

Miljøvenlige tø-midlers nedbrydende effekt på mineralske bygningsmaterialer



Grundejernes Investeringsfond

Forord

Denne rapport præsenterer resultaterne af projektet ”Er miljøvenlige tøm-salte skadelige for bygninger?” Projektet er gennemført på Nationalmuseets enhed for Miljøarkæologi og Materialeforskning med undertegnede som projektleder.

En del af laboratoriearbejdet er udført af konservatorstuderende på KADK Julie Bartholdy som et led i hendes praktik på Enheden. Resultaterne har efterfølgende dannet grundlag for hendes speciale ”Tøsaltes nedbrydende effekt på natursten”. Specialet blev forsvaret d. 20. juli 2019 og rapporten er offentlig tilgængelig.

Projektet er delvis finansieret af Grundejernes Investeringsfond ved bevillingsskrivelse af 4. april 2017. Projektet er igangsat 1. januar 2018 og afsluttet 30. juni 2019. Nationalmuseet retter en varm tak til Grundejernes Investeringsfond for deres bidrag, som har sikret projektets gennemførelse.

30.06. 2019

Poul Klenz Larsen

Indholdsfortegnelse

	side
Sammenfatning	4
Baggrund.....	5
Materialer.....	6
Tø-midler.....	7
Laboratorietest.....	9
Resultater.....	10
Feltundersøgelser.....	15
Saltanalyser.....	22
Konklusion.....	23

Bilag A: Saltanalyse

Sammenfatning

Miljøvenlige tømidler er skånsomme over for dyr og planter, men er de også uskadelige for bygninger? For at afklare dette spørgsmål er seks forskellige byggematerialer afprøvet med syv forskellige salte i fire forsøgsrækker.

De accelererede tests er designet til bedst muligt at aktivere forskellige nedbrydningsmekanismer, som giver strukturelle skader på materialerne. Samlet repræsenterer testene de naturlige klimatiske forhold, som materialerne udsættes for i praksis.

Natriumformiat er skadelig for alle materialer bortset fra granit. Urea giver voldsom nedbrydning af sandsten, men er uskadeligt for de andre materialer. Calciumklorid og calciummagnesiumacetat påvirker beton men ingen andre materialer.

Kaliumformiat påvirker overfladen på kalkstenen, men er ellers uden skadelig effekt. Magnesiumklorid er uskadelige for alle materialer i alle test. Granit er det eneste materiale, som tåler alle salte i alle test.

Der er udtaget prøver fra bygninger i seks forskellige områder, hvor de miljøvenlige tømidler benyttes. Der er ikke fundet rester af tømidlerne i prøverne. Det har derfor ikke været muligt at påvise skader forårsaget af miljøvenlige tømidler på bygninger eller belægninger.

Det er ikke påvist, at resultaterne de fra accelererede laboratorie tests kan overføres direkte til praktiske forhold. Ud fra et forsigtighedsprincip bør der kun benyttes tømidler, som ikke udløser nedbrydning af et eller flere materialer.

Flere tømidler har andre skadelige effekter end dem, som er testet i laboratoriet. For eksempel medfører alle kloridholdige salte korrosion af metaller. Ud fra en helhedsvurdering kan ingen af de afprøvede tømidler anbefales til glatførebekæmpelse nær ved bygninger eller belægninger af mineralske byggematerialer.

Baggrund

Skader på bygningers facader forårsaget af tøm-salte koster hvert år bygningsejere et ukendt beløb til istandsættelse og vedligeholdelse. Saltet kan opsuges i porøse materialer som tegl og natursten og medvirke til nedbrydning af materialestrukturen. Skaderne på sokler og underfacader forringer bygningernes visuelle fremtoning og øger sårbarheden for andre nedbrydningsfaktorer som fugt og frost.

Problemet er størst i byområder, hvor fortove og gangstier gennem mange år er blevet saltet i vintermånederne. Det meste salt vaskes væk af nedbør, men en del optages i de nærliggende jordlag, eller i belægninger og bygningsfacader. Det kan tage mange år at opbygge en skadelig saltkoncentration i en bygning. Men når først skaden er sket, kan saltet ikke fjernes igen.

Til erstatning for traditionelle tøm-salte markedsføres en række andre midler med betegnelsen miljøvenlig. Disse midler er mere skånsomme for planter og dyr, men ikke nødvendigvis for bygninger. Spørgsmålet er, om anvendelsen på længere sigt medfører nedbrydning af byggematerialerne.

Der er adskillige teorier om de processer, som påvirker materialernes struktur. Trods årtiers forskning er mekanismerne bag saltens nedbrydende virkning ikke fuldt klarlagt. Man kan derfor ikke på forhånd forudsige, om en type salt vil være skadeligt for et konkret materiale. Kun ved hjælp af accelererede test med forskellige materialetyper kan det vurderes, om et tøm-middel udgør en risiko. Hvis materialet kan modstå saltets krystallisation, sker der ingen skader. Men i nogle tilfælde opstår der enten gradvis nedbrydning af overfladen eller sprængning af hele prøvelegemet.

