



IWW RHEINISCH-WESTFÄLISCHES INSTITUT FÜR
WASSERFORSCHUNG GEMEINNÜTZIGE GMBH
Institut an der Gerhard-Mercator-Universität-GH Duisburg
Mitglied im DVGW-Institutsverbund



Untersuchungen zur Vermeidung zu hoher pH- Werte in weichen Trinkwässern bei der Inbetriebnahme von Rohrleitungen mit einer Zementmörtelauskleidung

genehmigte Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrads

Dr. rer. nat.

des Fachbereichs 6 (Chemie-Biologie-Geographie)

der Gerhard-Mercator-Universität - Gesamthochschule Duisburg

vorgelegt von

Dirk Lohmann

aus Dinslaken

Abkürzungen

BK	Zeitraum Betonierung ↔ Konditionierung
BM	Zeitraum Betonierung ↔ Messung
$c(C)^1$	Gesamtkonzentration aller Kohlensäureverbindungen im Wasser
$C_2(A,F)^*$	$2 \text{ CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)$ (Calciumaluminiumferrit)
C_2S	$2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (Dicalciumsilicat „Belit“)
C_3A	$3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (Tricalciumaluminat)
C_3S	$3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (Tricalciumsilicat „Alit“)
$c_{\Delta t}$	Konzentrationsdifferenz zwischen Beginn und Ende der Messung
c_o	oberflächenbezogene Konzentration
cps	counts per second
c_t	Konzentration am Ende der Messung
c_0	Konzentration zu Beginn der Messung
c_v	volumenbezogene Konzentration
d	Durchmesser m
ε	Eindringkoeffizient
ϕ	Gesamtporosität
HZ	Hochofenzement
$K_{B8,2}$	Basekapazität bis pH 8,2
KM	Zeitraum Konditionierung ↔ Messung
$K_{S4,3}$	Säurekapazität bis pH 4,3
LF	Leitfähigkeit
$m_{\text{naß}}$	Masse des wassergesättigten Prüfkörpers

¹ Abkürzungen und Symbole entsprechen den Fachtermina in der Zement- bzw. Wasserchemie

m_{tauch}	Tauchmasse des Prüfkörpers
m_{tr}	Masse des trockenen Prüfkörpers
NW	Nennweite
pH_{t0}	pH-Wert zu Beginn der Messung
pH_{tb}	pH-Wert berechnet
pH_t	pH-Wert gemessen
PZ	Portlandzement
R	Volumen/Oberflächenverhältnis
r	Rotorradius [cm]
rpm	Rotordrehzahl „rounds per minute“ [min^{-1}]
r_{rein}	Reindichte
r_{roh}	Rohdichte
RZB	relative Zentrifugalbeschleunigung g [$\text{cm}/\text{min}^{-1}$]
S/Z-Wert	Sand/Zement-Wert
SI	Sättigungsindex
TrinkwV	Trinkwasserverordnung
V_{HCl}	Volumen titrierter Salzsäure
V_{TW}	Volumen Testwasser
W/Z-Wert	Wasser/Zement-Wert
ZM	Zementmörtel
ZMA	zementmörtelausgeschleudertes Gußrohr

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Ziele der Arbeit	21
2	Grundlagen der Herstellung und des Einsatzes von ZM- Auskleidungen für den Trinkwassertransport	25
2.1	Chemische und mineralogische Vorgänge beim Brennprozeß des Zementes.....	25
2.2	Herstellung des Zementmörtels	28
2.3	Herstellung der Zementmörtelauskleidung auf der Rohrinnenoberfläche	30
2.4	Chemische und mineralogische Vorgänge beim Erhärtungsprozeß des Zementmörtels	31
2.5	Chemische Vorgänge im Zementmörtel während der Lagerung von zementmörtelausgekleideten Guß- und Stahlrohren	35
2.6	Wirkungsweise des Korrosionsschutzes von Gußrohren durch ZM- Auskleidung.....	36
3	Einsatzgrenzen von ZM-Auskleidungen für den Trinkwassertransport	40
4	Chemische Grundlagen der Konditionierung von ZM- Auskleidungen mit Phosphatsalzen	44
5	Material und Methoden.....	46
5.1	Herstellung der Rohrabschnitte.....	46
5.2	Herstellung der Prüfkörper	46
5.3	Konditionierung der Zementmörteloberflächen von Prüfkörpern und Rohrabschnitten.....	48

5.4	Spülung nach der Konditionierung.....	49
5.5	Eingesetzte Konditionierungsmittel.....	49
5.6	Bestimmung der OH ⁻ -Abgabe	52
5.7	Bestimmung der Struktur von Zementmörtel.....	56
5.7.1	Bestimmung der Permeabilität von Zementmörtel.....	56
5.7.2	Bestimmung der Gesamtporosität ϕ	57
5.7.3	Bestimmung der Rohdichte r_{roh}	58
5.7.4	Bestimmung der Reindichte r_{rein}	58
5.8	Aufschluß des Zements.....	58
5.9	Aufschluß des Zementmörtels	59
5.10	Bestimmung der Ca ²⁺ -Konzentration.....	59
5.11	Bestimmung der Al ³⁺ -Konzentration	59
5.12	Bestimmung der Na ⁺ -Konzentration	59
5.13	Bestimmung der K ⁺ -Konzentration.....	59
5.14	Bestimmung der SiO ₂ -Konzentration.....	60
5.15	Bestimmung des <i>ortho</i> -Phosphats.....	60
5.16	Bestimmung der Leitfähigkeit.....	60
5.17	Durchführung des Phenolphthaleintests.....	60
5.18	Herstellung und Analyse verschiedener Fällungsprodukte	60
5.18.1	Fällungsversuche.....	60
5.18.2	Bestimmung der Löslichkeit der Fällungsprodukte	61
5.18.3	Herstellung von Hydroxylapatit	61
5.19	IR-Spektroskopische Untersuchungen	62
5.20	Röntgendiffraktometrische und EDX/WDX- Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	62
5.21	Pulverdiffraktometrische Untersuchungen.....	63
6	Ergebnisse.....	64
6.1	Versuche zur Herstellung von ZM-Prüfkörpern und deren Vergleich mit ZM-Beschichtungen technischer Rohre	64
6.1.1	Variation des W/Z-Wertes	65
6.1.2	Variation der relativen Zentrifugalbeschleunigung.....	66

