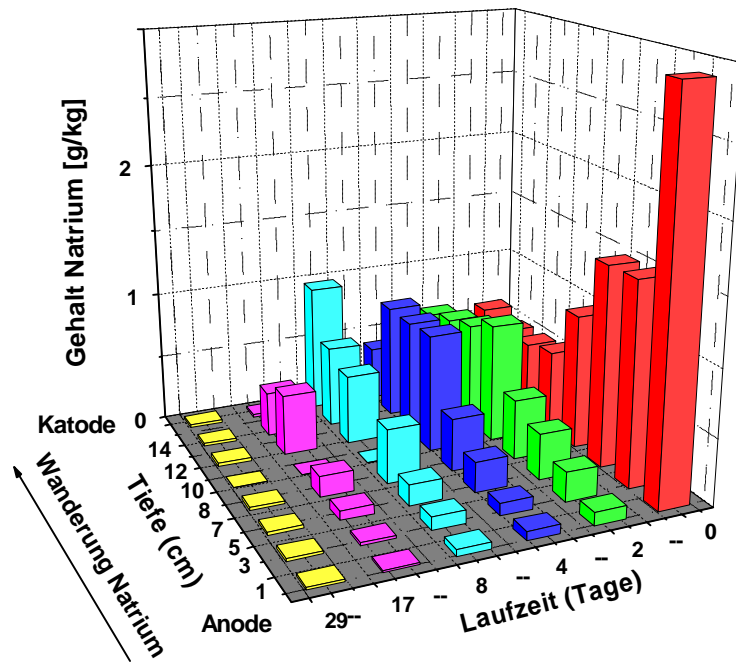


Abbildung 45: Natriumwanderung Prüfkörper C11/ Altmaterial Cottaer

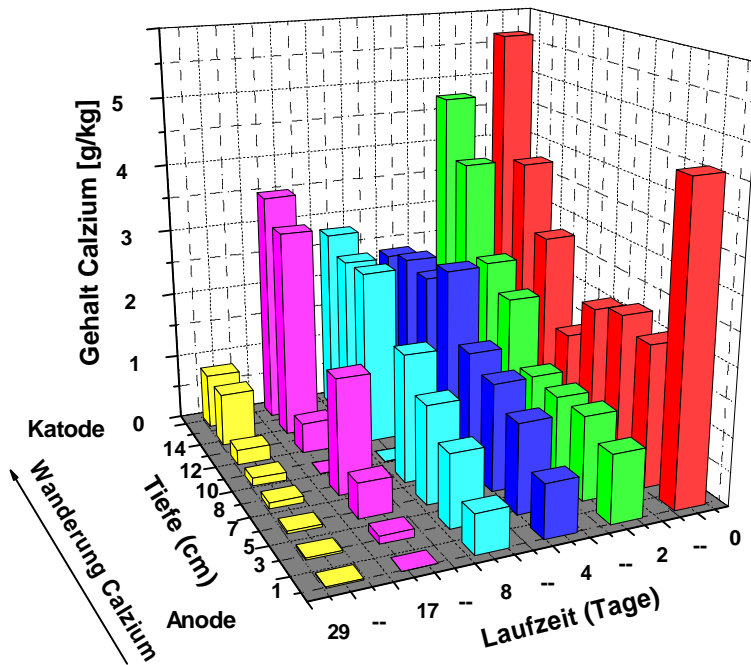


Abbildung 46: Calciumwanderung Prüfkörper C11/ Altmaterial Cottaer

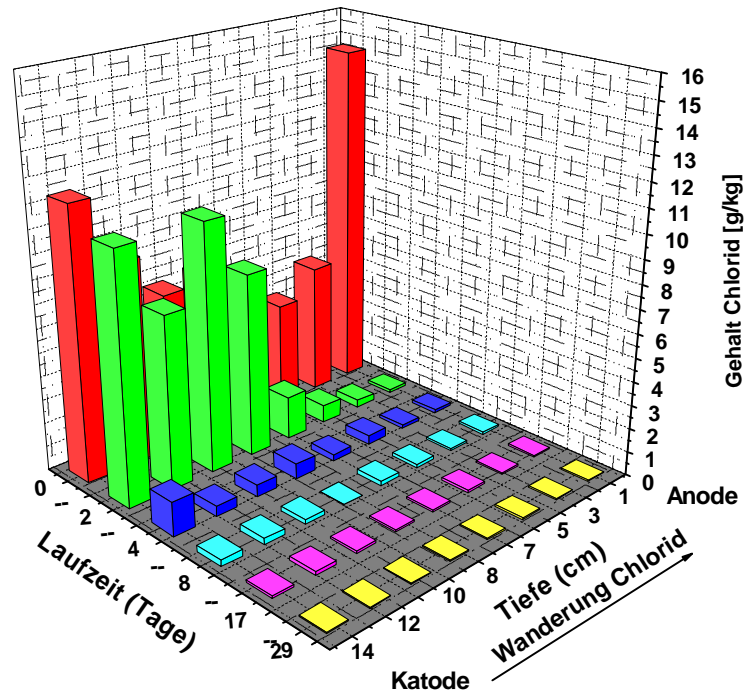


Abbildung 47: Chloridwanderung Prüfkörper 9/ Reinhardtsdorf

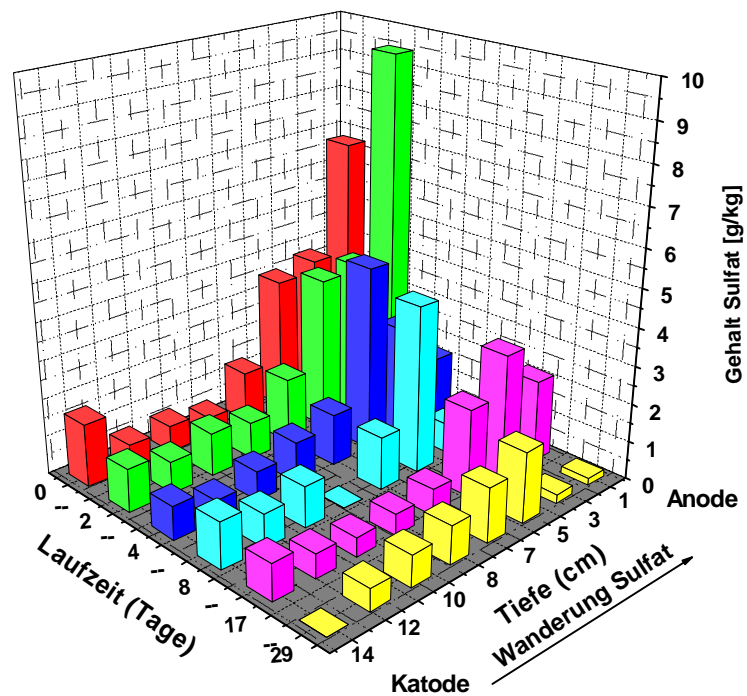


Abbildung 48: Sulfatwanderung Prüfkörper 9/ Reinhardtsdorf

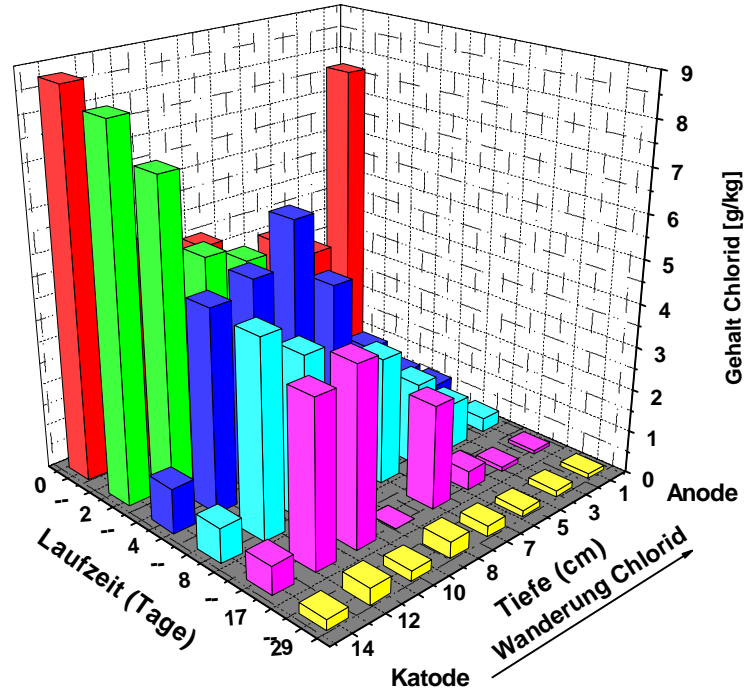


Abbildung 49: Chloridwanderung Prüfkörper C11/ Altmaterial Cottaer

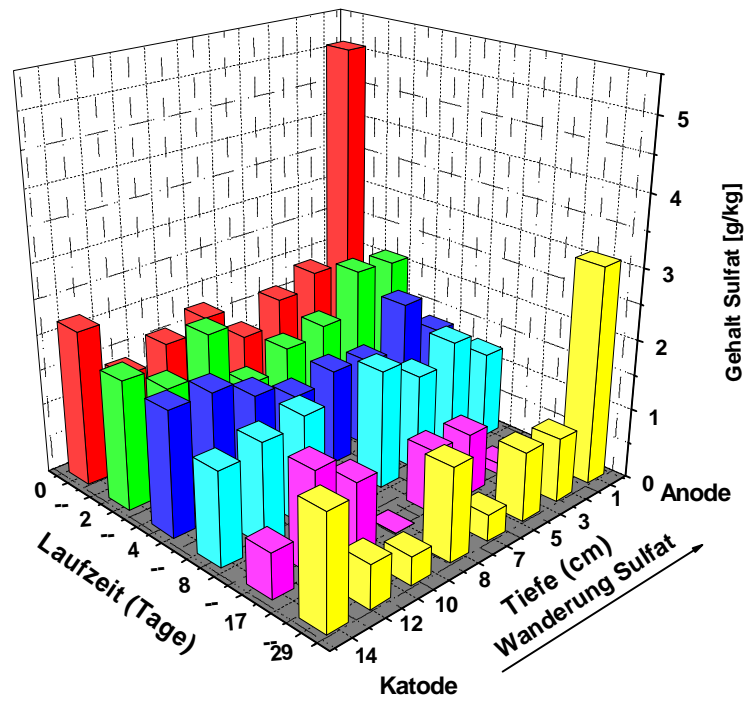


Abbildung 50: Sulfatwanderung Prüfkörper C11/ Altmaterial Cottaer

Die Tabelle 10 zeigt die maximale Wasseraufnahmefähigkeit der eingesetzten Sandsteinvarietäten. Der Reinhardtsdorfer Stein kann deutlich mehr Wasser aufnehmen als die Cottaer Steinvarianten. Hier könnte eine Ursache für die schnellere Absenkung der Salzgehalte beim Reinhardtsdorfer Stein liegen.

PK	Varietät	Herkunft	m, f	m, tr	Wasser
			g	g	%
1	Reinhardtsdorf	Reinhardtsdorf neu	13.278	11.998	9,64
2	Reinhardtsdorf	Reinhardtsdorf neu	29.684	26.980	9.11
3	Cottaer	Cottaer-alt	99.038	93.360	5.73
4	Cottaer	Cottaer-alt	81.468	76.469	6.14
5	Cottaer	Cottaer-alt	51.662	48.369	6.37
6	Cottaer	Cottaer-alt	51.696	48.155	6.85
1	Cottaer	Zwinger-Nymphenbad	151.252	140.895	6,85
2	Cottaer	Zwinger-Nymphenbad	197.286	183.461	7,01
3-1	Cottaer	Zwinger-Nymphenbad	127.603	118.160	7.40
3-2	Cottaer	Zwinger-Nymphenbad	258.464	239.594	7.30

Tabelle 10: Wasseraufnahme der verwendeten Steinvarietäten

4.5 Arbeitspaket 5: Entwicklung einer Technologie zum katodischen Schutz metallischer Bauteile während der elektrochemischen Entsalzung

Messungen mit dem magnetischen Meßverfahren (Hilti Ferroskan FS 10) zeigten, daß im Sandstein sicher metallische Bauteile in Tiefen von bis zu 10 cm geortet werden können. Bei größeren Tiefen bietet sich die Technik des Georadar an. Wenn man die Salzminderung durch eine entsprechende Verfahrensgestaltung auf die äußeren Schichten beschränkt, kann man auf die Detektion tiefergelegener metallischer Bauteile verzichten. Somit erscheint der Einsatz des Hilti Ferroskan FS 10 in der Regel ausreichend zu sein.

