

Abb. 3: Testbleche, links: biologisch gebeizt, Mitte: ungebeizt, rechts konventionell gebeizt

Foto: zvg

# Natürliche Entrostung

Auf welche Weise löst die Natur das Problem der Schwermetallbelastung? Geht man der Frage nach, kann man Optimierungsansätze für Produktionsverfahren ableiten. So sind natürliche Produkte bei der Entrostung von Metalloberflächen ebenso leistungsfähig wie synthetisch hergestellte Mineralsäuren.

Autor: **PETER M. KUNZ**<sup>1</sup>

Da metallische Werkstücke nur in den seltensten Fällen unmittelbar nach ihrer Herstellung bearbeitet werden, bildet sich ohne Korrosionsschutz bereits nach kurzer Zeit eine Rostschicht auf der Oberfläche. Von Rosten spricht man, wenn das Werkstück aus Stahl oder Eisen besteht; Kupfer patiniert und Silber läuft schwarz an. Diese Verfärbungen zeigen Korrosionsercheinungen an.

Die konventionelle, chemische Entrostung erfolgt nach zwei Prinzipien: Zum einen versucht man den Rost umzuwandeln, zum anderen abzubeizen: Rostumwandler bestehen im wesentlichen aus Phosphorsäure, neben Fettlösern, Netzmitteln und Korrosionsinhibitoren. Sie reagieren mit vorhandenem Rost und mit dem Untergrund und bilden Eisenphosphat. Beim Beizen wiederum werden geeignete Mineralsäuren oder Laugen zur Entfernung der Oxide und Hydroxide eingesetzt. Die Auswahl der Säuren erfolgt in Abhängigkeit von der Löslichkeit des entstehenden Salzes. In der Regel genügen 10%ige Schwefel- oder Salzsäure, um in wenigen Minuten die Metalloberfläche zu entrosten. Salpetersäure ist nicht für eisenhaltige Stähle geeignet, weil sie diese unter Bildung von Nitrosegmenten angreift und auflöst. Die Schwefelsäure muss nach dem Entrostungsvorgang sofort abgespült werden, da sie das Grundmetall selbst angreift und aufgrund ihrer oxidierenden Wirkung erneut Rost bildet.

Die Verwendung von Phosphorsäure ist beim Beizen ebenfalls möglich. Es bildet sich jedoch eine Phosphatschutzschicht aus, die bei manchen Werkstücken nicht to-

lerabel ist. Bei einigen Beschichtungen würde darüber hinaus die Haftfestigkeit leiden.

## Entrostung mit Mikroorganismen

Wie im Uran- und Kupfer-Bergbau bereits lange Jahre angewendet, um Armerzhalden mikrobiell zu «leachen», ist bekannt, dass beispielsweise Thiobacillus-Arten Schwefelsäure produzieren und bei sehr niedrigen pH-Werten leben und wachsen können. Mikrobiell produzierte Schwefelsäure hat die gleiche Wirkung wie chemische. In einer Mischkultur aus Thiobacillus-Arten kann so ein Ergebnis erzielt werden, das für die Praxis ausreichend ist.

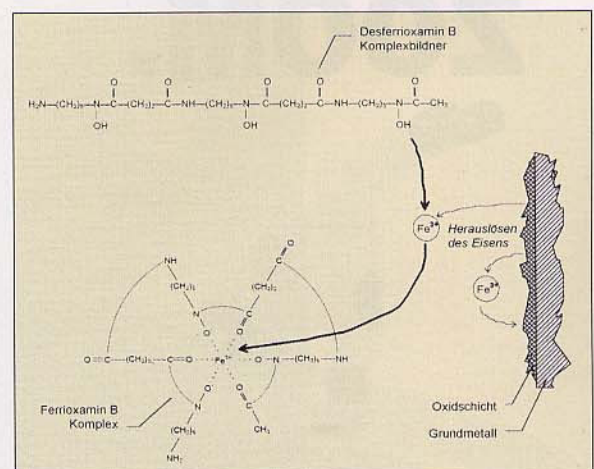


Abb. 1: Entrostung von Metall-Oberflächen mittels Desferrioxamin

<sup>1</sup> FH Mannheim, Institut für Biologische Verfahrenstechnik, Windeckstrasse 110, D-68163 Mannheim

Besteht dabei ein Vorteil für die Umwelt? Mikrobiell wie chemisch produzierte Schwefelsäure müssen nach ihrer Anwendung entsorgt werden. Auch nach Beizbadregenerierung über Dialyse fällt von Zeit zu Zeit Abfallsäure an. Eine anaerobe Sulfidfällung von Metallen wäre denkbar und ist zumindest technisch möglich, wie das METEX-Verfahren der Firma Linde gezeigt hat.