6.1.3	Variation der Zentrifugationsbeschleunigung mit der Zeit	68
6.1.4	Vergleich der Zementmörtelanalysen von Prüfkörpern und technischen ZM-Auskleidungen.....	69
6.1.4.1	Analyse der ZM-Auskleidung eines DN 100 Gußrohres	69
6.1.4.2	Analyse von Prüfkörpern.....	70
6.1.5	Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse.....	72
6.2	Einfluß unterschiedlicher Faktoren auf die OH ⁻ -Abgabe von unbehandelten ZM-Oberflächen von Prüfkörpern.....	72
6.2.1	Einfluß des Zementmörtelalters	73
6.2.2	Einfluß des W/Z-Wertes	75
6.2.3	Einfluß des S/Z-Wertes	76
6.2.4	Einfluß der Zentrifugationsbedingungen.....	77
6.2.5	Einfluß des Prüfkörperdurchmessers und des Volumen/Oberflächen- Verhältnisses.....	78
6.2.6	Einfluß der Prüfkörperdicke	78
6.2.7	Einfluß der Reifebedingungen.....	79
6.2.8	Einfluß des Energieeintrages beim Mischen des ZM-Ansatzes.....	80
6.2.9	Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse.....	81
6.3	Vorversuche zur Wechselwirkung der ZM-Oberflächen mit den Testwässern nach Konditionierung mit verschiedenen Oberflächen Konditionierungsreagenzien.....	83
6.3.1	Pufferverhalten von phosphathaltigen Konditionierungslösungen	88
6.3.2	Einfluß der Konditionierungsdauer.....	90
6.3.3	Einfluß des Zementmörtelalters vor der Konditionierung.....	91
6.3.4	Einfluß des W/Z-Wertes	92
6.3.5	Einfluß des S/Z-Wertes	93
6.3.6	Einfluß der Zentrifugationsbedingungen.....	94
6.3.7	Einfluß der Reifebedingungen.....	95
6.3.8	Einfluß des Energieeintrages beim Mischen des ZM-Ansatzes.....	96
6.3.9	Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse.....	97

6.4	Wechselwirkungen der ZM-Oberflächen mit den Testwässern nach mehrstufigen Konditionierungen mit dem Ziel der Hydroxyl- bzw. Fluorapatitschichtherstellung.....	99
6.4.1	Phosphatierung der ZM-Oberflächen mit $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und Nachbehandlung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bzw. H_3PO_4	100
6.4.2	Phosphatierung der ZM-Oberflächen mit $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ kombiniert mit einer NaF- bzw. CaCl_2 -Behandlung.....	102
6.4.3	Phosphatierung der ZM-Oberflächen mit $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und Vorbehandlung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$	105
6.4.4	Phosphatierung von ZM-Oberflächen mit $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und Vor- und Nachbehandlung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$	106
6.4.5	Phosphatierung von ZM-Oberflächen mit $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und einer Vorbehandlung mit diesen Reagenzien bzw. $\text{Ca}(\text{OH})_2$	107
6.4.6	Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse.....	109
6.5	Wechselwirkungen der ZM-Oberflächen mit den Testwässern nach Konditionierungen mit dem Ziel der Carbonatschichtherstellung.....	110
6.5.1	Konditionierung der ZM-Oberflächen mit H_2PO_4^- bzw. HPO_4^{2-} und NaHCO_3	110
6.6	Langzeitkonditionierung von ZM-Oberflächen mit NaHCO_3	112
6.6.1	Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse.....	117
6.7	Untersuchung der Kinetik der Phosphatrücklösung nach Konditionierung der ZM-Oberflächen mit phosphathaltigen Konditionierungsmitteln	117
6.8	Statistische Bewertung und Absicherung des 2-Stufen-Verfahrens $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}/\text{Ca}(\text{OH})_2$	121
6.8.1	Bewertung der OH^- -Abgabe	122
6.8.2	Bewertung der PO_4^{3-} -Rücklösung.....	128
6.9	Aufklärung der chemischen Vorgänge bei der Reduzierung der OH^- -Abgabe von ZM-Oberflächen	129