Während einer elektrochemischen Salzminderung wurden die Untersuchungen zum katodischen Schutz metallischer Bauteile vorgenommen. Um die elektrochemische Salzminderung möglichst effektiv ablaufen zu lassen, ist es günstig, die metallischen Bauteile gegen eine extra Hilfelektrode katodisch zu polarisieren. Dadurch wird das elektrische Feld der Salzminderung nur minimal gestört. Zur Charakterisierung des Polarisationszustandes durchgeführte Potentialmessungen zeigten den ausreichenden katodischen Schutz der untersuchten metallischen Bauteile (Tabelle 11). Ohne den Einfluß des elektrischen Feldes (1) zeigen die Potentialmeßwerte Passivzustand an. Hier tritt nur eine sehr minimale Korrosion auf.

Nach dem Anlegen des elektrischen Feldes (2) an den Salzminderungselektroden verändert sich das ermittelte Potential an allen 4 Edelstahlelektroden. Die Werte steigen deutlich an und liegen an den Elektroden 1 und 2 im Transpassivbereich. Hier ist die schützende Oberflächenschicht auf dem Stahl nicht mehr beständig – der Stahl löst sich auf. Eine Polarisation gegen eine Verbundelektrode (Anode) verändert die Potentiallage am Stahl deutlich. Die Meßwerte (3) zeigen deutlich eine Verschiebung des Potentials in den Immunbereich. Wenn man die Edelstahlelektroden gegen eine externe Hilfelektrode polarisiert (4), ist der katodische Schutz der einzelnen Elektroden gleichmäßiger. Außerdem wird das elektrische Feld der Salzminderung weniger beeinflusst. Als eine günstige Schutzspannung haben sich 5 V erwiesen. Bei diesem Wert sind die metallischen Bauteile zuverlässig gegen Korrosion geschützt. Die Korrosion kann durch das elektrische Feld der Salzminderung hervorgerufen werden.

		Elektrode 1	Elektrode 2	Elektrode 3	Elektrode 4
	Abstand zur Oberfläche [cm]	10	15	20	25
1	Potential [mV] (vs. CSE)/ ohne Feld	175	182	176	200
2	Potential [mV] (vs. CSE)/ mit Feld	1200	1176	756	450
3	Potential [mV] (vs. CSE)/ mit Feld polarisiert gegen Verbundelektrode	-540	-312	-87	-99
4	Potential [mV] (vs. CSE)/ mit Feld polarisiert gegen Hilfelektrode, U=5 V	-456	-543	-514	-504

Tabelle 11: Potentialmessungen an eingebetteten Stäben aus Edelstahl

4.6 Arbeitspaket 6: Erprobung eines Verfahrens zur Trocknung der entsalzten Bauteile

Bei der elektrochemisch unterstützten Trocknung eines Prüfkörpers (Prüfkörper A; Tabelle 12) zeigte sich bis in eine Tiefe von mindestens 10 cm eine deutlich verminderte Feuchte im Vergleich zum luftgetrockneten Stein. Es erscheint günstig, vor einer elektrochemisch unterstützten Trocknung die Elektroden gegeneinander auszutauschen. Dadurch sollte ein noch besserer Trocknungseffekt zu erreichen sein. Weiterhin ist bei der elektrochemisch unterstützten Trocknung ein zusätzlicher Entsalzungseffekt zu verzeichnen.

Abstand zur Oberfläche [cm]	Prüfkörper A	Prüfkörper A	Prüfkörper B	Prüfkörper B
	Start Feuchte [%]	Ende Feuchte [%]	Start Feuchte [%]	Ende Feuchte [%]
1	5,45	3,05	6,78	4,05
2	7,56	3,64	7,67	4,51
3	6,12	3,97	5,91	4,63
4	6,03	3,99	5,81	4,94
5	6,11	4,09	5,74	4,93
6	5,89	4,37	5,43	4,98
7	5,92	4,78	5,46	5,21
8	5,88	4,87	5,45	5,51
9	5,65	4,89	5,41	5,38
10	5,34	5,04	5,32	5,65
11	5,32	5,40	5,21	5,57
12	5,29	5,44	5,27	6,24
13	5,21	5,54	5,32	5,79
14	5,26	5,56	5,33	5,87
15	5,32	5,87	5,43	5,53

Tabelle 12: Ergebnisse der Trocknungsversuche, Prüfkörper A elektrochemisch, Prüfkörper B Lufttrocknung

4.7 Arbeitspaket 7: Salzminderung an Ausbaustücken aus dem Zwinger zur Überprüfung der Anwendbarkeit am Dresdner Zwinger

Es wurden 2 Versuche zur Wandentsalzung durchgeführt. Die Elektroden wurden von oben beginnend mit 1, 2, 3 und 4 bezeichnet. Sie wurden in der Reihenfolge Anode, Katode, Anode und Katode angeordnet. Beim ersten Versuch (Prüfkörper horizontal) wurden die einzelnen Ionen mit sehr unterschiedlicher Geschwindigkeit entfernt. Natrium war nach 10 Tagen nur noch an einigen Stellen quantifizierbar (Abbildung 51). Das Chlorid wanderte ebenfalls schnell aus dem Stein heraus. Auffällig ist, daß erst nach der Absenkung des Chloridanteils

die Reduktion der Sulfatkonzentration beschleunigt wurde (Abbildung 53). Die Calciumbelastung wurde am langsamsten abgebaut (Abbildung 52). Zum Versuchsende (Laufzeit 29 Tage) war auch die Sulfat- und Calciumkonzentrationen stark vermindert. Die Geschwindigkeit der Salzminderung scheint also von der Löslichkeit der vorliegenden Salzbelastung abzuhängen.

Die Konzentrationsprofile der untersuchten Species verhielten sich in Elektrodennähe ähnlich wie die dargestellten Profile im Elektrodenzwischenraum. Im Bereich der Anode wurde das Sulfat etwas schneller entfernt. Im Katodenbereich sanken die Konzentrationen an Natrium und Calcium im Vergleich zu den anderen untersuchten Stellen etwas eher ab.

Die Elektroden mit dem Kationenaustauscher zeigten bei beiden Versuchen ein Ausbluten von rotem Farbstoff. Dadurch verfärbete sich der Stein während der Salzminderung an einigen Stellen rötlich (Abbildung 54). Durch den Einsatz neu entwickelter Kationenaustauschermatten wird dies in Zukunft ausgeschlossen. Diese neuen Matten sind ohne ein farbiges Umkantungsband gefertigt worden.

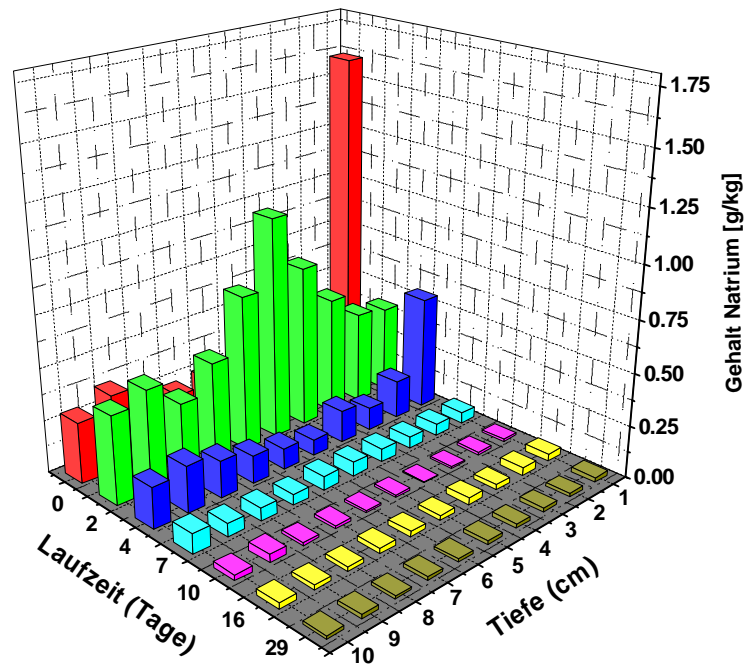


Abbildung 51: Gehalte an Natrium, Zwischenraum zwischen Elektrode 2 und 3/ Prüfkörper horizontale Anordnung

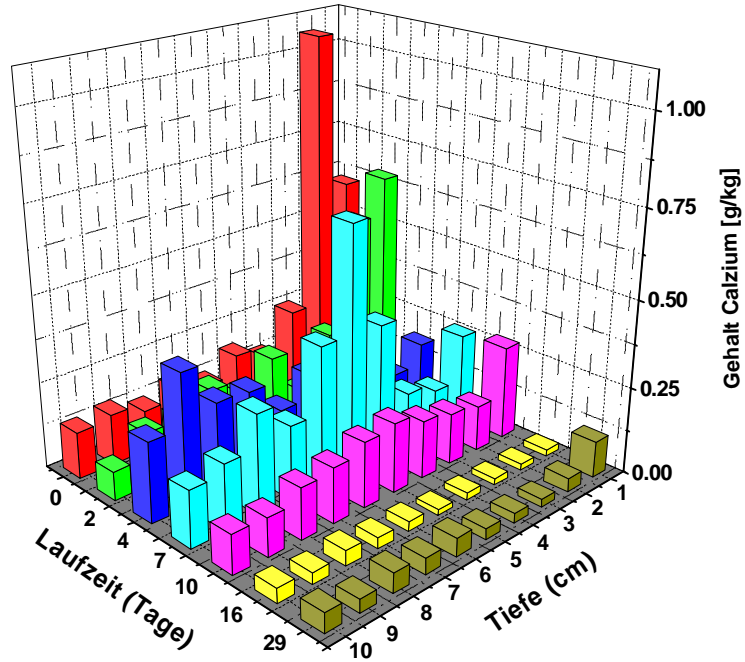


Abbildung 52: Gehalte an Calcium, Zwischenraum zwischen Elektrode 2 und 3/ Prüfkörper horizontale Anordnung

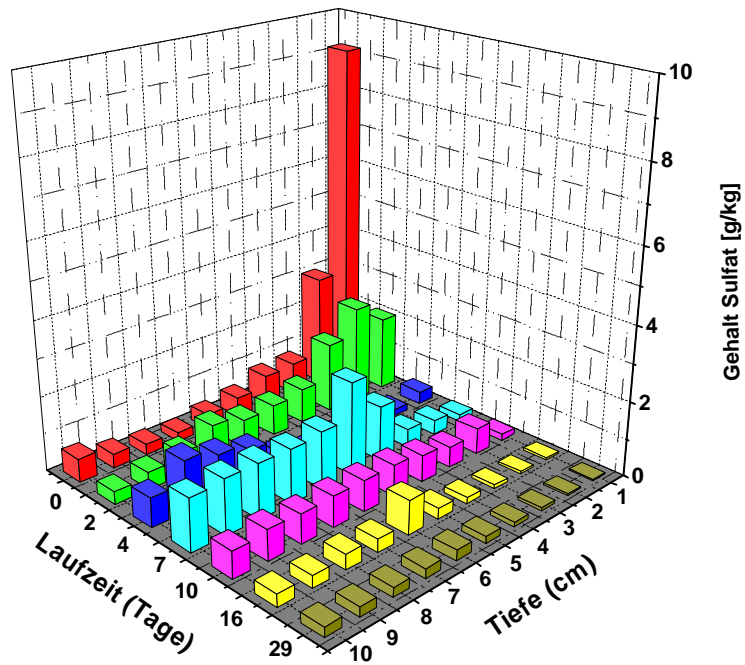


Abbildung 53: Gehalte an Sulfat, Zwischenraum zwischen Elektrode 2 und 3/ Prüfkörper horizontale Anordnung



Abbildung 54: Prüfkörper nach der Salzminderung/ horizontale Anordnung

Beim Versuch 2 (Probekörper vertikal) wurde im Gegensatz zum Versuch 1 nicht vorgeätzt. Dadurch sollte die Durchfeuchtung des Steines verringert werden. Hier wurde erst nach einer Woche Laufzeit in größeren Tiefen ab ca. 5 bis 6 cm) ein Feuchtegehalt von mindestens 4 bis 5 % ermittelt (Abbildung 58). Die einzelnen quantifizierten Species (Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} und Cl^-) zeigten ein ähnliches Wanderungsverhalten wie beim Versuch 1. Chlorid und Natrium werden zuerst entzogen. Sulfat und insbesondere das Calcium folgen später. Dies bedeutet, daß man in Kenntnis der Art der Versalzung schon vorab eine Abschätzung der Dauer der Salzminderung treffen kann. Die Salzminderung in tieferen Schichten verlief langsamer als im Vergleich zur Entsalzung bei horizontaler Prüfkörperanordnung.

