

1 Feldversuch zur Untersuchung der pH-Wert-Erhöhung in einem Talsperrenwasser in einer 2-Stufen-behandelten ZMA-Leitung

Um das Verfahren der 2-Stufen-Behandlung mit $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ unter großtechnischen Bedingungen zu testen, wurde eine Versuchsstrecke in einem Wasserwerk im sächsischen Raum aufgebaut. Dabei handelte es sich um eine insgesamt 24 m lange ZMA-Leitung mit der Nennweite DN 200. Die Gußrohre wurden 2 Wochen nach der Auskleidung mit Zementmörtel im Werk zu einer Leitung zusammengebaut und anschließend für 24 h mit einer 2 %-igen $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung gefüllt. Nach dem Entleeren wurde die Leitung für 24 h mit einer $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung [$c(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0,85 \text{ g/l}$] gefüllt. Zum Schluß wurde die Leitung dreimal mit einem Trinkwasser gespült, auseinander gebaut und zum Wasserwerk transportiert. Dort wurde die Leitung wieder zusammengesetzt, mit einem Zulauf vom Wasserwerksausgang und einem Ablauf in die Kanalisation versehen und nach einer zweiten Spülphase (mit insgesamt $2,87 \text{ m}^3$, bei einem Durchsatz von $1,02 \text{ m}^3/\text{h}$) der Betrieb mit dem Talsperrenwasser aufgenommen.

1.1 Zusammensetzung des Wassers und Betriebsbedingungen der ZMA-Leitung

Die in der Praxis zu beobachtende pH-Wert-Erhöhung in Wässern nach der Inbetriebnahme frischer ZMA-Leitungen steht, wie schon in der Einleitung beschrieben, immer in einem engen Zusammenhang mit der Beschaffenheit des Wassers. In Tabelle 35 sind die Ergebnisse einer Auswertung der Analysen des Talsperrenwassers im Jahre 1996 angegeben.

Tabelle 35: Ergebnisse einer Jahresauswertung der Analysen des Talsperrenwassers von 1996

Parameter	Einheit	Minimum	Maximum	Mittelwert	Grenzwerte
Temperatur	°C	2,7	11,1	6,2	-
Trübung	FNU	0,09	0,91	0,22	-
Leitfähigkeit	µS/cm	249	300	276	-
pH-Wert		7,1	9,3	8,7	> 7,8 ¹
Calcium	mg/l	24,2	28,3	26,3	> 1*
Magnesium	mg/l	6,6	8,2	7,4	-
Gesamtphosphat	mg/l	<0,01	0,01	<0,01	-
Gesamthärte	°dH	4,9	5,9	5,4	-
Säurekapazität	mmol/l	0,10	0,62	0,50	-
Basekapazität	mmol/l	0,00	0,02	0,00	-
Gesamtkohlensäure	mmol/l	0,06	0,60	0,46	> 0,25*
Calcitlösekapazität	mg/l	3,4	-6,6	-0,1	-
Sättigungsindex		-2,67	0,65	0,03	> -1,0 ²

Vergleicht man die Einsatzgrenzen von ZM-Auskleidungen (Kapitel 1) mit den Analyseergebnissen bzw. den daraus berechneten Werten in Tabelle 35, erkennt man, daß es bei einem Transport dieses Wassers durch unbehandelte ZMA zu pH-Wert-Erhöhungen über den Grenzwert der TrinkwV kommen wird. Der Mittelwert der Gehalte an Gesamtkohlensäure liegt mit 0,46 mmol/l unterhalb des im DVGW-Arbeitsblatt W 346 (1995) angegebenen Grenzwertes