6.9.1	Fällungsversuche mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und verschiedenen phosphathaltigen Lösungen.....	129
6.9.2	Fällungsgrad der Fällungsreaktionen	131
6.9.3	Zusammensetzung des Fällungsproduktes.....	133
6.9.4	Löslichkeit des Fällungsproduktes	136
6.9.5	Bestimmung der Alkalität in der ZM-Schicht behandelter ZM-Rohre.....	138
6.9.6	Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse.....	140
6.10	Beschreibung der Struktur- und der Phasenänderungen von ZM- Oberflächen nach verschiedenen Konditionierungen mit physikalischen Methoden	140
6.10.1	Bestimmung der Struktur von ZM-Oberflächen.....	141
6.10.1.1	Bestimmung der Permeabilität verschiedener unbehandelte und behandelte Prüfkörper	141
6.10.1.2	Bestimmung der Gesamtporosität verschiedener unbehandelte und behandelte Prüfkörper	144
6.10.1.3	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an behandelten und unbehandelten ZM-Oberflächen.....	146
6.10.2	Untersuchung der Phasenzusammensetzung von unbehandelten und behandelten ZM-Oberflächen	154
6.10.2.1	Infrarotspektroskopische Untersuchungen	154
6.10.2.2	EDX/WDX-Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen.....	167
6.10.2.3	Pulverdiffraktometrische Untersuchungen.....	179
7	Feldversuch zur Untersuchung der pH-Wert-Erhö- hung in einem Talsperrenwasser in einer 2-Stufen- behandelten ZMA-Leitung	187
7.1	Zusammensetzung des Wassers und Betriebsbedingungen der ZMA-Leitung.....	187
7.2	Analysenergebnisse des Talsperrenwassers aus der Versuchsstrecke.....	190
7.3	Beschreibung der Struktur- und Phasenveränderung der 2-Stufen- behandelten ZM-Oberfläche der Versuchsstrecke	194

7.3.1	Ergebnisse der REM-Untersuchungen.....	194
7.3.2	Ergebnisse der pulverdiffraktometrischen Untersuchungen.....	197
7.3.3	Ergebnisse der EDX-REM Untersuchungen	199
7.3.4	Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse.....	204
8	Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick.....	206
9	Literatur	208

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung von Zementrohmaterial (glühverlustfrei).....	25
Tabelle 2: Klinkerphasen des Portlandzement-Klinkers.....	27
Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung eines in der Bundesrepublik hergestellten Hochofenzementes (WESCHE & SCHUBERT, 1993).....	28
Tabelle 4: Art und Ansatzmenge an Zement und Zuschlag des zur Ausschleuderung der Gußrohre verwendeten Zementmörtels	29
Tabelle 5: Größe der im Zementstein vorkommenden Poren.....	34
Tabelle 6: Gegenüberstellung von Eigenschaften bituminöser und ZM-Auskleidungen.....	38
Tabelle 7: Materialien zu Herstellung der Prüfkörper	46
Tabelle 8: Eingesetzte Konditionierungsmittel der Gruppe 1	50
Tabelle 9: Eingesetzte Konditionierungsmittel der Gruppe 2.....	51
Tabelle 10: Volumen/Oberflächenverhältnisse verschiedener Gußrohre und entsprechende Testwasserfüllmengen für die Prüfkörper	55
Tabelle 11: Elementverteilung in Prozent in der Fein- und in der Grobschicht von Gußrohren DN 100	70
Tabelle 12: Elementverteilung in Prozent in der Fein- und in der Grobschicht der Prüfkörper	70
Tabelle 13: Untersuchte Parameter zum Einfluß unbehandelter Prüfkörper auf die OH ⁻ -Abgabe.....	73
Tabelle 14: Gegenüberstellung der Herstellungsbedingungen technischer ZM-Auskleidungen und der optimalen Herstellungsbedingungen der Prüfkörper	83
Tabelle 15: End-pH-Werte und OH ⁻ -Abgabe nach Konditionierung der ZM-Oberflächen von Prüfkörpern mit den Materialien aus Gruppe 1 und 6 h Standzeit mit dem Testwasser.....	84

Tabelle 16: End-pH-Werte und OH ⁻ -Abgabe nach einer Sprüh-Konditionierung der ZM-Oberfläche mit den Materialien aus Gruppe 2 und 6 h Standzeit mit dem Testwasser	85
Tabelle 17: End-pH-Werte und OH ⁻ -Abgabe von Prüfkörpern nach verschiedenen langen Konditionierungszeiten durch Sprühen und Tauchen mit/in einer 2 %igen NaH ₂ PO ₄ · 2 H ₂ O-Lösung	90
Tabelle 18: Anzahl, Nennweite und Alter der eingesetzten Rohrabschnitte zur statistischen Absicherung des 2-Stufen-Verfahrens mit NaH ₂ PO ₄ · 2 H ₂ O/Ca(OH) ₂	121
Tabelle 19: Ergebnisse des Ausreißertests nach DAVIES für die OH ⁻ -Abgabe ...	124
Tabelle 20: Berechnungsgrundlagen des Trinkwassers für das Fallbeispiel 1 ..	125
Tabelle 21: Berechnungsgrundlagen der Trinkwasserleitung für das Fallbeispiel 1	125
Tabelle 22: Geänderte Trinkwasserleitung-Berechnungsgrundlagen für das Fallbeispiel 2	126
Tabelle 23: OH ⁻ -Abgabe der Trinkwasserleitung aus dem Fallbeispiel 2 unter Berücksichtigung der prozentualen Verteilung der OH ⁻ -Abgaben aus Bild 37	127
Tabelle 24: Fällungsversuch mit NaH ₂ PO ₄ · 2 H ₂ O	131
Tabelle 25: Fällungsversuch mit Na ₂ HPO ₄ · 12 H ₂ O	132
Tabelle 26: Fällungsversuch mit Na ₃ PO ₄ · 2 H ₂ O	132
Tabelle 27: pH-Werte einer primären, sekundären und tertiären Natriumphosphatlösung.....	133
Tabelle 28: Molare Calcium/Phosphat-Verhältnisse möglicher Fällungsprodukte im System CaO-P ₂ O ₅ -H ₂ O (CORBRIDGE, 1995) .	134
Tabelle 29: Molare Calcium/Phosphat-Verhältnisse der Fällungsprodukte	135
Tabelle 30: Literaturwerte der Löslichkeiten einiger ausgewählter Verbindungen	136
Tabelle 31: Ca ²⁺ - und PO ₄ ³⁻ -Bestimmung im Überstand vom Fällungsprodukt aus NaH ₂ PO ₄ · 2 H ₂ O + Ca(OH) ₂ und von Calciumcarbonat	137