Problemet kompliceres af, at der kan dannes nye typer salte, når tøm-midlet blandes med komponenter i murværket. Dette er tilfældet hvis der anvendes magnesiumsalte, som er kendt for at udvikle alvorlig nedbrydning af natursten. Et eksempel er vist på rapportens forside, hvor saltet magnesiumsulfat har ødelagt en granitsokkel. Magnesium forekommer ikke naturligt i danske byggematerialer, og stammer muligvis fra et magnesiumholdigt tøm-middel. Også robuste materialer som granit kan nedbrydes, selvom denne natursten normalt ikke påvirkes af traditionelle salte.

Materialer

Der er gennemført accelererede tests på traditionelle mineralske byggematerialer: rød og gul tegl, beton, kalksten, sandsten og granit (tabel 1). De valgte materialer repræsenterer forskellige porestrukturer og porestørrelser, som er en af de vigtigste parametre for saltbetinget nedbrydning. Materialerne har forskellige mineralske sammensætninger, hvilket har betydning for saltenes kemiske påvirkning.

Den røde tegl er en blødstrogen facadesten, som er beregnet til udvendig brug. Den gule tegl er en svagt brændt sten beregnet til indvendig brug. Stenen har højt kalkindhold og lav mekanisk styrke, og benyttes af forsøgstekniske årsager som erstatning for mørtel og puds. Begge sten er produceret af Pedershvile teglværk (nu Wienerberger A/S).

Betonen er en belægningsflise 25 x 25 x 5 cm fra IBF. Den anvendte beton har bindemiddel af portlandcement, men derudover er der kun sparsomme oplysninger om betonens sammensætning. Beton er medtaget i denne forsøgsrække som reference for de øvrige materialer. Der eksisterer allerede en omfattende forskning vedrørende saltens påvirkning af cementbundne byggematerialer.

De tre natursten stammer fra Sverige og Tyskland, og er meget udbredte i Danmark som sokkelsten og dørindfatninger på bygninger eller belægninger ude såvel som inde. Ølandskalkstenen består overvejende af calciumkarbonat (kalk) og lidt ler. Den samlede porøsitet er 2-4 % volumen.

Obernkirchner sandsten er en ren kiselbundet kvartssandsten med et lille indhold af kaolinit. Den gullige farve skyldes jernoxid- eller hydroxid. Den samlede porøsitet er 19-23 %. Stenen bruges i Danmark som erstatning for Gotlandsk sandsten til restaureringsopgaver.

Bohusgranit består af gråbrun kvarts og lys grårød eller rød feldspat. Flager af mørk glimmer kan også forekomme. Stenen har ganske lille porøsitet, som primært skyldes revner mellem de enkelte korn. Granit er generelt en meget hård og vejrfast bjergart.

Materiale	Type	Producent/ leverandør	Densitet (kg/m³)	Porøsitet (%)	Trykstyrke (MPa)
Rød tegl	Facade	Petershvile	1900	19	28
Gul tegl	Bagmur	Petershvile	1900	19	19
Beton	Belægning	IBF	2200	8	30
Kalksten	Ølands		2600	2-4	60
Sandsten	Obernkirchner		2200	19-23	70
Granit	Bohus		2700	0,1-0,3	260

Tabel 1. Prøvematerialerne og udvalgte egenskaber

Tø-midler

Til forsøgene er udvalgt de tø-midler, som er kommercielt tilgængelige for almindelige forbrugere (tabel 2).

Natriumklorid benyttes som reference, da det er det mest udbredte tø-middel både i Danmark og udlandet. Produktet er tilsat et middel, som modvirker, at saltet danner klumper. (natriumferrocyanid, $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$). Midlet påvirker også krystaldannelsen under udfældning, og har derfor indflydelse på saltets nedbrydende effekt. Det er derfor ikke fuldstændig sammenligneligt med kemisk rent natriumklorid.

Magnesiumklorid markedsføres som et miljøvenligt alternativ til natriumklorid. Den væsentligste forskel er, at det udfældes ved meget lavere relativ luftfugtighed (ca. 33% RF) end natriumklorid (ca. 76 % RF). Det vil derfor altid være opløst under normale danske klimaforhold, og nedbryder derfor ikke porøse materialer ved krystallisation. Saltet indeholder imidlertid klorider og har derfor mange af de samme miljømæssige problemer som natriumklorid. På grund af dets hygroskopiske egenskaber er det mere korrosivt end natriumklorid.

Calciumklorid udfældes ligeledes ved lav relativ luftfugtighed (33 % RF) og vil normalt ikke påvirke porøse materialer. En mættet opløsning har et meget lavt frysepunkt på $-55\text{ }^\circ\text{C}$ og er derfor effektivt ved meget lave temperaturer eller hvor der ønskes en hurtig optøning. Saltet skaber de samme korrosions- og miljøproblemer som natrium- og magnesiumklorid.

Salt & kemisk formel	Produkt & leverandør	Koncentration	RF målt	pH målt	T frys
Natriumklorid NaCl	Vejsalt GC Rieber salt A/S	358,53 g/l (mættet)	76%	7	$-21\text{ }^\circ\text{C}$
Magnesiumklorid $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	MG Combi GC Rieber salt A/S	1168,98 g/l (mættet)	38%	8	$-34\text{ }^\circ\text{C}$
Calciumklorid $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Anti Frys Linie Kemi A/S	5360 g/l (mættet)	30%	10,5	$-51\text{ }^\circ\text{C}$
Natriumformiat NaHCO_2	Viaform Granular Nordical A/S	550 g/l (mættet)	60%	13	$-18\text{ }^\circ\text{C}$
Kaliumformiat KHCO_2	Viaform Liquid Nordical A/S	~ 1000 g/l (~ 50 %)	33%	8,5	$-60\text{ }^\circ\text{C}$
CMA $\text{CaMg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6$	CMA Blue Brøste A/S	333,3 g/l (25%)	73 %	9,5	$-26\text{ }^\circ\text{C}$
Urea (urinstof) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	Urea 46% Brøste A/S	1079 g/l (mættet)	73%	7	$-12\text{ }^\circ\text{C}$

Tabel 2. Tø-midlernes egenskaber. RF og pH er målt i de aktuelle opløsninger. Frysepunkts-temperaturen (T frys) er tabelværdi for en mættet opløsning.