Wenn man die ermittelten Gehalte der 4 quantifizierten Ionen zusammenfaßt, ist z.B. in der Nähe der Katode der Salzgehalt von 7,5 auf unter 0,5 g/kg gesunken (Abbildung 59).

Bei der Darstellung der Wassergehalte (Abbildung 58) zeigt sich deutlich, daß es nach der Probenahme am Versuchstag 7 in größeren Tiefen (mehr als 5 cm) zu einer deutlichen Erhöhung der Feuchte kam. Betrachtet man weiterhin die Ergebnisse der Impedanzmessungen an den eingebetteten Edelstahlstäben (Tabelle 13: Ergebnisse der Impedanzmessungen zwischen den Edelstahlelektroden), so stellt man fest, daß nach cirka 16 Tagen die Durchfeuchtung im Segment zwischen 10 und 15 cm Tiefe (S1-S2) stark zunahm - der gemessene Impedanzwert nahm signifikant ab. Zum Ende der Behandlung war in diesem Segment das Minimum der Impedanz erreicht. Der Bereich zwischen 15 und 20 cm Tiefe war nach 22 bis 26 Tagen stark durchfeuchtet. 50 Tage nach dem Ende der Salzminderung war der Prüfkörper wieder merklich trockener. Den Trocknungsgrad von vor der Behandlung wurde aber noch nicht erreicht.

Zeit [Tage]	Impedanz S1-S2 [kΩ]	Impedanz S2-S3 [kΩ]	Impedanz S3-S4 [kΩ]	
0	19.345	17.280	22.790	
1	21.280	20.750	31640	
2	22.470	21.580	26280	
14	21.030	17.980	21.790	
16	12.850	16.760	22960	
18	3.050	15.930	21.750	
20	580	14.640	22690	
22	2,69	3.080	29500	
26	1,79	245	16680	
28	0,623	0,968	2.020	Spannung abgeschaltet
30	0,529	5,94	480	
34	703	2.580	38.550	
78	2.980	34.000	41.000	

Tabelle 13: Ergebnisse der Impedanzmessungen zwischen den Edelstahlelektroden

Auf Grund des Versuchsaufbaus bildete sich nur an 2 Elektroden das elektrische Feld nach beiden Seiten hin aus (Elektrode 2 und 3). Bei Betrachtung der entzogenen Salzmenge pro Elektrode zeigte sich, daß die Katoden (Elektrode 2 und 4) ähnliche Mengen an Natrium aufgenommen haben. Im Gegensatz dazu konnte an der Elektrode 1 (Anode) im Vergleich zur Elektrode 3 nur rund die Hälfte der Menge an Sulfat nachgewiesen werden. Dies deutet auf einen gewissen Einfluß der Schwerkraft hin. Diese Möglichkeit wird durch die Untersuchung der Wassergehalte unterstützt. Bei den tieferliegenden Prüfstellen (Zwischenraum und Elektrode 3) ist die Feuchte zum gleichen Zeitpunkt und an der äquivalenten Probenahmestelle signifikant größer, als bei der weiter oben gelegenen Elektrode 2.

Beim Versuch 2 (senkrechte Betriebsweise) war die geflossene Strommenge ca. um den Faktor 10 geringer als bei horizontaler Anordnung. Es wurden auch nach 28 Tagen keine pH-Änderungen festgestellt.

Nach 28 Tagen wurden noch folgende Restgehalte ermittelt:

Verbindung	Katode	Zwischenraum	Anode
Na ⁺	25-60	27-100	24-100
Ca ²⁺	n.w.-60	n.w.-37	n.w.-65
SO ₄ ²⁺	43-115	46-600	190-400
Cl ⁻	25,3-40,8	22,4-32,8	35,8-42,3

n.w. nicht nachweisbar

Tabelle 14: Restgehalte nach 28 Tagen in mg/kg, Versuch 2

Die Maximalwerte der Restgehalte traten in der Regel in tieferen Schichten auf. Dabei handelt es sich anscheinend um Salzbelastungen, die schon vor dem Ausbau des Steins aus dem Zwinger vorhanden waren. Dies wird insbesondere bei der Betrachtung der Darstellungen für Sulfat und Calcium deutlich (Abbildung 56, Abbildung 56).

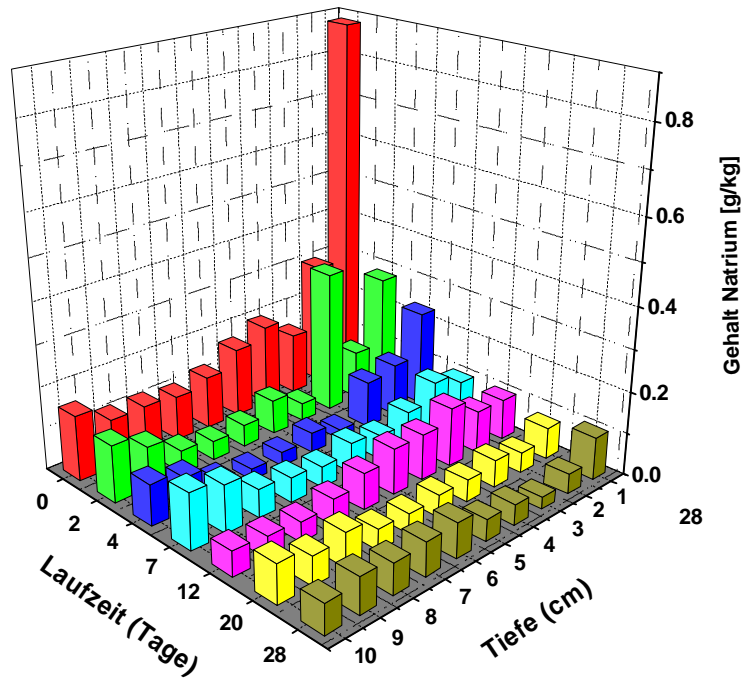


Abbildung 55: Gehalte an Natrium, Zwischenraum zwischen Elektrode 2 und 3/ Prüfkörper vertikale Anordnung

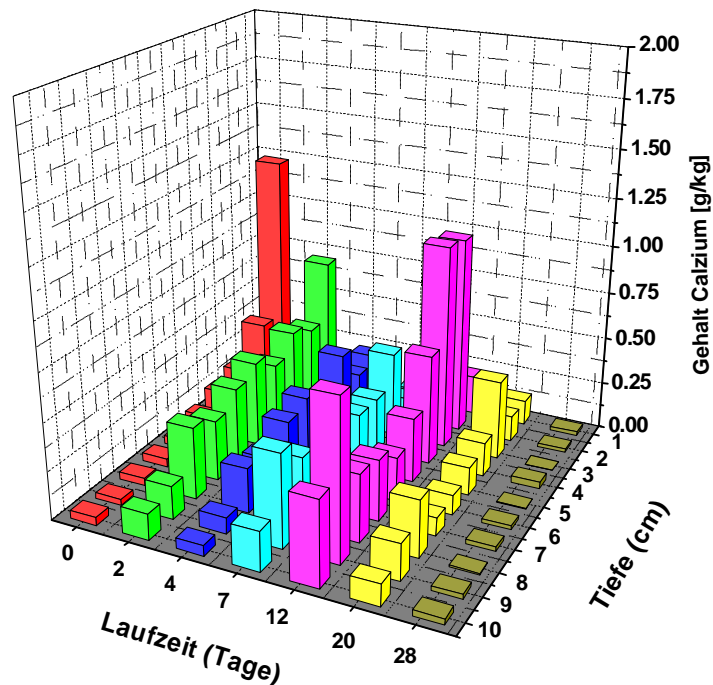


Abbildung 56: Gehalte an Calcium, Zwischenraum zwischen Elektrode 2 und 3/ Prüfkörper vertikale Anordnung

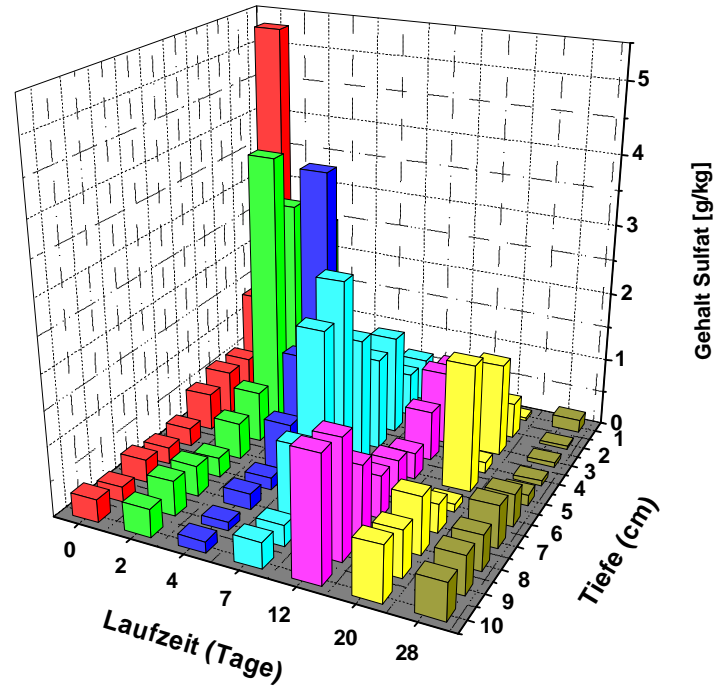


Abbildung 57: : Gehalte an Sulfat, Zwischenraum zwischen Elektrode 2 und 3/ Prüfkörper vertikale Anordnung

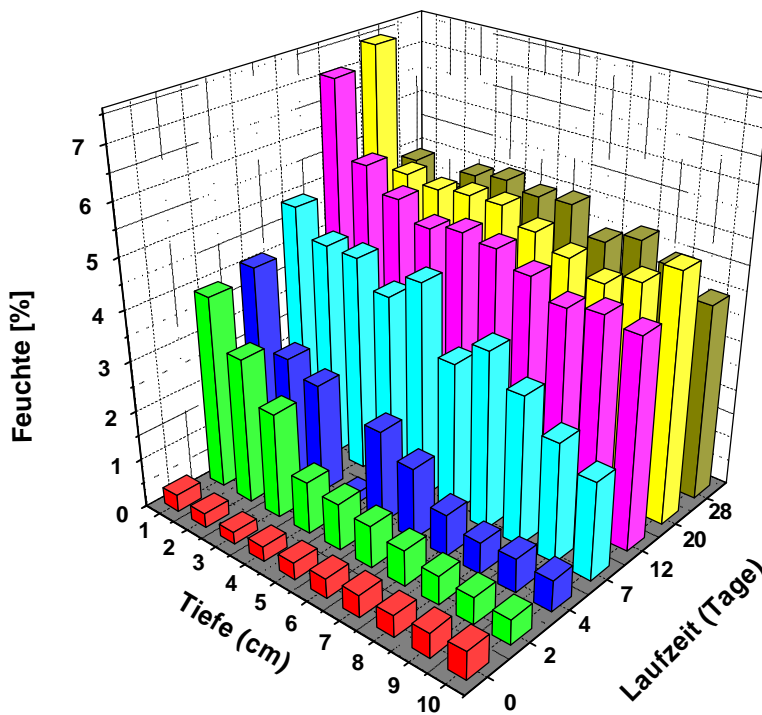


Abbildung 58: Feuchtegehalte an einer Katode/ Prüfkörper vertikale Anordnung

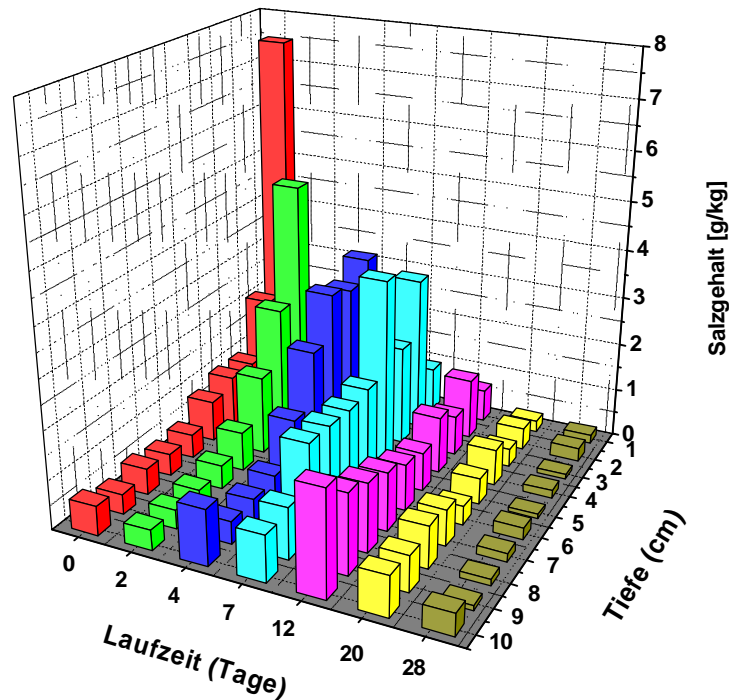


Abbildung 59: Salzgehalte an einer Katode/ Prüfkörper vertikale Anordnung

4.8 Arbeitspaket 8: Durchführung der Pilotsalzminderung

Die Untersuchung der zu behandelnden Fläche mit dem Meßgerät Hilti Ferrosan FS 10 ergab nur an einer Stelle ein kleines metallisches Bauteile in einer Tiefe von mindestens 10 cm. Daher konnte bei dem gewählten Verfahrensregime auf den katodischen Schutz dieses Bauteiles verzichtet werden.