Tabelle 32: Typische Wellenzahlen verschiedener Bestandteile unbehandelter und behandelter ZM-Proben	155
Tabelle 33: Liste der Zementmörtelproben für IR-Untersuchungen	163
Tabelle 34: d-Werte verschiedener Zementsteinphasen, Fällungsprodukte und Konditionierungsmittel umgerechnet in Ångström.....	180
Tabelle 35: Ergebnisse einer Jahresauswertung der Analysen des Talsperrenwassers von 1996	188
Tabelle 36: Versuche zur Phosphatierung von ZM-Oberflächen und einer Nachbehandlung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder H_3PO_4	213
Tabelle 37: Versuche zur Phosphatierung von ZM-Oberflächen kombiniert mit einer NaF- bzw. CaCl_2 -Behandlung.....	214
Tabelle 38: Versuche zur Phosphatierung von ZM-Oberflächen mit einer $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Vorbehandlung	215
Tabelle 39: Versuche zur Phosphatierung von ZM-Oberflächen mit einer $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Vor- und Nachbehandlung	216
Tabelle 40: Versuche zur Phosphatierung von ZM-Oberflächen mit verschiedenen Phosphatierungsmitteln sowie Vor- und Nachbehandlung mit diesen Reagenzien bzw. $\text{Ca}(\text{OH})_2$	217
Tabelle 41: Versuche zur Konditionierung der ZM-Oberflächen mit phosphat-/carbonathaltigen Lösungen	218
Tabelle 42: Analysenergebnisse des Talsperrenwassers am Zulauf und am Ablauf der Versuchsstrecke.....	219

Bildverzeichnis

Bild 1: Schematische Darstellung des zeitlichen Hydratationsverlaufs und der Gefügestruktur; a) Porenraum; b) CSH langfaserig; c) CSH kurzfaserig; d) $\text{Ca}(\text{OH})_2$; e) Fe_2O_3 -haltiges Calciumaluminathydrat; f) Monosulfat g) Ettringit (LOCHER & KROPP, 1986).....	32
Bild 2: Phosphatspezieskonzentrationen als Funktion des pH-Wertes.....	44
Bild 3: Schematische Herstellung der Prüfkörper.....	47
Bild 4: Versuchsapparatur zur Bestimmung der Permeabilität des Zementmörtels	56
Bild 5: Anteil der jeweiligen Schicht an der Gesamtschichtdicke bei verschiedenen W/Z-Werten ω und unterschiedlichen Prüfkörperdurchmessern	65
Bild 6: Anteil der unterschiedlichen Schichten an der Gesamtschichtdicke bei verschiedenen g-Werten und unterschiedlichen Prüfkörperdurchmessern	67
Bild 7: Anteil der jeweiligen Schichtung an der Gesamtschichtdicke bei verschiedenen Zentrifugationsrampen und unterschiedlichen Prüfkörperdurchmessern	69
Bild 8: Gegenüberstellung der Elementverteilung in der Feinschicht von ZMA DN 100 und Prüfkörpern.....	71
Bild 9: Gegenüberstellung der Elementverteilungen in der Grobschicht von ZMA DN 100 und Prüfkörpern.....	71
Bild 10: OH^- -Abgabe unbehandelter Prüfkörper in Abhängigkeit vom Alter BM...	74
Bild 11: OH^- -Abgabe unbehandelter Prüfkörper in Abhängigkeit vom W/Z-Wert des Frischmörtels.....	75
Bild 12: OH^- -Abgabe unbehandelter Prüfkörper in Abhängigkeit vom S/Z-Wert..	76
Bild 13: OH^- -Abgabe unbehandelter Prüfkörper in Abhängigkeit vom g-Wert beim Schleudern	77