Formiat-salte benyttes især på landingsbaner i lufthavne, fordi de ikke har samme korrosive effekt på metaller som de mineralske salte. Kaliumformiat udfældes ved lav RF (33 %) og vil derfor være opløst ved normalt klima. Det anvendte produkt leveres i en 50 % opløsning. Natriumformiat udfældes ved højere RF (60 %) og kan derfor påvirke porøse materialer i tørre

perioder. Formiater vil relativt hurtigt omdannes ved reaktion med luftens ilt og vil næppe ophobes i materialerne. Men ved nedbrydning dannes natriumcarbonat eller kaliumcarbonat, som kan være særdeles skadelige.

Acetat-salte benyttes på motorvejsbroer eller andre bygværker af armeret beton. Saltene har ingen korrosiv effekt på armeringsjern, men kan være skadelig for selve betonen. Calciummagnesiumformiat udfældes ved 73 % og kan derfor potentielt påvirke porøse materialer under naturlige klimaforhold. Acetater vil relativt hurtigt omdannes ved reaktion med luftens ilt og vil næppe ophobes i et materiales porer. Men ved nedbrydning dannes magnesiumkarbonat, som kan være særdeles skadeligt for natursten. Det anvendte produkt leveres i opløst form i en 25 % opløsning.

Urea er ikke et salt, men en organisk kvælstofforbindelse. Urea er ikke korrosionsfremmende som klorider, hvorfor urea tidligere blev brugt ved specielt udsatte konstruktioner, eksempelvis broer og på jernbaneterræner. Urea indeholder 46 % kvælstof og benyttes derfor som gødning i landbruget. I opløst tilstand vil urea gradvis omdannes til ammoniak (NH_4) og CO_2 . Ammoniak omdannes til nitrat eller fordampes under de rette betingelser. Urea vil derfor næppe koncentreres i byggematerialer overlængere tid.

Laboratorietest

Test A foregik ved at lade kubiske prøvelegemer (5 x 5 x 5 cm) opsuge en saltopløsning i 8 timer og herefter udtørre ved 105 °C i 16 timer. Ved at gentage denne proces femten gange opbyggedes efterhånden en høj saltkoncentration i materialets poresystem (foto 1). Der blev anvendt tre prøver af hvert materiale i alle typer salt, i alt 126 prøver. Testen blev til dels gennemført i henhold til DS/EN 12370 1999 (Prøvninger af natursten. Bestemmelse af modstandsevne over for saltkrystallisation).



Foto 1. Prøver i bakker med saltopløsning i test A (opfugtning/udtørring)

Test B blev udført med prismatiske prøvelegemer (5 x 5 x 16 cm). Den ene ende var dyppet ned i en kop med saltopløsning, og den anden ende var eksponeret til et tørt rumklima (ca. 30 %RF). Prøven opsugede herved saltopløsning i den nederste halvdel, og saltet udfældede i den øverste halvdel (foto 2). Processen forløb over 45 dage. Der blev anvendt tre prøver af hvert materiale i alle typer salt, i alt 126 prøver.

Test C bestod i at udsætte saltmættede kubiske prøver for en varierende relativ luftfugtighed i et klimaskab. I løbet af et døgn skiftede RF fra 25 % til 90 % og tilbage igen. Herved blev saltene skiftevis udfældet og opløst ved tørt og fugtigt klima. Testen forløb over fire måneder og omfattede i alt 100 cyklusser (foto 3). Der blev anvendt én prøve af hvert materiale i alle typer salt, i alt 42 prøver.

Test D påvirkede saltmættede kubiske prøver med en varierende temperatur mellem -30 °C og + 25 °C i en daglig cyklus på i alt 15 døgn. Der blev anvendt én prøve af hvert materiale i alle typer salt, i alt 42 prøver. Denne test er inspireret af standardiserede metoder for frostbestandighed.



Foto 2. Prøver i bægre med saltopløsning i test B (opsugning)



Foto 3. Prøver i klimaskab i test C (varierende luftfugtighed)

Resultater

Resultaterne af de accelererede test er sammenfattet i tabel 3. For hver kombination af materiale og salt er angivet den eller de testmetoder, som gav nedbrydning. Rød signatur angiver, at prøven blev helt eller delvis nedbrudt. Gul signatur angiver, at prøvens overflade blev nedbrudt. Grøn signatur angiver, at der ikke skete skader på prøven.

Nedbrydningen af de enkelte materialer blev dokumenteret ved visuel inspektion. Effekten blev også påvist ved måling af vægttab, men denne metode gav ingen supplerende information. For natursten blev endvidere benyttet ultralydsmålinger til påvisning af eventuelle indre strukturelle skader, som ikke umiddelbart kunne observeres. Denne metode gav ikke noget entydigt billede og er ikke medtaget i rapporten.