¹ nach DIN 2880

² verschiedene Veröffentlichungen (u.a. HOLTSCULTE, 1974; BICZÖK, 1974)

von 0,50 mmol/l. Zum Teil unterschreitet der Gehalt an Gesamtkohlensäure sogar den in der TrinkwV angegebenen Grenzwert von 0,25 mmol/l, welches dann zu einer Absandung der ZM-Oberfläche in dem Gußrohr führt. Dies zeigt sich auch bei der Betrachtung der in Tabelle 35 aufgeführten berechneten Werte Calcitlösekapazität und Sättigungsindex. Zu beachten ist bei der Berechnung dieser Werte allerdings, daß es sich bei den Berechnungsgrundlagen nicht um Analysen jeweils eines Wassers handelt, sondern um die Maximum-, Minimum- und Mittelwerte einer Jahresauswertung. Das bedeutet, daß die Analysenergebnisse und die berechneten Werte keine konkrete Situation zu einem bestimmten Zeitpunkt darstellen, sondern nur als richtungsweisend für das ganze Jahr betrachtet werden können. Im Fall der in Bezug auf die Wechselwirkung mit der ZM-Oberfläche „günstigen“ Wasserzusammensetzung (Spalte „Maximum“ in Tabelle 35) ist das Wasser mit einer Calcitlösekapazität von -6,6 mg/l stark kalkabscheidend. Das heißt, daß hierbei nicht mit einem Anlösen der ZM-Oberfläche bzw. einer pH-Wert-Erhöhung zu rechnen ist. Im Fall der gemittelten Zusammensetzung befindet sich das Wasser rechnerisch im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht. Kritisch wird es bei der „ungünstigen“ Wasserzusammensetzung (Spalte „Minimum“ in Tabelle 35). Das Wasser ist mit einer Calcitlösekapazität von +3,4 mg/l calcitlösend. Ebenso unterschreitet der SI den in der Literatur angegebenen Grenzwert von -1,0.

Es ist aber nicht nur die Wasserzusammensetzung, die einen Einfluß auf die Entwicklung des pH-Wertes nach der Inbetriebnahme einer ZMA-Leitung hat. Eine große Bedeutung haben auch die Betriebsbedingungen der ZMA-Leitung. Die hier beschriebene Versuchsstrecke diente gleichzeitig auch als Vorversuch für eine ZMA-Leitung, die in Kürze verlegt und mit dem oben beschriebenen Talsperrenwasser in Betrieb genommen werden sollte. Das besondere an dieser ZMA-Leitung ist, daß in den ersten Monaten des Betriebes nur mit einer geringen Wasserentnahme zu rechnen ist. Das bedeutet, daß die Leitung mit einem sehr geringen Durchfluß - zum Teil mit mehrstündiger Stagnation - betrieben wird.

Alle oben genannten Bedingungen (Wasserzusammensetzung, Betriebsbedingungen der Leitung) lassen eine deutliche Überschreitung des pH-Grenzwertes bei der Inbetriebnahme einer unbehandelten ZMA-Leitung erwarten.

Um die Betriebsbedingungen der geplanten ZMA-Leitung in diesem Vorversuch zu simulieren, wurde die Versuchsstrecke mit einer Durchflußrate von 0,08 m³/h, unterbrochen jeweils von Stagnationszeiten zwischen 12 und 48 Stunden, über einen Zeitraum von knapp 4 Monaten betrieben.

1.2 Analyseergebnisse des Talsperrenwassers aus der Versuchsstrecke

Um die Veränderungen in der Zusammensetzung des Talsperrenwassers nach der Passage der 2-Stufen-vorbehandelte ZMA-Leitung zu beobachten, wurden zu verschiedenen Zeitpunkten Proben des Wassers am Zulauf und am Ablauf der Leitung genommen und analysiert. Die zeitliche Differenz zwischen der Probenahme am Zulauf und am Ablauf der Versuchsstrecke wurde an die Durchflußgeschwindigkeit des Wassers angepaßt, so daß man diese beiden Analysen direkt vergleichen kann. Dasselbe gilt auch für die Stagnationsphasen. Wurde eine Stagnation von 48 h angesetzt, betrug die zeitliche Differenz zwischen der Probenahme am Zulauf und am Ablauf der Leitung 48 h, zuzüglich der Zeit, die das Wasser mit der gegebenen Durchflußrate für die Passage der Leitung brauchte.