Bild 14: OH ⁻ -Abgabe unbehandelter Prüfkörper in Abhängigkeit vom Prüfkörperdurchmesser	78
Bild 15: OH ⁻ -Abgabe unbehandelter Prüfkörper in Abhängigkeit von der Gesamtschichtdicke.....	79
Bild 16: OH ⁻ -Abgabe unbehandelter Prüfkörper in Abhängigkeit von den Reifebedingungen.....	80
Bild 17: OH ⁻ -Abgabe unbehandelter Prüfkörper in Abhängigkeit vom Energieeintrag beim Mischen.....	81
Bild 18: pH-Wert-Anstieg in Testwässern bei konstanter OH ⁻ -Zugabe und steigender PO ₄ ³⁻ -Konzentration	89
Bild 19: Flächenbezogene OH ⁻ -Abgabe der ZM-Oberflächen in Abhängigkeit vom Alter des Zementmörtels vor einer Sprühapplikation mit einer NaH ₂ PO ₄ · 2 H ₂ O-Lösung.....	91
Bild 20: Flächenbezogene OH ⁻ -Abgabe der mit NaH ₂ PO ₄ · 2 H ₂ O behandelten ZM-Oberflächen in Abhängigkeit vom W/Z-Wert.....	93
Bild 21: Flächenbezogene OH ⁻ -Abgabe der NaH ₂ PO ₄ · 2 H ₂ O behandelten Prüfkörper in Abhängigkeit vom S/Z-Wert.....	94
Bild 22: Flächenbezogene OH ⁻ -Abgabe der NaH ₂ PO ₄ · 2 H ₂ O behandelten Prüfkörper in Abhängigkeit vom g-Wert.....	94
Bild 23: Flächenbezogene OH ⁻ -Abgabe der NaH ₂ PO ₄ · 2 H ₂ O behandelten Prüfkörper in Abhängigkeit von den Reifebedingungen vor der Konditionierung	95
Bild 24: Flächenbezogene OH ⁻ -Abgabe der NaH ₂ PO ₄ · 2 H ₂ O behandelten Prüfkörper in Abhängigkeit vom Energieeintrag.....	96
Bild 25: OH ⁻ -Abgabe der ZM-Oberflächen und PO ₄ ³⁻ -Gehalte der Testwässer nach einer Phosphatierung mit NaH ₂ PO ₄ · 2 H ₂ O und einer Nachbehandlung mit Ca(OH) ₂ oder H ₃ PO ₄	101
Bild 26: OH ⁻ -Abgabe der ZM-Oberflächen und PO ₄ ³⁻ -Gehalte der Testwässer nach einer Phosphatierung mit einer NaH ₂ PO ₄ · 2 H ₂ O/ NaF- bzw. NaH ₂ PO ₄ · 2 H ₂ O/CaCl ₂ -Lösung sowie nach 2-Stufen-Konditionierungen mit diesen Reagenzien.....	103

Bild 27: OH ⁻ -Abgabe der ZM-Oberflächen und PO ₄ ³⁻ -Gehalte der Testwässer nach einer Vorbehandlung mit Ca(OH) ₂ und einer anschließenden Phosphatierung mit NaH ₂ PO ₄ · 2 H ₂ O	105
Bild 28: OH ⁻ -Abgabe der ZM-Oberflächen und PO ₄ ³⁻ -Gehalte der Testwässer nach einer Phosphatierung mit NaH ₂ PO ₄ · 2 H ₂ O und einer Vor- und Nachbehandlung mit Ca(OH) ₂	107
Bild 29: OH ⁻ -Abgabe der ZM-Oberflächen und PO ₄ ³⁻ -Gehalte der Testwässer nach einer Vorbehandlung mit Na ₂ HPO ₄ · 12 H ₂ O bzw. Ca(OH) ₂ und einer anschließenden Phosphatierung mit NaH ₂ PO ₄ · 2 H ₂ O bzw. Na ₂ HPO ₄ · 12 H ₂ O	108
Bild 30: OH ⁻ -Abgabe der ZM-Oberflächen und PO ₄ ³⁻ -Gehalte der Testwässer nach Konditionierungen mit phosphat-/carbonathaltigen Lösungen	111
Bild 31: OH ⁻ -Abgabe von Prüfkörpern nach 6 Stunden Stagnation und nach einer Konditionierung mit einer NaHCO ₃ -Lösung über 1 bis 28 Tage ...	113
Bild 32: Gesamtkohlensäure- und Calciumkonzentration der Konditionierungslösung in Abhängigkeit von der Kontaktzeit mit den Prüfkörpern.....	114
Bild 33: OH ⁻ -Abgabe von Prüfkörpern nach mehreren Konditionierungszyklen mit einer jeweils frisch angesetzten NaHCO ₃ -Lösung	115
Bild 34: Gesamtkohlensäure- und Calciumkonzentrationen der jeweiligen Konditionierungslösungen	116
Bild 35: Verschiedene Verläufe der PO ₄ ³⁻ -Konzentrationen im Testwasser mit steigender Stagnationszeit	118
Bild 36: Gegenüberstellung der PO ₄ ³⁻ -Konzentrationen und der OH ⁻ -Abgabe mit der Spülzeit nach einer 2-Stufen-Konditionierung mit Ca(OH) ₂ /NaH ₂ PO ₄ · 2 H ₂ O	119
Bild 37: Verteilung der OH ⁻ -Abgabe bei der statistischen Absicherung des 2-Stufen-Verfahrens NaH ₂ PO ₄ · 2 H ₂ O/Ca(OH) ₂	122
Bild 38: Darstellung der statistischen Kenngröße r _i für die jeweilige OH ⁻ -Abgabe.....	124