Urea var særdeles skadelig for sandstenen, som blev fuldstændig nedbrudt efter 3-4 perioder i test A (foto 4). Også test B og C påvirkede sandstenen markant (foto 6). Ingen andre materialer tog skade af urea. Den markante effekt er næppe relateret til sandstenens mineralske sammensætning, men snarere til den specifikke porestørrelsesfordeling, materialet repræsenterer. Det kan derfor ikke forventes, at urea vil være skadelig for alle typer sandsten. Der er heller ingen garanti for, at urea er uskadelig for alle andre materialer. Resultatet indikerer, at urea er potentielt skadeligt for porøse mineralske materialer.

Natriumformiat var skadelig for alle materialer bortset fra granit. Sandstenen blev påvirket af dette salt i alle fire tests (foto 5). Test D (frysning) ødelagde både rød og gul tegl fuldstændig, hvorimod beton og kalksten blev nedbrudt i overfladen (foto 7). Medvirkende årsag til saltets skadevirkning er muligvis, at den mættede saltopløsning er stærkt basisk (pH = 13), og derved opløser silikatholdige mineraler. Det var således primært de silikatholdige materialer, som blev nedbrudt af dette salt.

	Rød tegl				Gul tegl				Beton				Sandsten				Kalksten				Granit			
Test	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
Natriumklorid																								
Magnesiumklorid																								
Calciumklorid																								
Natriumformiat																								
Kaliumformiat																								
CMA																								
Urea																								

Tabel 3. Kombinationer af salte og materialer med angivelse af skadesudvikling ved test A, B, C eller D. Grøn: Ingen skade. Gul: Overflade nedbrydning. Rød: Strukturel nedbrydning

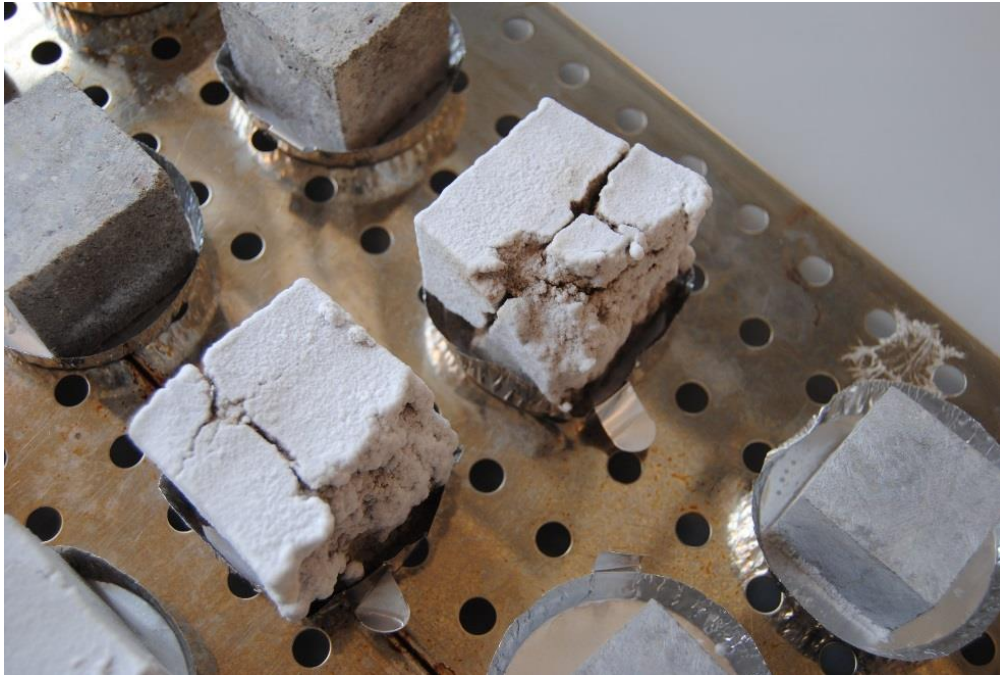


Foto 4. Nedbrydning af sandsten mættet med urea i test A (opfugtning/udtørring)



Foto 5. Nedbrydning af sandsten ved opsugning af opløsning med natriumformiat i test B.

Kaliumformiat gav ingen strukturelle skader på materialerne. Men kalkstenens overflade blev tydeligt lysere i test A og test B. Misfarvningen sås kun på den del af prøven, som var ned-sænket i saltopløsningen under test B. Dette tyder på, at der er sket en reaktion mellem saltopløsning og mineraler i bjergarten. Ændringen har i første omgang kun betydning for bjergartens æstetiske fremtoning. Men ved længere tids eksponering vil den kemiske omdannelse af bjergarten muligvis også have betydning for materialets holdbarhed.

Calciumklorid påvirkede betonen i test B, men kun på den del af prøven, som var neddyppet saltopløsningen. Betonen blev på samme måde påvirket af calciummagnesium-acetat (CMA), men i mindre grad. Denne effekt skyldes en kemisk reaktion med cementens mineraler og er beskrevet i litteraturen. Disse fænomener knytter sig til en lang række andre skadelige effekter af salte på cementbundne materialer.