Die Quantifizierung der Salzkonzentrationen vor dem Beginn der elektrochemischen Salzminderung ergab eine signifikante Abstufung. In der äußersten Schicht wurde ein deutlich erhöhter Salzgehalt festgestellt (Abbildungen 60-65). Danach sank der die Summe der ermittelten Salzkonzentrationen jeweils auf einen relativ konstanten Wert ab. Die auffällige Erhöhung in der Schicht von 6 bis 7 cm in der Abbildung 65 weist auf eine mögliche Mörtelfuge hin.

Signifikant ist auch die vertikale Abstufung. Die Salzgehalte am Punkt 1 lagen deutlich über den Gehalten an der Probenahmestelle 2. Diese unterschieden sich wiederum auffällig vom Punkt 3.

Die Betrachtung der Konzentrationsverteilung der einzelnen Species (Abbildung 60, Abbildung 65) zeigt ein differenziertes Bild. Das Calcium ist hauptsächlich in der äußeren Schicht vorhanden. Dagegen gibt es einen relativ konstanten Grundgehalt an Natrium. Das Sulfat ist analog zum Calcium hauptsächlich in der ersten Schicht vertreten. Interessant ist auch ein relativ hoher Grundgehalt an Nitrat. Die Verteilung der einzelnen Ionen spricht für das Vorhandensein von Gips in der äußeren Schicht.

Zur Ermittlung der Vergleichbarkeit der Summen der quantifizierten Ionen mit der allgemein gängigen Gesamtsalzmethode wurde von ausgewählten Proben auch der Gesamtsalzgehalt ermittelt (Tabelle 15). Die Ergebnisse zeigen, daß man die mit den beiden Methoden ermittelten Gehalte im Rahmen der Fehlergrenzen durchaus vergleichen kann. Die Bestimmung mit der Ionenchromatografie hat den Vorteil, daß man zusätzlich Informationen über den Gehalt an den einzelnen Ionen bekommt. Aus der Kenntnis der Art der Salzbelastung lassen sich Schlußfolgerungen über die mögliche Dauer einer Salzminderung ziehen.

Original Nr.	Gesamtsalz [g/kg]	Summe der Ionen Ionenchromatografie [g/kg]	Summe der Ionen Ionenchromatografie, mit K und Mg [g/kg]
1	22.9906	19.093	19,893
4	5.7826	3.9613	4,6294
7	4.8039	4.2173	4,6489
11	8.1635	7.3321	7,7457

Tabelle 15: Vergleich Gesamtsalzbestimmung mit den Ergebnissen der Ionenchromatografie

Die behandelte Fläche wies nach Abschluß der elektrochemischen Salzminderung eine hohe Feuchte auf (Abbildung 73). Der Wassergehalt nahm von innen nach außen und von oben nach unten zu. Er lag in den Außenbereichen bei über 9 %.

Es wurden insgesamt 37,25 g Salz entfernt (Summe der quantifizierten Species der Regenerierung). Es wurden quantifiziert Natrium, Calcium, Ammonium, Chlorid, Nitrat und Sulfat. Davon entfielen 19,28 g auf die Kationen und 17,97 g auf die Anionen. Aus der kleinen oberen Teilfläche (Punkt 1) wurden 26,74 g entfernt. Wenn man diese Masse an Salz auf die Fläche umrechnet, kommt man auf eine extrahierte Salzmenge von rund 200 g/m². Dies entspricht einem hohen Versalzungsgrad. Man muß davon ausgehen, daß bei der Salzminderung auch Ionen aus der oberen Teilfläche zu der benachbarten tiefer positionierten Elektrode gewandert sind. Somit war der reale Versalzungsgrad der oberen kleinen Teilfläche noch größer.

Es kam nach der Entsalzung an 2 kleinen Stellen der Versuchsfläche zu Salzausblühungen. Davon abgenommene Proben enthielten viel Natrium und etwas Calcium. Kalium wurde in Spuren nachgewiesen. An Anionen wurde in der Hauptsache Sulfat gefunden. Chlorid trat in Spuren auf.

Nach der Durchführung der elektrochemischen Salzminderung liegt nur noch der Gehalt an Calcium und Sulfat in der äußersten Schicht in einem kritischen Bereich. Hier bietet sich eine Nachbehandlung an.

Bei der Betrachtung der entzogenen Stoffmengenäquivalente werden die Ergebnisse der Laborversuche bestätigt. Auch bei der Pilotsalzminderung liegt der Anteil der Kationen bezüglich der Stoffmengenäquivalente bei 60 bis 70 % (Abbildung 72).

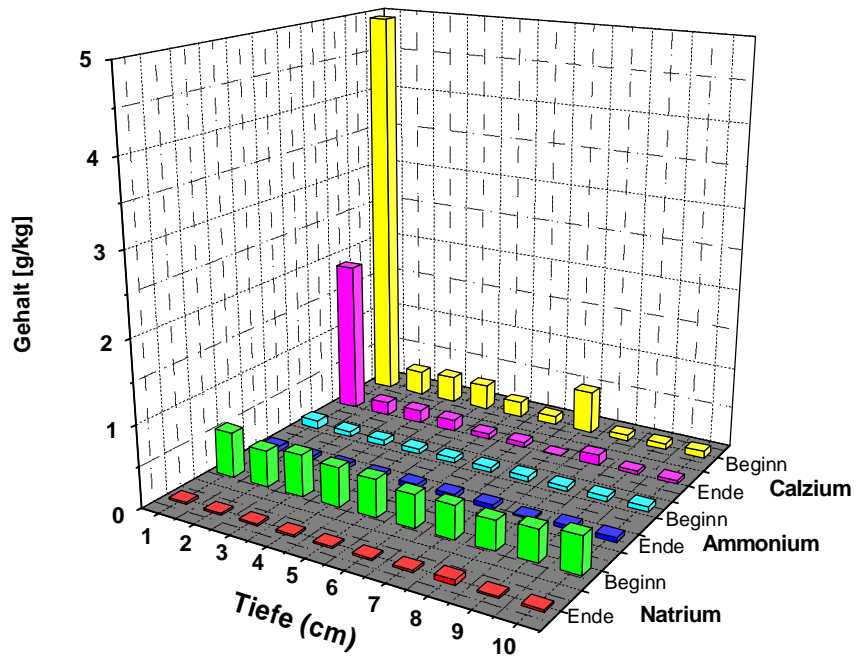


Abbildung 60: Gehalte an Kationen, Zwinger Punkt 1, oben

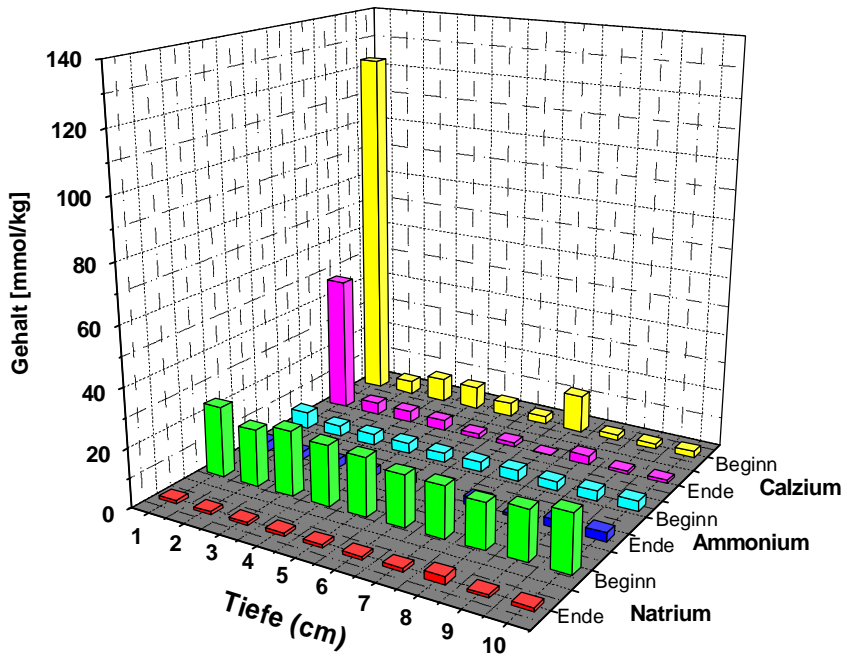


Abbildung 61: Stoffmengen an Kationen, Zwinger Punkt 1, oben

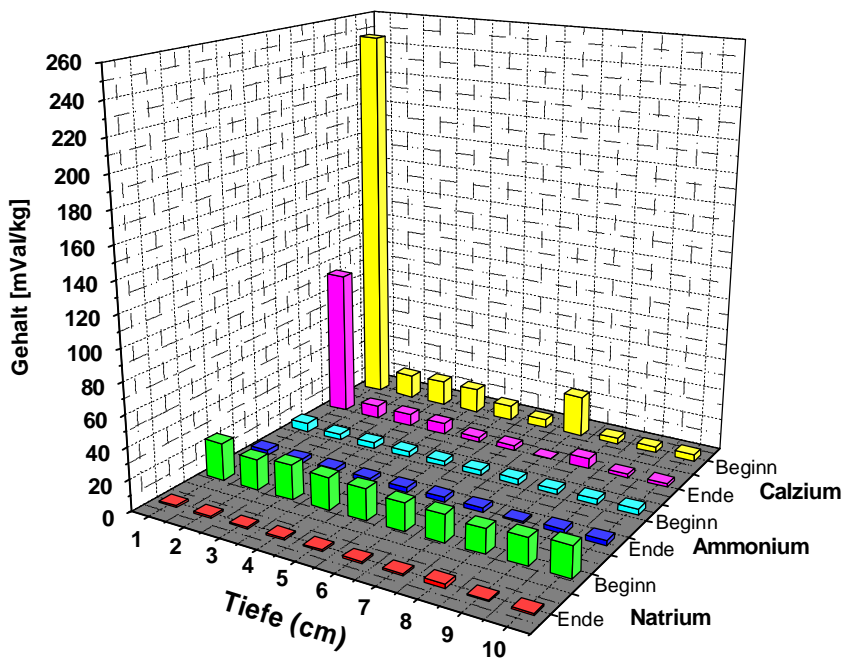


Abbildung 62: Gehalte an Stoffmengenäquivalenten von Kationen, Zwinger Punkt 1, oben