Bild 39: Verteilung der PO_4^{3-} -Konzentrationen im Testwasser bei der statistischen Bewertung des 2-Stufen-Verfahrens mit $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}/\text{Ca}(\text{OH})_2$	128
Bild 40: Löslichkeiten von verschiedenen Calciumphosphaten in Abhängigkeit vom pH-Wert (WILLMANN, 1996).....	130
Bild 41: Phenolphthaleintest an der Bruchstelle eines mit der 2-Stufen-Konditionierung behandelten ZM-Rohres DN 200.....	139
Bild 42: Verlauf des Eindringvolumens einer Testflüssigkeit in die Prüfkörperoberfläche in Abhängigkeit von der Zeit.....	142
Bild 43: Vergleich der Eindringkoeffizienten ε unbehandelter und behandelter Prüfkörperoberflächen.....	143
Bild 44: Bestimmung der Gesamtporosität, der Roh- und Reindichte unbehandelter Prüfkörper verschiedenen Alters.....	144
Bild 45: Gegenüberstellung der Ergebnisse der Gesamtporositäts- und der Permeabilitätsbestimmungen unbehandelter und behandelter Prüfkörper.....	145
Bild 46: REM-Aufnahme der Oberfläche einer 5 Tage alten, unbehandelten ZM-Oberfläche (Vergrößerung = 320fach).....	147
Bild 47: REM-Aufnahme der Oberfläche einer 5 Tage alten, unbehandelten ZM-Oberfläche (Vergrößerung = 2500fach).....	147
Bild 48: REM-Aufnahme der Oberfläche einer 5 Tage alten, behandelten ZM-Oberfläche (Vergrößerung = 2500fach).....	148
Bild 49: REM-Aufnahme der Oberfläche einer 8 Tage alten, unbehandelten ZM-Oberfläche (Vergrößerung = 2500fach).....	149
Bild 50: EDX-REM-Aufnahme eines Calcit-Korns aus Bild 49.....	149
Bild 51: REM-Aufnahme der Oberfläche einer 182 Tage alten, unbehandelten ZM-Oberfläche (Vergrößerung = 2500fach).....	150
Bild 52: REM-Aufnahme der Oberfläche einer 75 Tage alten, unbehandelten ZM-Oberfläche (Vergrößerung = 2500fach); Lagerung in trockener Umgebungsluft.....	151

Bild 53: REM-Aufnahme der Oberfläche einer 8 Tage alten, mit $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ behandelten ZM-Oberfläche (Vergrößerung = 2500fach).....	152
Bild 54: REM-Aufnahme der Oberfläche einer mit $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ behandelten ZM-Oberfläche mit einer hohen Phosphatkonzentration im Testwasser (Vergrößerung = 2500fach).....	153
Bild 55: Infrarotspektroskopische Aufnahme eines Zementsteins (BIER, 1988) .	156
Bild 56: IR-Spektrum von $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	157
Bild 57: IR-Spektrum von $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	157
Bild 58: IR-Spektrum von $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	158
Bild 59: IR-Spektrum von $\text{Ca}(\text{OH})_2$	159
Bild 60: IR-Spektrum von frisch gefälltem $\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y$	160
Bild 61: IR-Spektrum der Feinschicht einer unbehandelten ZM-Oberfläche.....	161
Bild 62: Gegenüberstellung der Spektren einer unbehandelten und einer $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ behandelten Zementmörtelprobe	164
Bild 63: Gegenüberstellung dreier IR-Spektren von unterschiedlich konditionierten Zementmörtelproben	165
Bild 64: Gegenüberstellung dreier Spektren von konditionierten Zementmörtelproben mit unterschiedlichem pH-Wert-Anstieg im Testwasser	166
Bild 65: REM-Aufnahme des Querschnittes durch eine ZM-Schicht eines ZMA DN 100 (Vergrößerung = 200)	167
Bild 66: REM-Aufnahme des Querschnittes durch eine Zementmörtelschicht mit Rissen längs durch die Feinschicht eines ZMA DN 100.....	168
Bild 67: REM-Aufnahme von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eingelagert in einem Riß in der Feinschicht eines unbehandelten Gußrohres DN 100.....	169
Bild 68: EDX-Aufnahme der Calcium- (rot), Silicium- (grün) und Calciumsilicat-Verteilung (gelb) in der Grobschicht eines konditionierten ZMA DN 100	170

Bild 69: EDX-Aufnahme der Phosphat-Verteilung (rot) in der Grobschicht (rechter Bildausschnitt Bild 68) eines mit $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ konditionierten ZMA DN 100	171
Bild 70: EDX-Aufnahme der Calcium- (rot), Phosphor- (grün), Silicium- (hellgrau) und Calciumphosphat-Verteilung (gelb) über alle drei Schichten eines konditionierten ZMA DN 100; von links nach rechts → Schlempe-, Fein- und Grobschicht.....	172
Bild 71: Lichtmikroskopische Aufnahme von Tricalciumphosphat auf der Oberfläche eines konditionierten ZMA DN 100 (1000fache Vergrößerung).....	173
Bild 72: EDX-REM-Aufnahme der Schlempe-schicht eines unbehandelten ZM-Rohres DN 100	174
Bild 73: EDX-REM-Aufnahme der Feinschicht eines unbehandelten ZM-Rohres DN 100	174
Bild 74: Quantitative Verteilung der Elemente in den jeweiligen Schichten eines unbehandelten ZM-Rohres DN 150.....	175
Bild 75: EDX-REM-Aufnahme der Schlempe-schicht eines mit $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ behandelten ZM-Rohres DN 100	176
Bild 76: EDX-REM-Aufnahme der Feinschicht eines mit $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ behandelten ZMA DN 100.....	177
Bild 77: EDX-REM-Aufnahme der Grobschicht eines mit $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ behandelten ZM-Rohres DN 100.....	178
Bild 78: Quantitative Verteilung der Elemente in den jeweiligen Schichten eines behandelten ZM-Rohres DN 150	178
Bild 79: Pulverdiffraktogramm einer Probe aus einer unbehandelten ZM-Oberfläche (Feinschicht)	181
Bild 80: Pulverdiffraktogramm eines Hydroxylapatits hergestellt nach den Versuchsvorschriften von Hayek (1955).....	182
Bild 81: Pulverdiffraktogramm eines behandelten Zementmörtels mit einer hohen PO_4^{3-} -Konzentration im Testwasser	183