Magnesiumklorid var som det eneste tømiddel uskadeligt for alle materialer i alle test. Umiddelbart kan dette tømiddel forekomme som et velegnet alternativ til natriumklorid. Imidlertid har saltet den ulempe, at det indeholder magnesium-ioner, som ellers ikke forekommer naturligt i danske byggematerialer eller i de øvre jordlag. Ved brug af dette tømiddel kan der dannes nye magnesiumsalte, f.eks. magnesiumsulfat, som er stærkt nedbrydende for mange natursten.

Natriumklorid påvirkede sandstenen overflade i test B og kalkstenens overflade i test A og D. Både rød og gul tegl blev helt nedbrudt ved test D. Nedbrydningen var relativt beskedent i forhold til de skader, der ses på bygninger i praksis. Det er velkendt, at de observerede skader er vanskelige at reproducere i laboratorietest. En medvirkende årsag kan i dette tilfælde være det tilsætningsmiddel, som er omtalt ovenfor.

Ud over den fysiske påvirkning har tømidlerne indirekte effekter på materialerne. Magnesiumklorid, calciumklorid og kaliumformiat er hygroskopiske ved lav RF, og vil derfor altid være opløst under danske klimaforhold. Forurened materialer vil fremtræde fugtige hele året, hvilket kan forveksles med andre fugtkilder, f.eks. opstigende grundfugt (se f.eks. foto 8). Denne virkning var tydelig på flere prøvematerialer, som fremstod mørkere på grund af den hygroskopisk bundne fugt.

De kloridholdige salte er stærkt korrosive for de fleste metaller, og kan forårsage sprængning omkring fastgørelser mm. Kloriderne kan desuden medføre misfarvninger ved omdannelse af jernholdige mineraler. Dette fænomen blev observeret på granitprøverne, som var udsat for calciumklorid.



Foto 6. Nedbrydning af sandsten mættet med urea ved varierende relativ luftfugtighed i test C



Foto 7. Nedbrydning af rød tegl mættet med natriumformiat ved varierende temperatur i test D

Feltundersøgelser

Nationalmuseet (Prinsens Palæ) består af pudset murværk af tegl. I Stormgade er en arkade med granitsøjler og indgang ved Frederiksholms Kanal har indfatning af Obernkirchen sandsten. Ved besigtigelse d. 30.01.19 var der tydelig spredt granulat af urea langs bygningen (foto 8). Der blev ikke observeret udfældninger i naturstenselementerne. Der var til gengæld tydelige udfældninger i den nederste del af pudsen på bygningens facade mod Ny Vestergade og mere sporadisk længere oppe på muren i Vester Voldgade og Stormgade. Muren var desuden fugtig i en bræmme i den nederste del op til ca. 1 meters højde, hvor der sås afskalninger i pudslaget. Specielt i facaden mod Stormgade var der områder med massiv nedbrydning i pudslaget. Her sås saltskjolder ca. 40 cm op på facaden og fugtskjolder ca. ½ - 1 meter op.



Foto 8. Tøsaltning med urea ved Nationalmuseet, Stormgade

På Slotsholmen er de seneste 5 år saltet med natriumformiat (Viaform G). Saltningen har i følge Slotsgartneren en meget kortvarig virkning, hvorfor det spredes hyppigere end almindelig vejsalt. I den meget milde vinter i 2019 blev der spredt salt mere end 30 gange. Det har været overvejet, om der i stedet skulle gruses, men da det er et område, hvor sikkerheden for fodgængere vægtes højt, anses grusning for utilstrækkelige til at kunne sikre den ønskede glatførebekæmpelse.

Der forefindes både granit, kalksten og sandsten som facadebeklædning på bygningerne på Slotsholmen. I Rigsdagsgården er flere facader beklædt med Obernkirchen sandsten. Der er massive nedbrydningsfænomener i store områder af facaderne, men ved besigtigelse sås ingen

saltudfældninger i disse områder. På grund af skadernes omfang er det sandsynligt, at nedbrydningen er sket kontinuerligt gennem mange år og kan således ikke begrundes med det tømiddel, som er brugt de seneste år.

På det Kongelige Biblioteks nye bygning (Den Sorte Diamant) ud mod Christians Brygge er den nederste del af facaden beklædt med granit. De nederste sten blev skiftet for få år siden, da der opstod skader, formodentlig på grund af tøm-salte. De nye sten står ved besigtigelse med tydelige afskalninger, der vidner om fornyede saltskader (foto 10).

Grundvandet på Slotsholmen står i kontakt til Københavns Kanal, så der må der være massiv tilstedeværelse af natriumklorid i undergrunden. Natriumklorid fra havvand kan derfor også spille en aktiv rolle i saltnedbrydningen på området.

Lokalitet	Foto	Tømiddel	Handelsnavn	Leverandør
Nationalmuseet	8	Urea	DeIce Special	Nordical
Slotsholmen	9,10	Natriumformiat	Viaform	Nordical
Brumleby	11	Magnesiumklorid (Urea, Na-formiat)	Miljø Tøm	Linie Kemi A/S
Mariendalsvej, Frb.	12	CMA, ka-formiat		
Øster Allé, Kbh. kom	13	Kaliumformiat		
Gule Pakhus	14	Calciumklorid	Anti Frys	Linie Kemi A/S
Gentofte Sygehus	15,16	Natriumklorid		

Tabel 4. Lokalteter og anvendte tømidler

Brumleby har i en årrække saltet med mere miljøvenlige alternativer til natriumklorid. De første år blev der brugt urea, hvilket skabte problemer på grund af lugtgener og ukrudtsvækst. Senere er der brugt natriumformiat, og i år er man gået over til magnesiumklorid, da det er billigere. Ved tagrender bruges kaliumformiat (Viaform L), da det er meget effektivt ved tilfrysning. Der er således brugt en række alternative tømidler over en kortere årrække.