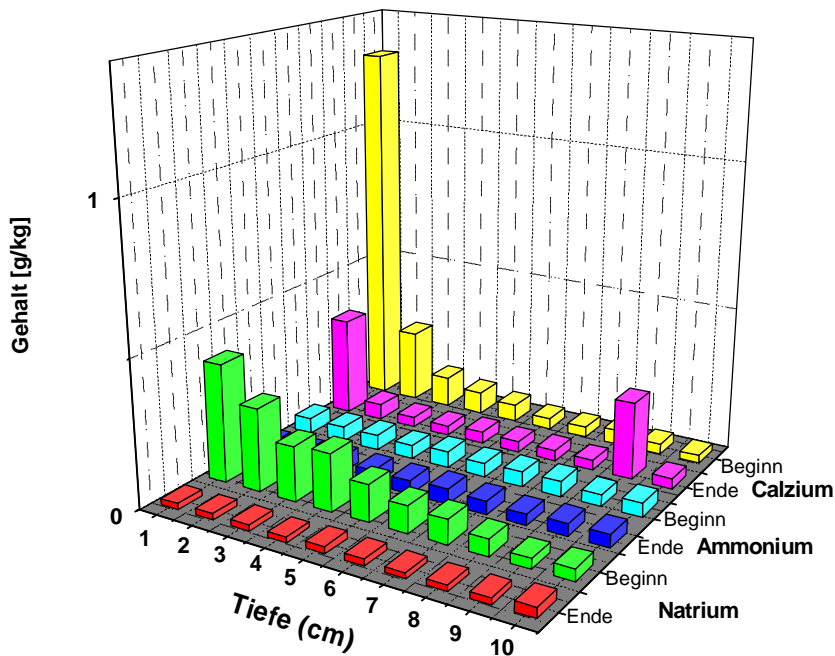


Abbildung 63: Gehalte an Kationen, Zwinger Punkt 2, Mitte

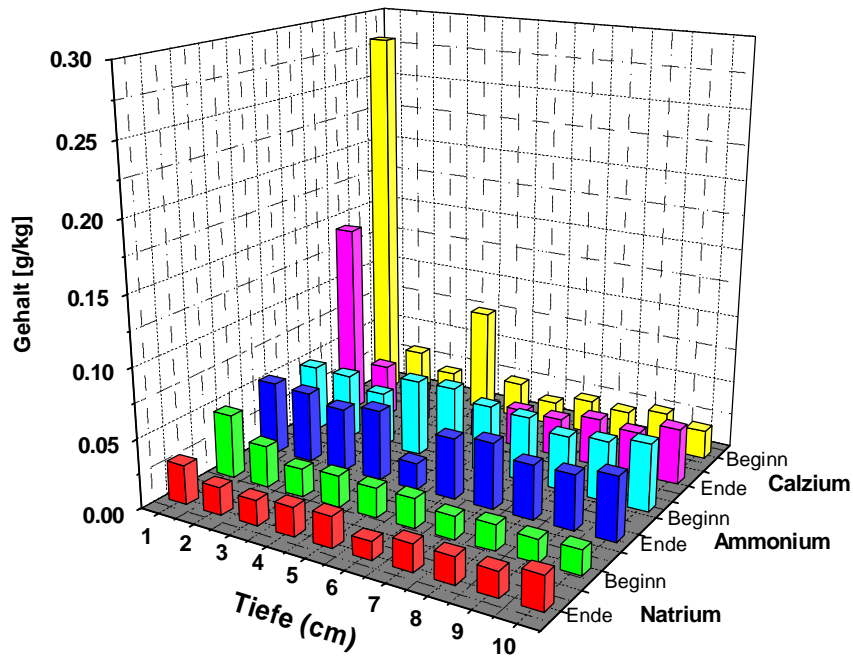


Abbildung 64: Gehalte an Kationen, Zwinger Punkt 3, unten

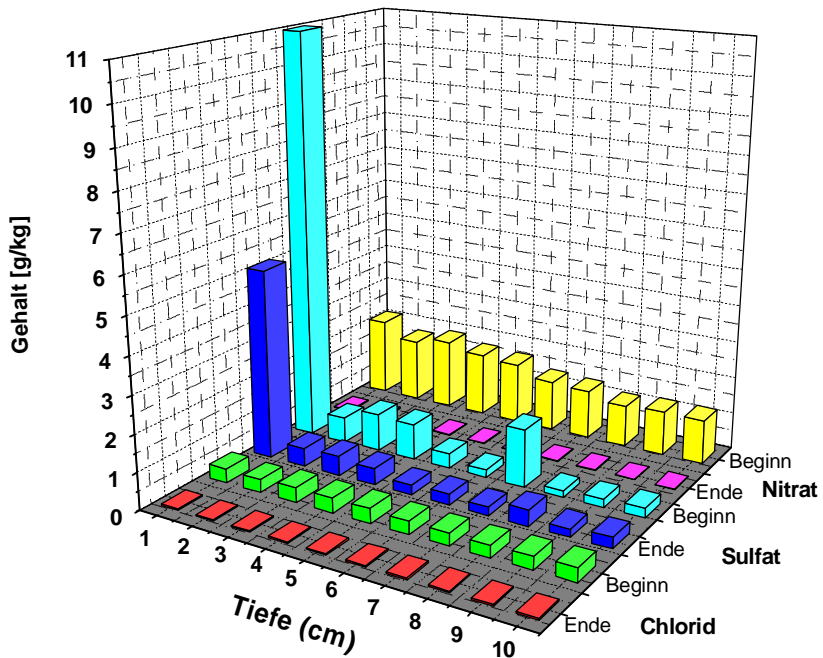


Abbildung 65: Gehalte an Anionen, Zwinger Punkt 1, oben

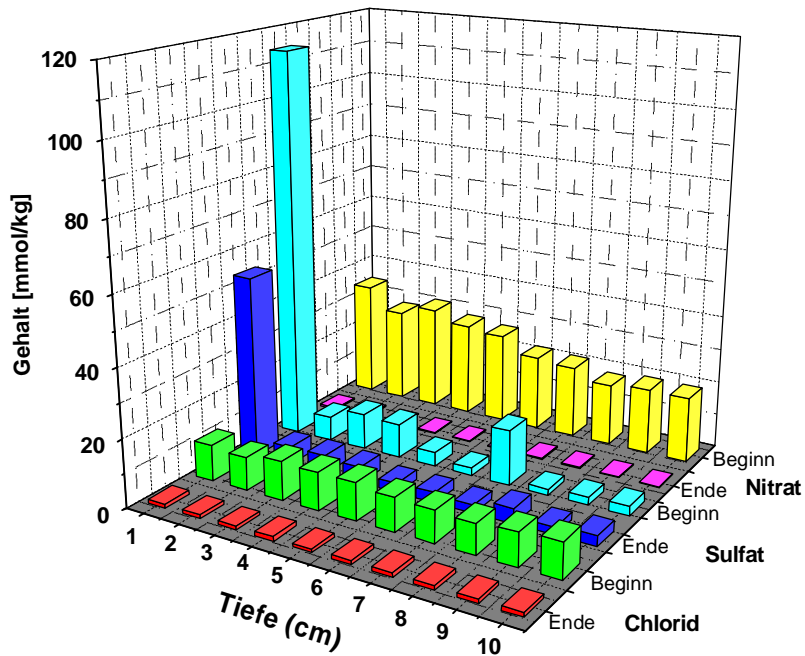


Abbildung 66: Stoffmengen an Anionen, Zwinger Punkt 1, oben

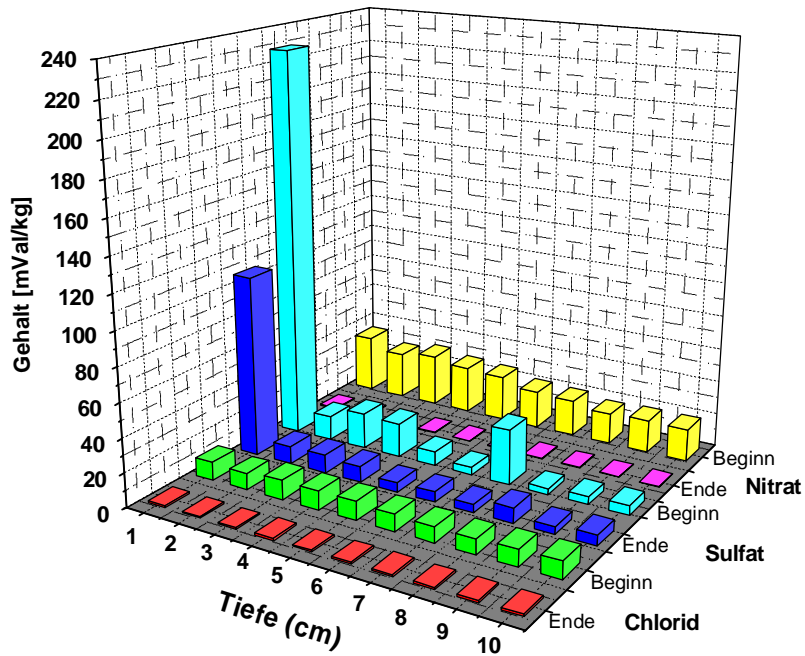


Abbildung 67: Gehalte an Stoffmengenäquivalenten von Anionen, Zwinger Punkt 1, oben

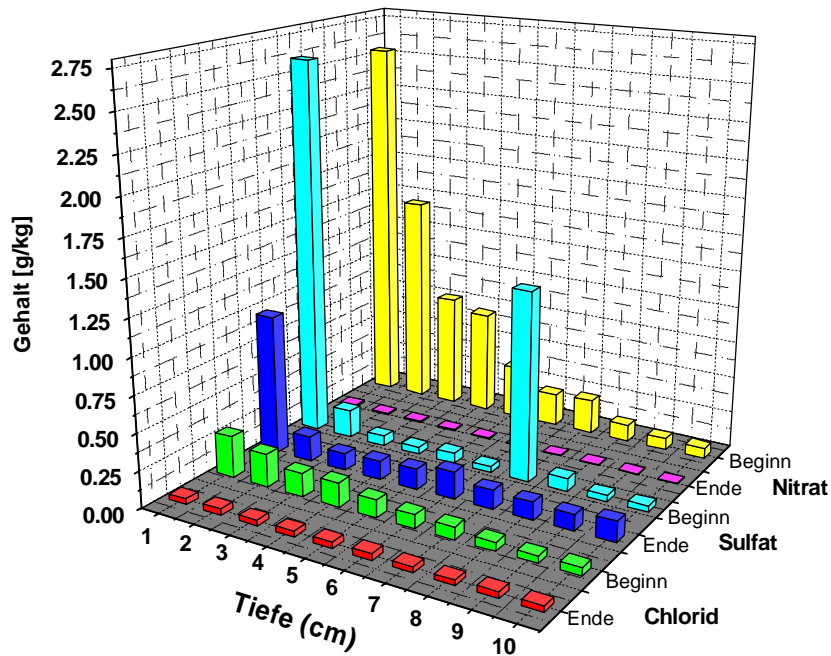


Abbildung 68: Gehalte an Anionen, Zwinger Punkt 2, Mitte

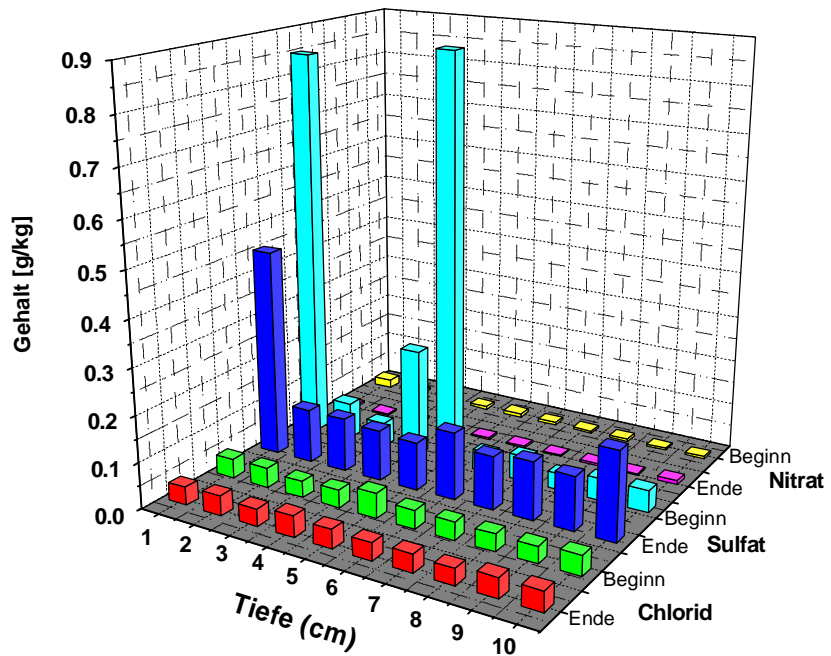


Abbildung 69: Gehalte an Anionen, Zwinger Punkt 3, unten

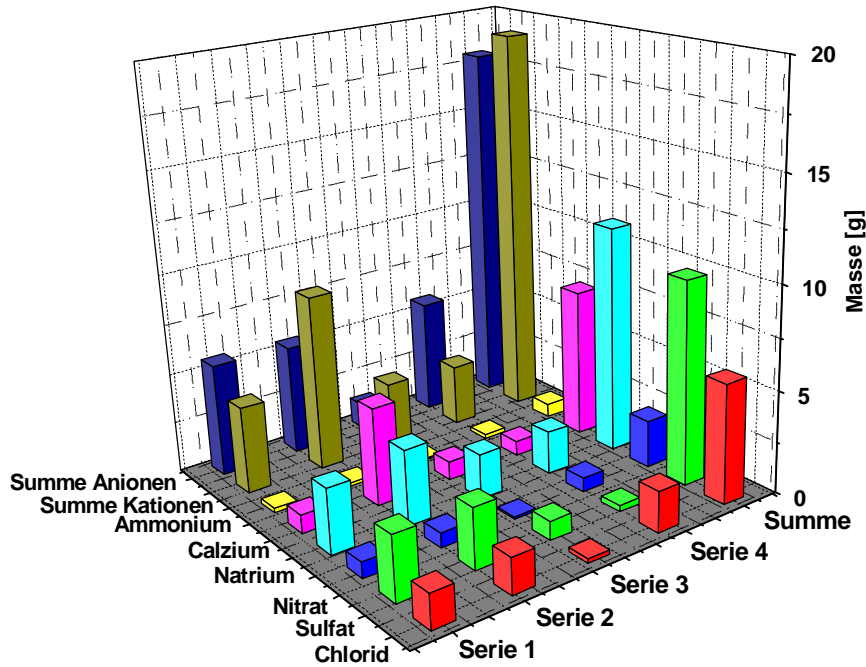


Abbildung 70: Ergebnisse der Regenerierung, Zusammenstellung der entzogenen Salzmassen