Da im humosen Erdboden Phosphorsäure gespeichert ist, die langsam an die Pflanzen abgegeben wird, ohne dass vorhandene Aluminium- oder Eisenionen in wesentlichem Umfang eine Immobilisierung als Aluminium- oder Eisenphosphat erfahren, haben wir in einem einfachen Kompostversuch Prüfmehle entrostet und phosphatiert. In ersten orientierenden Versuchen konnte gezeigt werden, dass eine Entrostung mit *Clostridium* bis hin zu phosphatierten Oberflächen möglich ist.

Derzeit untersuchen wir in einem ersten Schritt die Entfernung von Eisen aus Spülbädern mit Hilfe lebender und toter Biomasse. Da jedoch die Entrostung in der Oberflächentechnik ein zeitkritischer Schritt ist, lag die mikrobielle Produktion von Entrostungsmitteln zunächst näher.

### Entrosten mit mikrobiellem Cocktail

Zunächst hatten wir mit den bekannten natürlichen Komplexbildnern Apfelsäure, Citronensäure, Essigsäure und Weinsäure erfolgreich entrostet. Allerdings dauert der Vorgang mehrere Stunden bis zu einem Tag. Die Versuche haben jedoch ermöglicht, ein Oberflächen-Modell zu generieren, so dass es nun möglich ist, einen «Cocktail» verschiedener mikrobieller bzw. natürlicher Substanzen für verschiedene Anwendungen zusammenzustellen.

Eine wesentliche Komponente dabei spielen die Siderophoren. Unter aeroben Bedingungen bei pH 7 ist die Konzentration an Eisen(III)-Ionen minimal (10-18 mol/l, also fast unlöslich). Da Mikroorganismen Eisen unbedingt für ihren Stoffwechsel benötigen, sind sie in der Lage, Eisen löslich zu machen, indem sie es komplex binden. Die ausgeschiedenen Substanzen (Siderophore) sind niedermolekular und wasserlöslich. Sie können Eisen(III) mit hoher Spezifität und Affinität komplex binden. Entsprechend der Natur der eisenbindenden Liganden wird in Phenolate (sechs phenolische Hydroxygruppen), wie das Enterochelin einiger Enterobakterien, und Hydroxamate (zyklische Hexapeptide), wie das Ferrichrom vieler Pilze, unterschieden (Abb. 1). Krankhafte Eisenablagerungen im Körper wiederum werden mit Hilfe von Desferrioxamin, das aus Streptomyceten isoliert wird, beseitigt.

### Tauchbad mit Haut-pH-Wert

Weiterhin entwickelten wir einen «Cocktail» für die Behandlung von thermisch entgrateten Oberflächen in einer Tauchanwendung (30 l Behandlungsbad, 40 °C, Ultraschall-Einsatz). Die Formulierung sollte anforderungsgemäß einen Haut-pH-Wert von 5,5 aufweisen.

Abbildung 2 zeigt Probestücke vor und nach der Behandlung im Ultraschall-Behandlungsbad. Bereits nach zwei Minuten bei pH-Wert 5 waren die optischen Ergebnisse überzeugend. Im Vergleich zu vier konventionellen Reinigern urteilte das FhG-IGB, dass die untersuchte Formulierung das schnellste und sauberste Ergebnis geliefert hat, wobei die Oberfläche der Werkstücke im Vergleich zu den anderen Reinigern nicht angegriffen wurde.

### Anlauffarben entfernen

Beim Erhitzen von Cr/Ni-Stählen entstehen Anlauffarben, die normalerweise durch mechanische Verfahren,

## Wie rostet Metall?

Häufig reagieren Wasser (feuchte Luft) und im Wasser gelöster Sauerstoff mit Metall, was dazu führt, dass die Werkstückoberfläche andere Eigenschaften aufweist als das Werkstück. Es treten Korrosionsprodukte auf, die nach Erreichen der Sättigungsgrenze ausfallen und sich auf der Oberfläche niederschlagen. Eisen geht als  $Fe^{2+}$  in Lösung und bildet mit  $O_2$  das unbeständige Wüstit ( $FeO$ ), welches mit Wasser zum weissen Eisen(II)hydroxid ( $Fe(OH)_2$ ) und unter oxidativen Bedingungen zu Eisen(III)hydroxid weiterreagiert. Dieses Produkt geht unter Wasserabspaltung in das rote Eisen(III)oxid ( $Fe_2O_3$ ) über. Daraus wird unter Wasserzutritt überwiegend das stabile Eisen(III)oxidhydrat ( $FeO(OH)$  bzw.  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ ) gebildet. In Zonen geringer  $O_2$ -Konzentration entsteht überwiegend das schwarze Eisen(II,III)oxid ( $Fe_3O_4$ ), das je nach Wasserzutritt als Ferroferrithydrat (Gemisch aus Eisen(II)- und Eisen(III)hydroxid) vorliegt. Ein typischer Rostbuckel weist von innen nach aussen zum Beispiel die folgende Struktur auf:  $Fe - FeO - Fe_3O_4 - Fe_2O_3 - FeO(OH)$ .