På Frederiksberg saltes med CMA på kommunens klimaveje, på den grønne sti og Frederiksberg Allé. Klimavejene har belægnings, som regnvandet hurtigt kan sive igennem, og derefter direkte videre ned til grundvandet. Frederiksberg Kommune anbefaler generelt sine borgere at salte med alternative tøm-salte (grus, kalksalpeter eller urea); borgere med bopæl på en klimavej anbefales at salte med kaliumformiat eller CMA.

Der blev ikke observeret nedbrydningsfænomener på strækningen den grønne sti (hvor der tydeligvis var spredt granulat af CMA) eller på klimavejen Mariendalsvej, som kunne relateres til brugen af CMA. Opfordringen til at salte med alternative tøm-salte kan dog være årsag til fænomenet, som kan ses i foto 12, hvor to grundejere, som deles om en mur, højst sandsynligt benytter to forskellige produkter. Den ene halvdel af muren er således plaget af algevækst, hvorimod den anden halvdel fremstår med hvide udfældninger.



Foto 9. Saltskader på sandsten, Rigsdagsgården, Slotsholmen,



Foto 10. Saltskader på granitsokkel, Sorte Diamant (Kgl Bibliotek), Slotsholmen



Foto 11. Saltskader på gavl, Brumleby, Østerbro



Foto 12. Spor efter to typer tøsalt? Mariendalsvej 3-5, Frederiksberg

Københavns Kommune har siden vinteren 2009/2010 saltet med kaliumformiat på flere strækninger for at skåne træer og anden vegetation. På Øster Allé saltes af kommunen på vejbanen og cykelstier, hvorimod fortove varetages af grundejeren. Vejsalte kan dog spredes til det omgivende miljø enten ved overfladisk strømning, sprøjt ud i rabatten eller via vindbårne partikler og derved alligevel komme i kontakt med de bygninger, som ligger i omgivelserne. I nederste del af flere mure på strækningen ses en markant horisont, som i fugtigt vejr er grøn af algevækst og lav. Begroningen er særlig markant på sandstensfacaden på posthuset (Øster Allé 1). Kaliumformiat er opløst under normale klimaforhold, og kan muligvis give et tilpas fugtigt miljø for alger.



Foto 13. Algevækst på sandstenssokkel, Øster Alle, Østerbro

Gule pakhus ligger på Toldbodgade 38 direkte ned mod havnebassinet. Der er derfor god mulighed for at opsuge saltholdigt havvand gennem de murede fundamenter. Der ses tydelige skader på den nederste del af muren op til ca. 1 m over terræn. Også soklen af rød sandsten har skader, som kan skyldes salte. Der er tidligere benyttet natriumklorid, men de senere år er calciumklorid anvendt til glatførebekæmpelse på fortov og trapper.

Udendørs arealerne på Gentofte Sygehus tøs-saltes massivt med natriumklorid. På grund af den bygningsmæssige udformning er der meget udendørs færdsel mellem de enkelte afdelinger, også om vinteren. Det er selvsagt vigtigt for et sygehus at forebygge faldulykker på grund af sne eller is. Der har ikke været anvendt andre former for glatførebekæmpelse på området. Der kan i agttages talrige eksempler på nedbrydning af murværk og natursten, både ud- og indvendig. Skaderne findes især omkring indgange, hvor dørindfatningerne af sandsten er hårdt medtagne (foto 15). Også trapperummenes gulvbelægninger af ølands sandsten er tydeligvis belastet af salt, som trækkes med ind på fodtøj (foto 16).