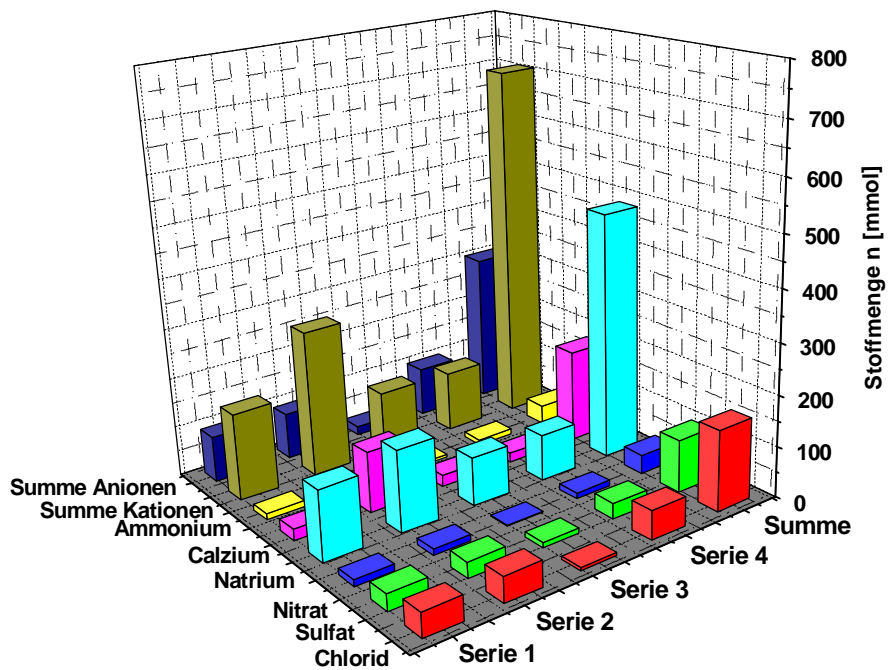


Abbildung 71: Ergebnisse der Regenerierung, Zusammenstellung der entzogenen Salze, Angabe als Stoffmenge [mmol]

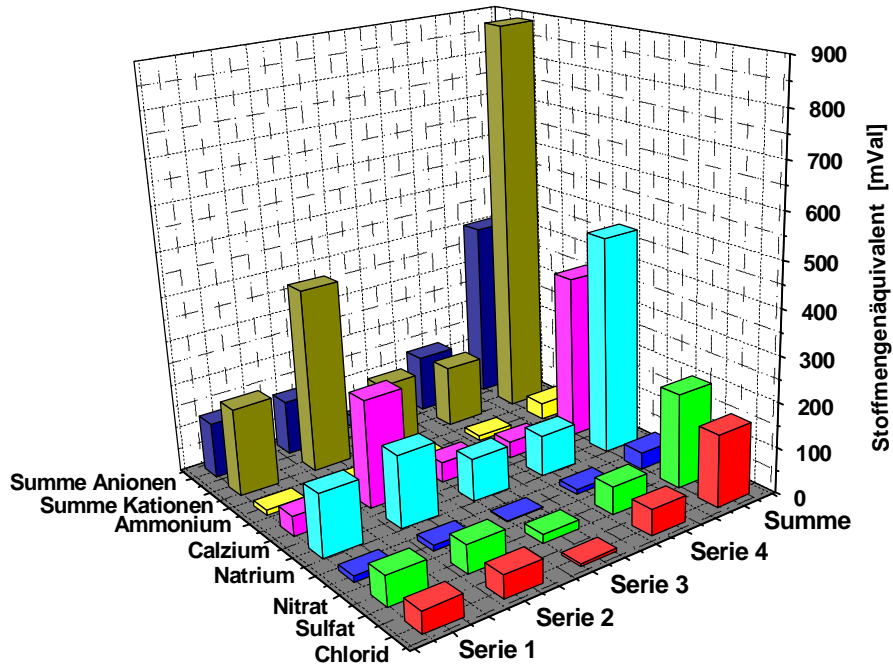


Abbildung 72: Ergebnisse der Regenerierung, Zusammenstellung der entzogenen Salze, Angabe als Äquivalentstoffmenge [mVal]

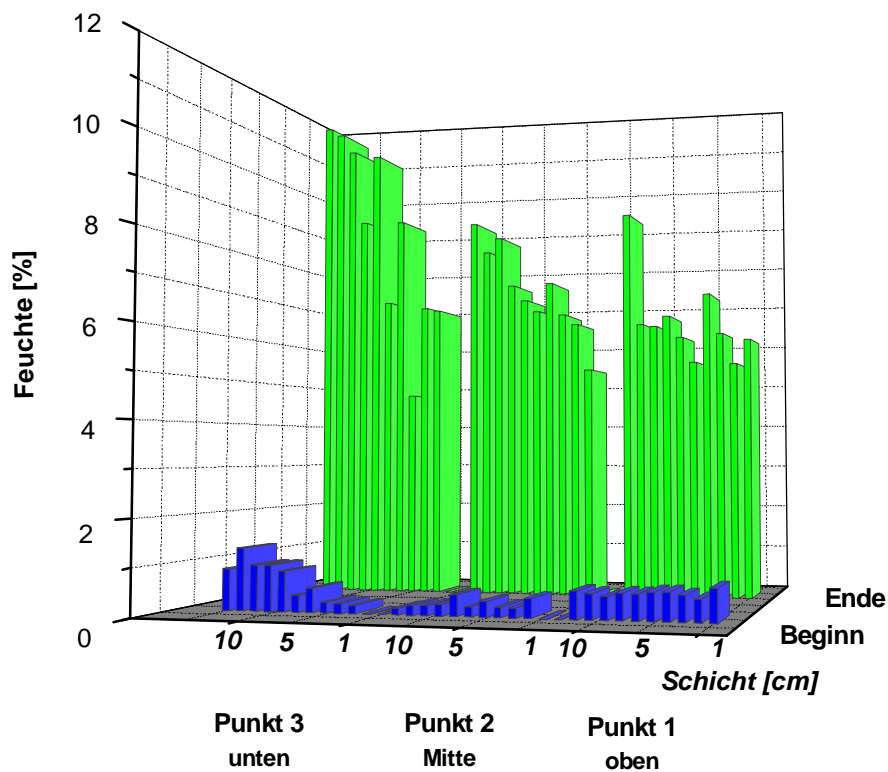


Abbildung 73: Darstellung der Feuchte Pilotsalzminderung Zwinger

4.9 Dokumentation und Erstellung des Abschlußberichtes

Die Angaben zum Projekt sind in der Datenbank des Hornemann-Institut veröffentlicht worden. Nach der Erstellung des Abschlussberichtes wird der Datenbankeintrag vervollständigt.

Auf der Messe Denkmal 2008 wurden die Ergebnisse auf einem Firmenstand präsentiert.

CITec wird das SIB bei der Erstellung einer Pressemitteilung über das Projekt und bei der Präsentation auf der Dombaumeistertagung unterstützen.

5. Diskussion

5.1 Arbeitspaket 1: Anpassung der CITec-Elektrodensysteme an die stark gegliederten Oberflächen von Sandsteinobjekten

Im Rahmend dieses Arbeitspaketes wurden die Elektrodensysteme an den Baustoff Sandstein und an stark gegliederte Oberflächen angepaßt.

Das ausgewählte Kohlefasernetz besitzt eine hinreichend kleine Maschenweite, um ein homogenes elektrisches Feld zu erzeugen. Außerdem ist diese Elektrodenvariante extrem flexibel und läßt sich gut an gegliederte Oberflächen anpassen. Die für die einseitige Wandentsalzung entwickelte Streifenelektrode erlaubt die Entsalzung von großen Wandflächen. Mit der weiterentwickelten Austauschermatte ist eine Verfärbung der Steinoberfläche durch ausblutenden Farbstoff ausgeschlossen.

Die für die Primäranode ausgewählte Geometrie erlaubt trotz der relativ großen Maschenweite eine homogene Ausbildung des elektrischen Feldes. Mit dieser speziellen Titananode ist die Verbundanode gut biegsam und läßt sich auch an gegliederte Oberflächen anpassen.

5.2 Arbeitspaket 2: Ermittlung eines optimierten Strom/Spannungsregimes

Die durchgeführten Versuche haben die Ergebnisse der Vorversuche bestätigt. Es gibt Hinweise, daß das Natriumion unter den gegebenen Bedingungen deutlich schneller als das Sulfat wandert. Der Anteil des durch das Natriumion erzeugten Stromflusses liegt bei 60 bis 80 %.

In der ersten Versuchsserie wurden starke pH-Änderungen beobachtet. Daraus resultiert eine fortschreitende Entfärbung durch eine Ansäuerung des gelblichen Elbsandsteines. Die pH-Änderung ist abhängig von der geflossenen Ladungsmenge. Daher wurde in der Versuchsserie 2 eine Ethernet-basierte Stromversorgung implementiert, die eine kontinuierliche Ermittlung der Ladungsmenge erlaubt. Damit kann die Salzminderung bei einem Schwellwert unterbrochen werden und die pH-Änderung vermieden werden. Die Vergrößerung der eingesetzten Ionenaustauschermenge bei der zweiten Versuchsserie brachte neben einer Verringerung der pH-Probleme auch eine verbesserte Salzminderung mit sich.

Bei lang anhaltenden Salzminderungen kam es unter Umständen zu einer Ansäuerung über den gesamten Querschnitt des Probekörpers. Die gelbe Farbe des Probekörpers ist einer schmutzig grauen Erscheinung gewichen. Bei der elektrokinetischen Sanierung von Systemen aus Lehm oder Ton wurde solch eine durchgehende Ansäuerung nicht beobachtet. Dort bildet sich eine saure und eine alkalische Zone aus /1, 2, 3/. Die Zonen verteilen sich im Verhältnis 2:1 (sauer-alkalisch). Im Sandstein scheint der Transport der Kationen schneller abzulaufen. Dies zeigt sich zum einen in dem dominierenden Anteil der Natriumionen an der entfernten Gesamtstoffmenge. Auch die Wasserstoffionen wandern im untersuchten Sandstein deutlich schneller als die OH⁻-Species. Zusätzlich stellt der Anionenaustauscher auf Grund der im Vergleich zum Natrium geringeren Sulfatmenge auch weniger Hydroxidionen zur Neutralisation der Wasserstoffionen an der Anode bereit.

Nachdem sporadisch Überhitzungen in den Elektrodenbereichen auftraten, wurde die Betriebsspannung im Gegensatz zum Projektantrag auf 100 V begrenzt. Zusätzlich wurden die Probekörper mit Temperatursensoren ausgerüstet. Größere Spannungen sind nur bei einer massiven Bewässerung einsetzbar. Da aber möglichst wenig Wasser in den Stein eingetragen werden soll, ist diese Variante nur in Ausnahmefällen zu wählen. Höhere Spannungen scheinen nur bei Aufbauten an einfach geformten Objekten anwendbar.

Mit einer optimalen Elektrodenkonfiguration war es möglich, innerhalb von 8 Tagen auch Gehalte von mehr als 11 g/kg Natriumsulfat aus dem Stein zu entfernen.

5.3 Arbeitspaket 3: Überprüfung der pH-Beständigkeit der Sandsteinoberfläche

Die Untersuchungen erbrachten den Nachweis der prinzipiellen Eignung der faseroptischen pH-Detektion an einer Sandsteinoberfläche unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes.