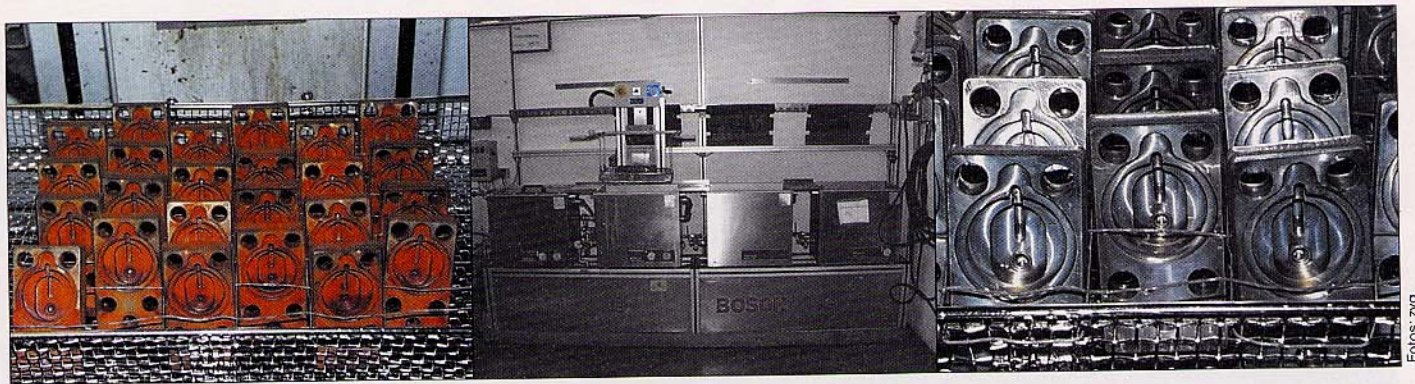
Derartige Schichten haften nicht fest und schützen auch in der Regel die Oberfläche nicht vor einer weiteren Korrosion, wie dies bei Oxidschichten der Fall ist, die direkt auf der Oberfläche aufwachsen (Aluminium, Chrom, Zink nach Bildung von Zinkcarbonat, Kupfer nach Reaktion zu Kupfersulfat, -chlorid oder -carbonat). Unmittelbar auf der Werkstückoberfläche bildet sich eine unbeständige, mit Poren durchsetzte Eisen(II)oxidschicht. Darüber legt sich eine lockere, poröse Mischoxidschicht (Magnetit) und darüber eine dichte Eisen(III)oxidschicht. Man kann sich die korrodierte Oberfläche wie einen Streuselkuchen auf einem Backblech vorstellen. Diese poröse, instabile Schicht muss vor einer Weiterbearbeitung des Metalls entfernt werden. Meist werden hierzu anorganische Säuren - Beizbäder verwendet.

wie Sandstrahlen, chemisch in sauren oder alkalischen Beizen, elektrolytisch oder chemisch/elektrolytisch in geschmolzenen Salzen entfernt werden. Das konventionelle Verfahren der Entrostung von Oberflächen basiert aber ebenfalls auf dem Einsatz von Säuren als Beizmittel (Flusssäure, Salpetersäure).

Ziel eines Projektes war es, ein Produkt zu formulieren, das flusssäurehaltige Beizpasten im Baustellen-Anwendungsbereich substituieren kann. Das Produkt sollte nach Möglichkeit im pH-Bereich der Haut liegen (um pH 5) und bei der Anwendung im Aussenbereich im Falle von Tropfverlusten keine schädigende Wirkung auf den Boden entfalten. Die Behandlungszeit sollte 24 Stunden nicht überschreiten.

Aufbauend auf dem erstellten Modell wurden verschiedene organische Komplexbildner, Siderophoren und Zusätze zuerst einzeln auf die Fähigkeit zur Entfernung von Anlauffarben untersucht. Es wurden die jeweiligen Konzentrationen ermittelt, bei denen die Anlauffarben besonders gut entfernt werden konnten. Aufgrund der Ergebnisse der Einzelsubstanzen wurden dann 20 Rezepturen gemischt und auf ihre Eignung zur Entfernung von Anlauffarben geprüft. Drei «Bio-Beizen» erfüllten die Zielvorgabe und entfernten die Anlauffarben bei pH 5 innerhalb von 24 Stunden weitestgehend.