Foto 14. Tøsaltning eller opstigende grundfugt? Gule Pakhus, Toldbodgade 38

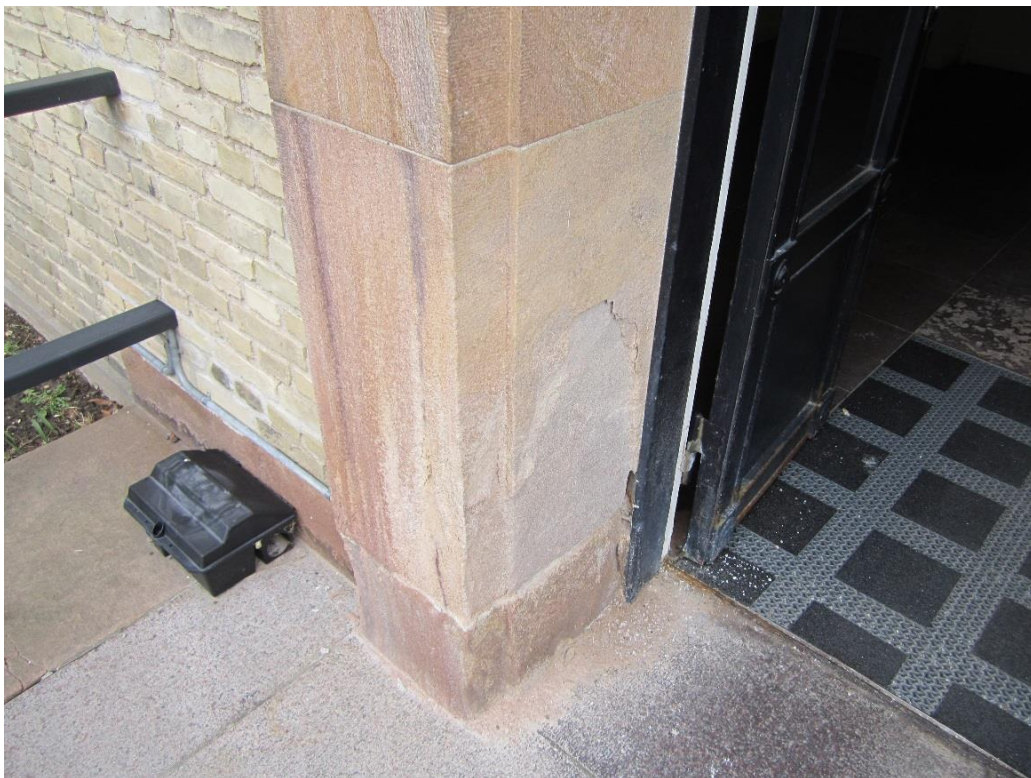


Foto 15. Dørindfatning af sandsten nedbrudt af tøsalt? Gentofte Sygehus



Foto 16. Gulyfliser af Ølands kalksten nedbrudt af tø-salt? Gentofte Sygehus

Saltanalyser

Der blev udtaget materialeprøver fra facader med synlige tegn på nedbrydning. Prøverne er analyseret for indholdet af vandopløselige komponenter ved ion chromatografi (se bilag A). Resultaterne fremgår af tabel 5. Indholdet af de enkelte ioner er angivet med en farvekode: Rød betyder lavt indhold ($< 0,01$ mol/kg), gul moderat indhold ($< 0,1$ mol/kg) og grøn højt indhold ($0,1$ mol/kg $<$)

På alle bygninger er fundet moderat eller højt indhold af natrium, calcium og klorid. Calcium er en naturlig bestanddel af kalkmørtel, og findes næsten altid i murværk i rigelige mængder. Natrium og klorid stammer fra tidligere anvendelse af dette salt til glatføre bekæmpelse. I nogle områder kan saltet desuden være tilført fra havvand. Sulfat er fundet i varierende mængder. Sulfat findes naturligt i jord og mange byggematerialer, og var tidligere en væsentlig årsag til forsurening af nedbør. Calcium og sulfat danner tilsammen gips.

Kalium, magnesium og nitrat er fundet i moderat eller ringe mængde på alle lokaliteter. Dette gælder uanset om der anvendes tømider med indhold af disse komponenter. Kalium og magnesium forekommer ikke naturligt i traditionelle danske byggematerialer, og vil derfor indikerer anvendelse af nye materialer eller produkter. Nitrat findes som naturligt næringsstof i jord, og tilføres med nedbør, hvis luften indeholder kvælstof oxider (NO_x). Desuden dannes nitrat ved nedbrydning af urea (urinstof). Derfor findes nitrater ofte i staldbygninger eller andre områder med dyrehold.

I prøven fra ridehuset på Christiansborg er der underskud af positive ioner. Det har ikke været muligt at identificere denne komponent. I prøven fra Mariendalsvej er der underskud af negative ioner. Der er sandsynligvis tale om carbonat, som ofte findes i murværk, hvor der er anvendt cementholdige produkter. Det kan dog også være acetat fra det anvendte tømiddel. Det har ikke været muligt at analysere prøverne for indhold af acetat- og formiat- ioner

Lokalitet	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻⁻	andet
Nationalmuseet, Ny Vestergade	Grøn	Gul	Gul	Rød	Gul	Gul	Grøn	Rød
Nationalmuseet, Stormgade	Grøn	Gul	Gul	Rød	Grøn	Gul	Gul	Rød
Slotsholmen, Ridehuset	Gul	Rød	Grøn	Rød	Gul	Gul	Grøn	a
Slotsholmen, Kgl. Stalde	Grøn	Gul	Gul	Rød	Gul	Gul	Grøn	Rød
Slotsholmen, Sorte Diamant (KB)	Grøn	Rød	Rød	Rød	Grøn	Rød	Rød	Rød
Østerbro, Brumleby	Grøn	Gul	Gul	Rød	Grøn	Gul	Gul	Rød
Frederiksberg, Mariendalsvej 5	Grøn	Gul	Grøn	Rød	Gul	Gul	Grøn	b
Gule Pakhus, Toldbodgade 38	Grøn	Gul	Gul	Rød	Grøn	Gul	Rød	Rød
Gentofte Sygehus	Grøn	Rød	Gul	Rød	Grøn	Rød	Rød	Rød

Tabel 5. Vandopløselige komponenter i materialeprøver. Rød: $c < 0,01$ mol/kg. Gul: $0,01 < c < 0,1$ mol/kg. Grøn: $0,1$ mol/kg $< c$. a) Underskud af positive ioner b) Underskud af negative ioner

Konklusion

Det organiske salt natriumformiat har potentiale for at nedbryde byggematerialer med forskellig porestruktur. Den markante effekt er muligvis relateret til materialernes mineralske sammensætning, idet saltet er stærkt basisk og derfor kan opløse silikater. Det organiske salt nedbrydes relativt hurtigt, og vil næppe kunne koncentreres over længere perioder. Derfor kan resultaterne fra de accelererede test muligvis ikke overføres direkte til praktiske forhold. Ved nedbrydningen dannes imidlertid det uorganiske salt NaHCO_3 , som er potentielt skadeligt. Ud fra en samlet vurdering frarådes det at anvende natriumformiat som tømidler i nærheden af bygninger eller på faste belægninger.