Bild 82: Pulverdiffraktogramm eines 2-Stufen-behandelten Zementmörtels mit einer niedrigen PO_4^{3-} -Konzentration im Testwasser	184
Bild 83: Differenzspektrum zweier behandelter Zementmörtel mit einer niedrigen und einer hohen PO_4^{3-} -Konzentration im Testwasser	185
Bild 84: Diffraktogramm einer Zementmörtelprobe nach einer 2-Stufen-Konditionierung mit $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}(\text{OH})_2$	186
Bild 85: Entwicklung der pH-Werte am Zu- und Ablauf der Versuchsstrecke.....	191
Bild 86: OH^- -Abgabe der Versuchsstrecke im Vergleich mit bisherigen Behandlungsmethoden.....	192
Bild 87: Phosphat-Gehalte und Trübung im Zu- und Ablauf der Versuchsstrecke.....	193
Bild 88: REM-Aufnahme der ZM-Oberfläche aus der Versuchsstrecke vor Inbetriebnahme (Vergrößerung = 400)	195
Bild 89: REM-Aufnahme der ZM-Oberfläche aus der Versuchsstrecke vor Inbetriebnahme (Vergrößerung = 1000)	195
Bild 90: REM-Aufnahme quer zu einer Bruchstelle der ZM-Oberfläche aus der Versuchsstrecke vor Inbetriebnahme (Vergrößerung = 200)	196
Bild 91: Diffraktogramm einer Pulverprobe aus der ZM-Oberfläche der Versuchsstrecke vor der Inbetriebnahme (Referenzprobe 1)	197
Bild 92: Diffraktogramm einer Pulverprobe aus der ZM-Oberfläche der Versuchsstrecke nach 3,5 Monate Betrieb.....	198
Bild 93: Diffraktogramm einer Pulverprobe aus der ZM-Oberfläche des wannenbehandelten Referenzprobe 2	199
Bild 94: EDX-REM Aufnahme mit einem Phosphor-Line-Scan über einen Schliff der wannenbehandelten ZM-Oberfläche (Referenzprobe 2)	200
Bild 95: EDX-REM Aufnahme mit einem Phosphor-Line-Scan über einen Schliff der ZM-Oberfläche der Versuchsleitung vor der Inbetriebnahme (Referenzprobe 1).....	201
Bild 96: Quantitative Verteilung der Elemente in den ZM-Schichten der Versuchsleitung vor der Inbetriebnahme (Referenzprobe 1)	202

Bild 97: EDX-REM Aufnahme mit einem Phosphor-Line-Scan über einen Schliff der ZM-Oberfläche der Versuchsleitung nach einer Betriebszeit von 3,5 Monaten	203
Bild 98: Quantitative Verteilung der Elemente in den ZM-Schichten der Versuchsleitung nach einer Betriebszeit von 3,5 Monaten.....	204

*„Die wichtigsten Dinge werden durch Röhren gethan;
erstlich die Zeugungsglieder, die Schreibfeder,
das Wasserrohr und unser Schießgewehr.*

(„Zur soziologischen Psychologie der Löcher“
Kurt Tucholsky, dt. Schriftsteller 1890-1935)

1 Einleitung und Ziele der Arbeit

Trinkwasser ist unser wertvollstes Lebensmittel. Sein Schutz und der Erhalt seiner Qualität genießt höchste Priorität. Besondere Aufmerksamkeit gilt dabei nicht nur der Aufbereitung von Rohwasser zu Trinkwasser, sondern auch dem Transport des Trinkwassers vom Wasserwerk zum Verbraucher. Gegen Mitte des vorigen Jahrhunderts gewannen die Wasserverteilungsnetze durch die beginnende Industrialisierung zunehmend an Bedeutung. Die Rohrnetze bestanden im wesentlichen aus Guß- und Stahlrohren (HOLTSCULTE, 1984). Sehr schnell zeigte sich, daß die korrosive Beanspruchung der Rohrinneoberfläche durch das Medium Wasser von besonders großer Bedeutung für die Lebensdauer der Wasserverteilungsnetze ist. Die ersten Erfahrungen mit Korrosionsschutzschichten auf Basis von hydraulischem Zement für Trinkwasserrohrleitungen, sammelte die französische Akademie der Wissenschaften bereits 1836 (SPELLER, 1951).

In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurden in den USA in größerem Umfang schmiedeeiserne Rohre mit einer Zementmörtelauskleidung - im folgenden kurz mit ZM-Auskleidung bezeichnet - versehen, die zum Transport von aggressivem Trinkwasser bestimmt waren. Die ersten Rohre wurden dann 1922 in den USA verlegt (MILLER, 1965). Obwohl die damit gemachten Erfahrungen gut waren, wurde der eigentliche Durchbruch erst mit der Verwendung neuerer Zementarten und der Weiterentwicklung der Applikationstechnik des Zementmörtels auf die Rohrinneoberfläche erreicht. Während man früher als Auskleidungsmaterial überwiegend Naturzement verwendete, der in einigen Fällen auch schon mit Sand vermischt wurde (KLAS & HEIM, 1964), verwendete man nun zur Herstellung der Auskleidung eine Mischung aus Sand und - je nach Anforderung - Portlandzement,

DIN 2880, 1999). Als Folge dieser Entwicklung gewannen Rohre mit ZM-Auskleidung schnell eine weite Verbreitung. Für Gußrohre wird diese Schutzschicht etwa seit den 40er Jahren eingesetzt, während die ersten Stahlrohre mit ZM-Auskleidung Ende der 50er Jahre hergestellt wurden (FERTNER, 1964).