Schliesslich sollte nachgewiesen werden, dass mittels biologischer Produkte behandelte Materialien die gleiche Qualität aufweisen wie konventionell gebeizte. Hierzu wurden mit Anlauffarben versehene Schweissnähte sowohl mit biologischen Beizen (drei erfolgreiche) als auch mit einer konventionellen Beize (Antox Beize) behandelt und über DIN-Standardkorrosionstest (DIN 50021: Salzsprühnebeltest, DIN 50914: interkristalline Korrosion) geprüft. Zur Ermittlung der mikroskopischen Vorgänge



Fotos: zvg

Abb.2: Pilotversuch zur Entfernung von Flugrost nach einem thermischen Entgraten von Werkstücken.

- Teile nach dem thermischen Entgraten (links)
- Ultraschall-unterstützte Reinigungs- und Spülbäder (mitte)
- Ergebnis bei Verwendung des biologischen Reinigers (rechts)

wurden Anschlüsse durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten keine Unterschiede. In einem weiteren Test wurde die Korrosionsbeständigkeit biologisch gebeizter Schweissnähte mit konventionell und ungebeizten Schweissnähten verglichen. Hierzu wurde ein nichtrostendes Edelstahlrohr des Werkstoffes 1.4571 mit 114 mm Durchmesser und 2 mm Wandstärke mit 7 Schweissnähten versehen und Ende 1999 in den Korrosionsmessstand der BASF eingebaut. Bis heute sind keine negativen Ergebnisse rückgemeldet worden.

### Sustainability

Aufgabe einer Beize ist es, Metalloxide zu lösen und durch das Maskieren der Metallionen das thermodynamische Gleichgewicht auf der Seite der Auflösung zu halten. Das heisst, dass sich zwangsläufig Schwermetallionen in der Beizlösung anreichern, die im Sinne einer nachhaltigen Entwicklung vor der Entsorgung entfernt werden müssen. Handelt es sich lediglich um Entrostungsprodukte, ist der Nachweis geführt, dass die Siderophoren zurückgewonnen werden können, aber auch, dass das gesamte Entrostungsprodukt als «Wachstumsfaktor» über das Abwasser in kommunale Kläranlagen entsorgt werden kann. So wird Desferrioxamin sogar seit mehr als 25 Jahren bei Patienten, denen eine Nierenspülung bevorsteht, intravenös appliziert. ◀



FORUM  
LIFE SCIENCE

2001

Kongress und Fachaussstellung  
4. – 5. April 2001  
Technische Universität München, Garching

Genomforschung &  
Pharmaentwicklung

Bioprozesse &  
Materialien

Ernährung –  
Innovation & Sicherheit

Bayern  **Innovativ**

Hotline: +49 (0) 911/206 71-28

[www.forum-lifescience2001.de](http://www.forum-lifescience2001.de)



### LITERATUR

KUNZ, P.M.: Umwelt-Bio-Verfahrenstechnik. Vieweg-Verlag (1992)

KUNZ, P.M.; WILLRETT, M.: Untersuchung zum quantitativen Abtrag von Rost auf Oberflächen mit Hilfe von mikrobiellen Produkten. Endbericht zum Forschungsprojekt am Institut für Biologische Verfahrenstechnik der Fachhochschule Mannheim, 1995

KUNZ, P.M.; D. WÖRNE: Machbarkeitsuntersuchung für die Firma BOSCH GmbH, Feuerbach, Mannheim 2000

KUNZ, P.M.; D. WÖRNE: Substitution von Beizsäuren beim Edelstahlschweissen durch natürliche Produkte. Verbundprojekt des Landes Baden-Württemberg (Zukunftsoffensive – KU). 1999

NEUHAUS, A. KUNZ, P.: Entfernung von Anlauffarben von Cr/Ni-Stählen mit Hilfe mikrobiell hergestellter Komplexbildner. Endbericht zum F+E-Vorhaben der Karl-Völker-Stiftung der FH Mannheim, 1997

PAUL, M.: Laboruntersuchungen zur biologischen Entrostung von Oberflächen. Studienarbeit am Institut für Biologische Verfahrenstechnik der FHT Mannheim, 1991



[www.vaudaux-eppendorf.ch](http://www.vaudaux-eppendorf.ch)  
quality, innovation and service