Der ermittelte Grenzwert von 695 Ah/m^2 erlaubt den rechtzeitigen Austausch der Elektroden bei einer elektrochemischen Salzminderung. Zur Sicherheit wird ein Grenzwert von 600 Ah/m^2 vorgeschlagen. Durch den Einsatz einer doppelten Lage Ionenaustauscher läßt sich dieser Grenzwert verdoppeln. Damit verbessert sich gleichzeitig die Wirksamkeit der Salzminderung.

5.4 Arbeitspaket 4: Untersuchungen bei komplexen Salzbelastungen, Untersuchungen von Mehrstoffbelastungen

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, daß mit einer Erhöhung der Ionenaustauschermenge die Geschwindigkeit der Salzminderung verbessert werden kann. Zusätzlich verbessert die größere Menge an Ionenaustauscher den Wasserhaushalt. Dies beschleunigt wiederum die Entsalzung. Auch wenn man nur die Menge an Anionenaustauscher erhöht, wirkt sich das günstig auf das Ergebnis der Salzminderung aus.

Es wurden unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeiten der untersuchten Species beobachtet. Chloridionen wandern schneller als die Sulfationen. Die Natriumionen lassen sich schneller entfernen als die Calciumionen.

Wenn man die Art einer Versalzung kennt, kann man somit den Prozeß gezielt anpassen. So bietet sich bei einer Belastung, die hauptsächlich aus Natriumsulfat besteht, eine Vergrößerung der Anionenaustauschermenge an. Damit wird die im Vergleich zum Natrium gehemmte Mobilität des Sulfates zum Teil kompensiert und eine schnellere Entsalzung ist möglich.

Aus dem Reinhardtsdorfer Stein ließ sich die Salzbelastung zügiger entfernen als aus dem Altmaterial der Cottaer Varietät. Eine Ursache dafür dürfte die größere Wasseraufnahmefähigkeit des Reinhardtsdorfer Steines sein. Hier kann sich die Salzbelastung schneller lösen und besser in der Porenlösung transportiert werden.

5.5: Arbeitspaket 5: Entwicklung einer Technologie zum katodischen Schutz metallischer Bauteile während der elektrochemischen Entsalzung

Bei dem Einsatz einer einseitigen Wandentsalzung ist die Nutzung eines magnetischen Bewehrungssuchgerätes mit einer Erfassungstiefe für metallische Bauteile von 10 cm ausreichend. Bei besonders wertvollen Objekten wie Plastiken oder der beidseitigen Sanierung von dicken Wänden ist die Nutzung von Georadar eine Alternative.

Die detektierten metallischen Bauteile müssen während einer elektrochemischen Salzminderung durch das Aufprägen eines katodischen Potentials geschützt werden. Dazu gibt es 2 Möglichkeiten:

- a) Polarisierung gegen eine Verbundanode der Salzminderung
- b) Polarisierung gegen eine externe Hilfsanode

Da die elektrische Verbindung mit einer Verbundanode das elektrische Feld der Salzminderung deformiert, ist der Einsatz einer externen Hilfsanode (Variante b) günstiger. Hier muß aber separat elektrische Leistung zur Polarisierung bereitgestellt werden. Eine Schutzspannung von 5 V hat sich als ausreichend erwiesen. Das Schutzsystem ist an den jeweiligen Anwendungsfall anzupassen. Durch Kontrollmessungen ist die Wirksamkeit nachzuweisen.

5.6 Arbeitspaket 6: Erprobung eines Verfahrens zur Trocknung der entsalzten Bauteile

Durch eine Variation in der Prozeßgestaltung erreicht man einen signifikanten Trocknungseffekt. Mit einer elektrochemisch unterstützten Trocknung wird gleichzeitig auch noch die Salzbelastung verringert. Durch den Einsatz von Temperatursensoren ist sicherzustellen, daß es zu keinen Überhitzungen kommt. Aus physikalischen Gesichtspunkten würde eine Spannungserhöhung die Wirksamkeit der Trocknung verbessern. Damit steigt aber die Gefahr einer Schädigung der polymeren Materialien der Verbundelektroden durch eine Temperaturerhöhung.

5.7 Arbeitspaket 7: Salzminderung an Ausbaustücken aus dem Zwinger zur Überprüfung der Anwendbarkeit am Dresdner Zwinger

In diesem Arbeitspaket wurde die einseitige Salzminderung erprobt. Die Salzminderung lief am horizontal gelagerten Prüfkörper schneller ab. So war hier die Sulfatbelastung trotz höhere Ausgangsbelastung nach 16 Tagen minimiert. Beim vertikal aufgestellten Probekörper war nach 20 Tagen noch eine zu hohe Sulfatkonzentration nachweisbar. Da aber aus thermischen Gründen beim vertikalen Einsatz der Salzminderung die Betriebsspannung von 100 V auf 80 V reduziert werden mußte, ist eine Begründung für die Unterschiede im Salzmindeungsverhalten zumindest schwierig.

Das unterschiedliche Wanderungsverhalten der verschiedenen Salzkomponenten wurde bestätigt.

Der Einsatz von Indikatorelektroden aus Edelstahl zeigt die Durchfeuchtung des Steines auch in Tiefen von bis zu 25 cm. Daraus ergeben sich 2 mögliche Verfahrensvarianten. Zur Vermeidung höherer Wassergehalte in größeren Tiefen ist ein zeitweiser Betrieb ohne Bewässerung vorstellbar. Es ist in einer zweiten Variante auch möglich, den Prozeß komplett zu unterbrechen.

5.8 Arbeitspaket 8: Testanwendung im Zwinger

Zur Verifizierung der Ergebnisse aus den laborativen Versuchen wurde die Testanwendung im Dresdner Zwinger durchgeführt. Hier kam wieder das System zur einseitigen Wandentsalzung zum Einsatz. Die gerade im oberen Teilbereich hohe Salzbelastung ($\approx 200 \text{ g/m}^2$) wurde stark vermindert. Nur in der äußersten Schicht bleibt ein Restgehalt zurück, der eine einwöchige Nachbehandlung empfehlenswert erscheinen läßt. Für die Entfernung solch hoher Belastungen sind bei anderen Verfahren mehrere Zyklen nötig. So sind bei dieser Belastung mindestens 2 Zyklen von je 4-5 Wochen mit einer Zellstoffkompressenbehandlung nötig.

Durch ein im Vergleich zum Arbeitspaket 7 optimiertes Betriebsregime konnte das Entsalzungsergebnis verbessert werden. Der wöchentliche Austausch der Verbundelektroden erhöht die Geschwindigkeit der Salzminderung

Für die Behandlung ist nur eine geringe Menge an elektrischer Energie nötig. Es wurden ca. $80\text{-}100 \text{ kWh/m}^2$ in der Woche eingesetzt. Der Wasserverbrauch ist mit rund 35 l/m^2 in einer Woche als gering zu bezeichnen. Bei größeren Flächen wird auch der Wasserbedarf für die Regenerierung minimiert. Dann sind $35\text{-}40 \text{ l/m}^2$ in einer Woche anzusetzen. Insgesamt ist der Einsatz von Energie und Wasser als gering zu bezeichnen.

Die Sandsteinoberfläche war nach der Behandlung frei von Ablagerungen, Verfärbungen und Rückständen. Im Gegensatz zu einer Kompressenentsalzung war keinerlei Nachreinigung nötig.

Mit dem Verfahren der elektrochemischen Salzreduzierung ist es auch möglich, hochbelastete, nur einseitig zugängliche Sandsteinobjekte zu entsalzen. Bei geringem Energie- und Wasserbedarf wird das Objekt ohne eine mechanische Belastung der Oberfläche schonend und tiefgehend behandelt. Durch den wöchentlichen Positionswechsel der Verbundelektroden kann man trotz der Streifenanordnung von einer relativ homogenen Salzreduzierung ausgehen.

Die elektrochemische Salzreduzierung ist abfallarm. Die Elektroden systeme werden nach dem Einsatz regeneriert und sind wiederverwendbar. Nach Erfahrungen sind 15 bis 20 Nutzungszyklen für eine Verbundelektrode möglich. Als Abfall entsteht nur eine verdünnte Salzlösung, die nach Abstimmung mit dem örtlichen Abwasserentsorger in das kommunale Abwassernetz eingeleitet werden kann.

6. Schlußfolgerungen:

Mit dem Verfahren der elektrochemischen Salzminderung ist es möglich, die Salzbelastung von Sandsteinobjekte schnell und schonend zu verringern.

Vorteile sind:

- Es ist kein mechanischer Eingriff (Bohrungen etc.) in den Stein nötig.
- Die mechanischen Belastungen für die Steinoberfläche sind gering.
- Abfallvermeidende Technologie: Der einzige Abfall ist eine verdünnte Salzlösung, die frei von Schwermetallen und organischer Belastung ist.
- Geringer Energieverbrauch von 80-100 kWh/m² pro Woche
- Die eingesetzten Elektroden sind regenerierbar und wiederverwendbar. Die voraussichtliche Nutzungsdauer einer Elektrode beträgt mindestens 15 Zyklen.

Günstig ist eine möglichst genaue Kenntnis von Art, Menge und Verteilung der Salzbelastung. Da lassen sich schon erste Aussagen über die mögliche Dauer einer Salzminderung treffen. Gleich zeitig kann die Ionenaustauschermenge bei Belastungen von mehr als 10 g/kg vor Behandlungsbeginn variiert werden.

Bei Gesamtsalzgehalten von mehr als 10-15 g/kg ist je nach Verteilung der Belastung eine mehrstufige Behandlung sinnvoll.

Vor einer elektrochemischen Salzminderung sind alle metallischen Bauteile im Behandlungsbereich zu orten und elektrisch zu kontaktieren. Während der Salzminderung sind diese Bauteile katodisch zu schützen. Wenn die Kontaktierung und der katodische Schutz nicht möglich ist, dann sollte auf die Anwendung des elektrochemischen Verfahrens verzichtet werden.

Das Verfahren ist an Elbsandstein erprobt. Es läßt sich auf andere Sandsteine übertragen. Die Anwendung an Mauerwerk und anderen porösen Baustoffen ist möglich. Wenn der Baustoff elektrisch leitend ist, muß auf die Verwendung der elektrochemischen Salzminderung verzichtet werden. Ein Einsatz an salzbelasteten Putzoberflächen ist denkbar. Hier ist jedoch noch die Fixierung bzw. eine vorherige Festigung der Oberfläche zu klären.

Das Verfahren kann auch mit anderen Salzminderungsverfahren kombiniert werden. So ist es vorstellbar, im Anschluß an eine Behandlung im Wasserbad eine zweiseitige elektrochemische Entsalzung anzuschließen. Auch eine Kombination mit dem Feuchtestromverfahren ist denkbar.

Mit der einseitigen Wandentsalzung ist die Behandlung von Flächen von 0,3 bis 150 m² möglich. Auch Fensterbänke, Gesimse und ähnliche lassen sich mit der einseitigen Salzminderung behandeln.

Um die Durchfeuchtung tieferer Schichten in einem Bauwerk zu vermindern, ist es möglich, Betriebsphasen ohne Wasserzufuhr während der Salzminderung oder nach dem Ende der Salzminderung einzuplanen.

Die Durchführung der Salzminderung kann durch die CITec GmbH oder durch eingewiesene Fremdfirmen erfolgen. Es ist auch vorstellbar, daß CITec für diese Fremdfirmen die Regenerierung der Elektroden übernimmt.

7. Literaturverzeichnis:

- 1 K.Endell: „Beitrag zur chemischen Erforschung von Tonböden“
Bautechnik 12 (1935)

- 2 A. Czediowoda, H. Stichnothe, A. Schönbacher: "Mobilization of Hydrophobic Contaminants in Clay Matrices by Means of Electroosmosis"
Information Paper of Gerhard-Mercator-University Duisburg, 1995

- 3 D. Rahner, H. Grünzig, G. Ludwig: „Studie zur elektrochemischen Sanierung kontaminierter Böden“
TerraTech (1995) 6, S. 57-61

Literaturbericht

Die Sanierung von salzbelasteten Natursteinen, insbesondere von Sandstein, war in den letzten Jahren Gegenstand intensiver Forschungen /1/. Die bisher angewandten Verfahren sind entweder sehr langwierig oder greifen die Oberfläche des Steins an.