Den organiske forbindelse urea er skadelig for sandstenen i tre ud af fire test. Den markante effekt er næppe relateret til sandstensens mineralske sammensætning, men snarere til den specifikke porestørrelsesfordeling, materialet repræsenterer. Resultatet indikerer, at urea er potentielt skadeligt for mineralske materialer med en porestruktur, som minder om Oberkirchner sandsten. Urea omdannes relativt hurtigt, og vil næppe kunne koncentreres i porøse materialer over længere perioder. Derfor kan resultaterne fra de accelererede test muligvis ikke overføres direkte til praktiske forhold. Ved nedbrydningen dannes imidlertid nitrat, som er potentielt skadeligt i kombination med andre ioner. Desuden fremmer nitrat vækst af ukrudt og alger, og medfører forøget brug af mekanisk og evt. kemisk bekæmpelse. Ud fra en samlet vurdering frarådes det at anvende urea som tømidler i nærheden af bygninger eller på faste belægninger.

Calciumklorid og calciummagnesiumacetat (CMA) påvirker beton, men ingen andre af de afprøvede materialer. Denne effekt skyldes en kemisk reaktion med cementens mineraler og er beskrevet i litteraturen. Disse fænomener knytter sig til en lang række andre skadelige effekter af salte på cementbundne materialer. Muligvis påvirker saltene ligeledes puds og mørtel med cementholdige bindemidler. I så fald vil saltene også kunne nedbryde murværk, selvom teglstenene ikke er sårbare. Ud fra en samlet vurdering bør disse tømidler ikke benyttes i nærheden af bygninger eller belægninger med bindemidler af (portland) cement.

Magnesiumklorid er ikke skadeligt i sig selv, men kan udvikle skadelige salte i kombination med andre komponenter i materialerne. Magnesiumklorid og calciumklorid er stærkt korrosive over for de fleste metaller, og bør alene af den grund ikke anvendes.

Kaliumformiat kan muligvis indgå i en kemisk omdannelse kalksten. Derudover ingen skadelig virkning på de undersøgte materialer. Saltet er stærkt hygroskopisk og udfældes ikke under normale danske klimaforhold. Forurenede materialer vil fremtræde fugtige hele året, hvilket kan forveksles med andre fugtkilder, f.eks. opstigende grundfugt. Muligvis kan den konstante fugtbelastning medføre begroning af overflader med alger.

Der er ikke fundet rester af miljøvenlige tømidler, hvor disse er anvendt i nærheden af udvalgte bygninger. Dette skyldes muligvis, at det tager mange år at opbygge en koncentration af salte. De observerede skader skyldes formentlig tidligere brug af natriumklorid, eller opslugning af saltholdigt havvand gennem murværk, som ikke har vandret fugtspærre.

Bilag A. Saltanalyse

Beskrivelse af analysegang.

Analysen er foretaget ved hjælp af Ion Chromatografi. Prøvens indhold af vandopløselige uorganiske salte er bestemt ved udludning af prøven i demin. vand (ca. 3,0 g pr. 100 ml). Efter et døgn henstand grovfiltreres opløsningen og passerer derefter gennem 0,22 µm Millex GS filter af hensyn til kolonnen, og saltindholdet i filtratet analyseres. Natrium, kalium, calcium, magnesium, chlorid, nitrat og sulfat bestemmes ved ionchromatografi.

Ionchromatografi

Ionchromatografi kan bruges til undersøgelse af såvel positive ioner(kationer), i dette tilfælde, natrium-, kalium-, magnesium- og calcium-ioner og negative ioner(anioner), i dette tilfælde chlorid-, sulfat- og nitrat-ioner. Metoden bygger på at adskille de enkelte ioner fra hinanden. Natrium(+) ioner for sig og Chlorid(-) ioner for sig, osv. Dette gøres ved, at injicere filtratet af en vandig udludning af prøvematerialet til en kolonne, som indeholder et egnet kolonnemateriale. Ved hjælp af opvarmning af kolonnen og eluent som skyller gennem kolonnen vil kolonnematerialet tilbageholde de pågældende ioner på bestemte tidspunkter i analyseforløbet og dermed adskille dem fra hinanden.

Udstyr:

Metrohm 881 Compact IC Pro med 863 Compact Autosampler og Conductivity Detector.

Metode, Anioner:

Kilde: Metrohm (Suppressed Anion Chromatography)
Eluent: 7,5mM Na₂CO₃ / 0,75 mM NaOH
Kolonne: Metrohm Metrosep A Supp 16, 250/4,0mm
Flow: 0,8 ml/min
Runtime: 35 min
Injection vol.: 20 µl

Metode, Kationer:

Kilde: Nationalmuseet, FA&R (Non suppressed Cation Chromatography)
Eluent: 4mM HNO₃
Kolonne: Metrohm MetroSep C4 150, 150/4,0 mm
Flow: 0,8 ml/min
Runtime: 15 min
Injection vol.: 20 µl