Nach der Wiedervereinigung der beiden deutschen Staaten im Jahre 1989 standen die Hersteller von Guß- und Stahlrohren mit ZM-Auskleidung vor einem unerwarteten Problem: Der Anteil der aus Talsperrenwasser gewonnenen Trinkwässer im südlichen Teil der neuen Bundesländer ist relativ groß. Da diese Trinkwässer jedoch nicht - im Gegensatz zur alten Bundesrepublik - systematisch aufgehärtet wurden, konnten Rohre mit ZM-Auskleidung nicht problemlos eingesetzt werden, da nach ihrer Inbetriebnahme ein Anstieg des pH-Wertes des Trinkwassers über den in der Trinkwasserverordnung festgesetzten Grenzwert von 9,5 zu erwarten war. Da der Bau neuer Transportleitungen für diese kaum gepufferten Trinkwässer dringend geboten, eine zentrale Aufhärtung jedoch planungs- und bautechnisch nicht in der verfügbaren Zeit realisierbar war, mußte eine Methode zur Behandlung der ZM-Auskleidung der Rohre gefunden werden, die nach ihrer Inbetriebnahme einen Anstieg des pH-Wertes auf den Wert über 9,5 zuverlässig verhinderte. Zudem mußten dabei die vom Gesetzgeber gestellten Anforderungen an die Eigenschaften von Bedarfsgegenständen (in diesem Fall ZM-Rohre), die im direkten Kontakt mit Lebensmitteln (Trinkwasser) stehen, beachtet werden. So fordert § 31 des *Gesetzes über den Verkehr mit Lebensmitteln, Tabakerzeugnissen, kosmetischen Mitteln und sonstigen Bedarfsgegenständen* - kurz LMBG - (BGBl, 1974), daß Bedarfsgegenstände ausschließlich so verwendet werden dürfen, daß von ihnen nur solche Mengen an Stoffen auf das Lebensmittel übergehen, die erstens gesundheitlich, geruchlich und geschmacklich unbedenklich und zweitens nach dem Stand der Technik unvermeidbar sind.

Derzeit können zur Vermeidung der pH-Grenzwert-Überschreitung verschiedene Maßnahmen ergriffen werden. Dazu zählt das Einfahren der bereits verlegten Rohrleitung mit hartem Wasser, das Dosieren von z.B. Natriumhydrogencarbonat in das zu transportierende Wasser oder das Begasen der nicht mit Wasser gefüllten Rohrleitung mit CO₂ unter Druck. Alle diese Möglichkeiten sind vor-Ort Maßnahmen und zielen auf eine Beschleunigung des natürlichen Carbonatisierungsprozesses der ZM-Auskleidung hin. Denkbar ist jedoch auch eine Behandlung der ZM-Auskleidung im Werk. Dabei könnte sowohl eine Schutzschicht auf Carbonat Basis als auch eine

Schutzschicht auf Basis anderer schwerlöslicher Salze - unter Beachtung des § 31 des LMBG (BGBl, 1974) - auf der ZM-Auskleidung hergestellt werden.

Versuche zur Phosphatierung einer ZM-Oberfläche wurden von EICK (1960) und TESSENDORF & HÜNERBERG (1972) durchgeführt. Hierbei wurde mittels Phosphatierung eine Korrosionsschutzschicht bei Asbestzementrohren erzielt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem die ZM-Auskleidung bereits im Werk so vorbehandelt werden kann, daß auch niedrig gepufferte Trinkwässer transportiert werden können, ohne daß darin der pH-Wert von 9,5 überschritten wird. Dieses Verfahren sollte dabei für die praktische Anwendung so weit abgesichert werden, daß eine genaue Beschreibung des Einsatzbereiches der so behandelten Rohre in bezug auf die Trinkwasser- und Zementmörtelbeschaffenheit möglich ist.

Schwerpunkte dieser Arbeit waren in diesem Zusammenhang folgende:

- Reproduzierbare Herstellung von ZM-Prüfkörpern, die in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften den ZM-Auskleidungen der Praxis entsprechen
- Beschreibung der chemischen und physikalischen Vorgänge im Zementmörtel bei Kontakt mit weichen Wässern
- Untersuchung des Einflusses der Herstellungsbedingungen auf die OH⁻-Abgabe der ZM-Prüfkörper bei Kontakt mit weichem Wasser
- Untersuchung der Wechselwirkungen der ZM-Prüfkörper mit weichen Wässern nach Behandlung der ZM-Oberfläche mit handelsüblichen Oberflächenbehandlungsmitteln
- Herstellung einer Schutzschicht auf der ZM-Oberfläche auf Carbonat-Basis
- Herstellung einer Schutzschicht auf der ZM-Oberfläche auf Silicat-Basis
- Herstellung einer Schutzschicht auf der ZM-Oberfläche auf Phosphat-Basis
- Gezielte Herstellung einer Hydroxylapatit-Schutzschicht auf der ZM-Oberfläche
- Untersuchung und Beschreibung der chemischen und physikalischen Veränderungen in der ZM-Schicht nach der Herstellung einer Hydroxylapatit-

- Statistische Absicherung des entwickelten Verfahrens zur Konditionierung von ZM-Oberflächen
- Überprüfung der praktischen Anwendbarkeit des entwickelten Verfahrens zur Konditionierung von ZM-Oberflächen in einem Feldversuch