Für die Entfernung von schädlichen Salzen werden zur Zeit hauptsächlich Verfahren eingesetzt, die die Wanderung der baustoffschädigenden Salze über die wässrige Phase als Transportmechanismus nutzen. So ist eine gängige Technologie der Einsatz von Kompressen /2, 3, 4/ zur Bindung der Salze. Hierbei wird der Sandsteinkörper mit feuchten Kompressen aus Zellstoff und ähnlichen Materialien bedeckt. Nach der Abtrocknung der Kompressen wird die Zellstoffschicht wieder entfernt. Haupttransportmechanismus ist die Wasserströmung in die Kompressen. Das im Wasser gelöste Salz wandert dabei mit. Das Antragen und die Entfernung der Kompressenschicht sind sehr zeitaufwendig. Eine Kompressenentsalzung wird in der Regel in 1 bis 3 Zyklen durchgeführt. Kommerzielle Anwender kalkulieren für den ersten Zyklus ungefähr eine Woche und verkürzen häufig die nachfolgenden Zyklen. Bei kulturhistorisch besonders bedeutsamen Objekten kann ein Zyklus auf 2 bis 3 Wochen ausgedehnt werden /4/. Insgesamt dauert dann eine Kompressenentsalzung 4 bis 9 Wochen. Dieses Verfahren hat eine geringe Tiefenwirkung, die in vielen Fällen nicht ausreicht.

Das Wasserbadverfahren /5, 6/ nutzt den Konzentrationsgradienten der Schadstoffe als Triebkraft aus. Das salzbelastete Objekt wird in einem Bad mit einem Lösungsmittel (bevorzugt destilliertes Wasser) gelagert. Die gelösten Salze wandern durch Diffusion in die Badflüssigkeit. Diese Technologie scheidet im Wandbereich völlig aus. Bei starken Oberflächenschäden des Steines und bestimmten Steinvarietäten kann dieses Salzminderungsprinzip problematisch sein. Andererseits verringert sich im Gegensatz zum Kompressenverfahren die mechanische Belastung der Oberfläche durch das wiederkehrende Antragen und Abnehmen von Kompressen. Das Wasserbadverfahren ist einfach anwendbar, kann aber in seiner Effektivität verbessert werden. So ist es denkbar, durch eine ständige Regeneration des Wassers den Konzentrationsgradienten zu vergrößern. Verfahren, die auf der Grundlage der Diffusion arbeiten, brauchen für einen ausreichenden Entsalzungseffekt sehr lange Zeiträume. Oft wird nach einer Behandlung im Wasserbad noch eine abschließende Kompressenentsalzung ausgeführt.

Es wird seit ca. 20 Jahren versucht, die Triebkraft für die Entsalzung zu erhöhen. So setzen verschiedene Firmen die Kraft des elektrischen Feldes zur schnelleren Entsalzung ein. Auch im elektrischen Feld wandern nur Ionen, die vorher im Porenwasser gelöst wurden. In der Regel wandert im elektrischen Feld eine Wasserfront von der positiv geladenen Elektrode (Anode) zur Katode. Die Firma FEAD bringt bei Wandobjekten zahlreiche Bohrungen an /7, 8, 9/. Dazu existiert auch ein Patent /10/. In diesen Bohrungen werden wechselseitig Anoden und Katoden angebracht. Die Entfernung der schädlichen Ionen erfolgt durch ablaufende Elektrolytflüssigkeit und durch die Akkumulation der Stoffe in den Verfüllmassen der Elektroden. Nach der Sanierung werden die Elektroden wieder entfernt und die mit Salz angereicherten Verfüllmassen der Elektroden aus dem Mauerwerk ausgebohrt. Eine derartige Sanierung dauert rund 20 Wochen. Nachteilig ist die punktförmige Anordnung der Elektroden, die ein unregelmäßiges elektrisches Feld erzeugt. Außerdem treten in der Nähe der Elektroden signifikante pH-Wertänderungen auf. Dieses Verfahren wird hauptsächlich bei Ziegelmauerwerk eingesetzt.

Das Verfahren der Firma FEAD wurde in der Fachpresse sehr kontrovers diskutiert. So ist die Dauerhaftigkeit der Elektroden und der Sanierungserfolg umstritten /11, 12, 13, 14/. Dazu wurde in der Literatur ein lebhaft geführter Meinungs austausch gefunden /15/. Eine positive Bewertung des Verfahrens durch externe Gutachter konnte nicht gefunden werden.

Eine weiterentwickelte Technologie setzt die Firma Kerasan/ Wien /16, 17/ ein. Auch hier wird das Bauteil mit einer Vielzahl von Bohrungen versehen. Die Stabanoden sind mit einem

Membransystem ausgerüstet. Die Firma spricht vom Einsatz von salzsammelnden Elektroden. Die Katoden werden außen auf das Bauteil aufgesetzt. Zur Wasserzufuhr werden zusätzliche Bohrlöcher angebracht. Die Anode soll mit einer Pufferschicht versehen sein. Das Kerasan-Verfahren wird in erster Linie für Mauerwerk angeboten. Zu diesem Verfahren liegt auch ein Patent vor /18/. Bei einer Natursteinfassade wäre bei den üblichen Wandstärken oft eine Vielzahl von Bohrungen im Sichtbereich nötig. Eine Perforation einer Sandsteinfassade mit historischen Wert ist jedoch zu vermeiden.

Für den Einsatz bei der elektroosmotischen Sanierung von Bauwerken wurde eine keramische Anode patentiert /19/. Dazu wist auch ein entsprechendes Verfahren zum Patent angemeldet worden /20/. Über einen praktischen Einsatz ist nichts bekannt.

Von Nägele wird die Wirksamkeit der elektrischen Trocknung poröser Baustoffe als bis jetzt nicht nachgewiesen betrachtet /21/. Eine Verringerung der Salzbelastung wurde beobachtet.

Eine Weiterentwicklung einer einseitigen Wandentsalzung ist das „Electrolessivage“-Verfahren aus Frankreich /22, 23, 24/. Hier wird auf der Steinoberfläche ein feuchtes Tuch angebracht. Auf diesem Tuch werden 2 nicht näher charakterisierte Elektroden montiert. Durch das Anlegen einer Spannung von 60 V sollen Salzbelastungen in Mauerwerk beseitigt werden. Die Gefahr von pH-Wert Änderungen an der Steinoberfläche ist nach dem vorliegenden Kenntnisstand nicht ausgeschlossen. In den Veröffentlichungen wird sich immer auf ein behandeltes Objekt bezogen. Hier wurde das Ziegelmauerwerk einer Stahlfachwerkkonstruktion entsalzt. Inwieweit dort vorhandene Stahlbauteile während der Salzminderung geschützt wurden ist nicht publiziert worden. Veröffentlichungen nach 1997 zu diesem Verfahren sind nicht bekannt.

S.Skibinski beschreibt die Entsalzung mit Hilfe eines konstanten elektrischen Feldes /25/. Die praktischen Erfahrungen beschränken sich auf Laborexperimente.

Neuere Veröffentlichungen von Ottosen et al /26, 27/ zeigen seit 2008 die Möglichkeit zur einseitigen Entsalzung von Mauerwerk und Wandmalereien auf. Über die verwendeten Elektrodensysteme wird wenig veröffentlicht. Die zugänglichen Veröffentlichungen beziehen sich auf Laborexperimente.

Für Skulpturen, Plastiken, Vasen und ähnliche freistehende Objekte wurde bisher noch nicht der Einsatz elektrochemisches Verfahren beschrieben.

Über ein Verfahren, das eine relativ homogenes elektrisches Feld nutzt und dabei die pH-Wert Problematik mit beachtet, wurde bis jetzt nicht berichtet. Der Einsatz einer elektrochemischen Salzminderungstechnologie über den Testversuch hinaus ist nicht bekannt.

-
- 1 S. Siegesmund, M. Auras, R. Snethlage: „Stein/Zerfall und Konservierung“ Institut für Steinkonservierung e.V., 2005
 - 2 M. Auras, G. Melisa: „Kompressenentsalzung – Wirkungsprinzip, Materialien, Anwendungen, Fallbeispiele“ Institut für Steinkonservierung e.V. ♦ Bericht Nr. 14 -2002
 - 3 WTA Merkblatt E3-13-01/D: „Zerstörungsfreies Entsalzen von Naturstein und anderen porösen Baustoffen mittels Kompressen“ München, 2003
 - 4 H. Heidelbergmann: „Die Restaurierung von Sandsteinfassaden am Beispiel des Dresdner Zwingers“ Arbeitshefte des Landesamtes für Denkmalpflege Sachsen, Dresden 1992

-
- 5 C.Franzen, F.Hoferick, S.Laue, H.Siedel: "Water bath desalination of sandstone objects"
11. International Congress on Detoriation and Conservation of Stone
Torun, 2008
 - 6 F.Hoferick: "Entsalzung von Skulpturen aus Elbsandstein im Wasserbadverfahren"
Diplomarbeit Fachhochschule Potsdam, 2005
 - 7 FEAD GmbH Homepage: <http://www.fead-gmbh.de>
 - 8 Projektdatenbank der DBU: Modellvorhaben: Entsalzung von Mauerwerk und Wandmalereien des umweltgeschädigten Schlosses Altdöbern durch konvektiven Transport und Elektromigration
Aktenzeichen 13981
 - 9 P. Friese, A. Protz: „Mauerwerk mit Wandmalereien-Elektrochemische Entsalzung“
Arconis (2003) 2, S. 4 - 7
 - 10 Patent: "Electrode device for electrochemical desalination of drying brickwork or masonry"
Bauakademie der DDR, Ger. Dem. Rep.
DD----234997 19831004, Application nr. 1983DD-0255399
 - 11 A. Dettmann, H. Venzmer: „Sanierungsverfahren für feuchte- und salzbelastetes Mauerwerk. Tl.1: Elektroosmotische Wasserbewegung
Das Mauerwerk, Band 7, (2003), Heft 3, Seite 76-80
 - 12 H. Venzmer, N. Lesnych, F. Wolko: „Besonders gegen Salz. Untersuchungen zur Funktion und Effizienz einer Trocknungs- und Entsalzungsanlage am Schnickmannspeicher Rostock. Tl.1
Bautenschutz + Bausanierung, Band 21, (1998), Heft 2, Seite 40-45
 - 13 M. Cromm: „Praktische Erfahrungen mit dem AET-Verfahren“
Bautenschutz + Bausanierung, Band 12, (1989), Heft 4, Seite 16-19
 - 14 H. Venzmer: "Comment on influencing the moisture and salt content of masonry"
Bautenschutz + Bausanierung (1994), 17(2), 75-8
 - 15 P. Friese: "Influencing the moisture and salt content of masonry. Critical remarks"
Bautenschutz + Bausanierung (1993), 16(7), [111-12]
 - 16 Kerasan-Homepage: <http://www.kerasan.at>
 - 17 G. Diglas: Sanierung von feuchtem und versalztem Mauerwerk“
Bausubstanz, 12, (1996) 1, S. 51- 53
 - 18 K.H. Steiniger: Vorrichtung zur elektrokinetischen Entsalzung von Mauerwerken“
WO 90/15203, 30.05.1990
 - 19 G.Becker, U.Becker, L.Beyerlein: „Anode für die elektroosmotische Sanierung von Bauwerken und Verfahren zum Betrieb solcher Anoden“
DE 42 35 583 A1, 05.05.1994

-
- 20 G.Becker, U.Becker, L.Beyerlein: „Verfahren zur schonenden elektroosmotische Sanierung“
DE 42 35 582 A1, 05.05.1994
- 21 E. Naegele: „Praktische Aspekte der elektrischen Trocknung und Entsalzung poroerer mineralischer Baustoffe. Tl.2“
Bautenschutz + Bausanierung, Band 14, (1991), Heft 8, Seite (136)-(138)
- 22 G. Archambault: „Zwei neue "sanfte" Reinigungsverfahren aus Frankreich. Rettung für verschmutzte Natursteinfassaden
Eurobau, Band 8, (1995), Heft 11, Seite 61-63,
- 23 W. Toepfer; „Electrolessivage - Entsalzung von Naturstein-Fassaden“
STEIN KERAMIK & SANITÄR, (1997), Heft 6/7, Seite 19-21
- 24 W. Toepfer: „Entsalzung durch Electrolessivage“
Naturstein, Band 52, (1997), Heft 4, Seite 62-63
- 25 S.Skibinski: “Desalination by means of constant electric field”
in
W. Domaslowski (editor): „Preventive Conservation of Stone Historical Objects“
Wydawnictwo Uniwersytetu Mikolala Kopernika, Torun 2003, ISBN 83-231-1645-8
- 26 I. Rörig-Dalgaard, L. M. Ottosen, I. V. Christensen: “Desalination of a wall section with murals by electromigration”
Salt Weathering an Buildings and Stone Sculptures
Copenhagen, 22-24.10.2008
- 27 I. Rörig-Dalgaard, L. M. Ottosen: “Documentation of elektrocmigration versus elektroosmosis in a clay brick under non steady laboratory conditions”
11. International Congress on Detoriation and Conservation of Stone
Torun, 2008