In Tabelle 42 im Anhang sind die Analyseergebnisse des Talsperrenwassers am Zulauf und am Ablauf der Versuchsstrecke aufgelistet. In Bild 85 sind die pH-Werte am Zu- und Ablauf der Versuchsstrecke graphisch dargestellt.

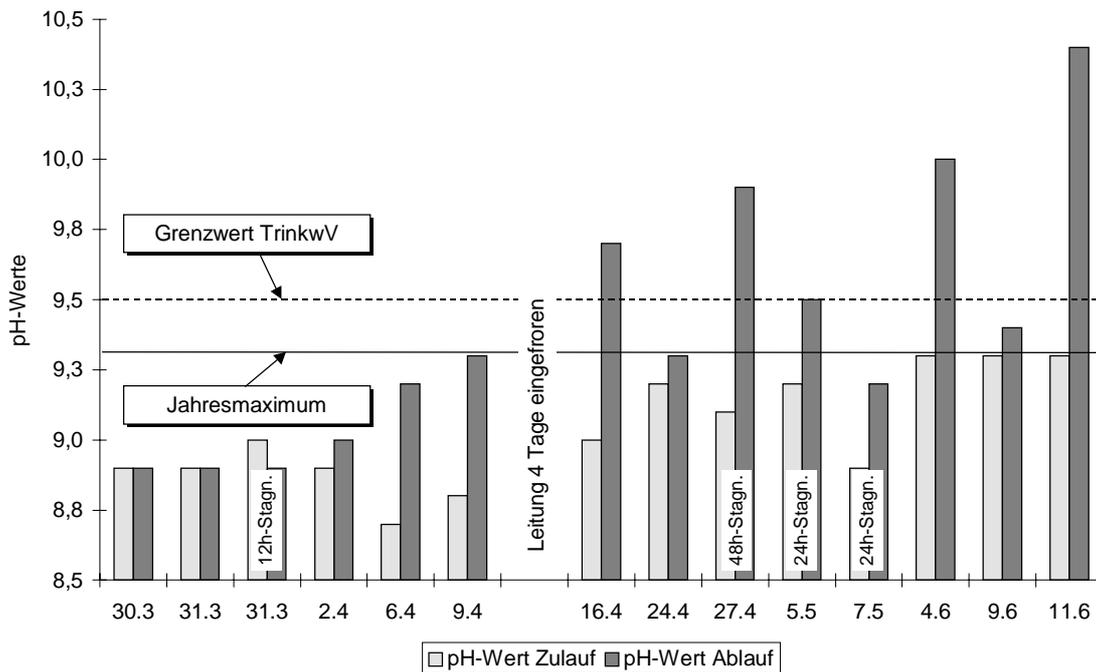


Bild 85: Entwicklung der pH-Werte am Zu- und Ablauf der Versuchsstrecke

Die pH-Werte am Ablauf der Versuchsstrecke zeigten innerhalb der ersten 10 Tage einen leichten Anstieg. Nachdem das Wasser in der Leitung für 4 Tage gefroren war, kam es zu den ersten deutlichen pH-Grenzwert-Überschreitungen. Das bedeutet, daß ab diesem Zeitpunkt die 2-Stufen-Behandlung keine ausreichende Wirkung mehr zeigte.

Da sich die pH-Werte am Zulauf der Versuchsleitung ebenfalls erhöht hatten, ist in Bild 86 zur besseren Vergleichbarkeit der tatsächlich abgegebenen OH^- -Ionen die Darstellung der OH^- -Abgabe gewählt worden. Zusätzlich ist die OH^- -Abgabe der bisher in der Praxis verwendeten Behandlungsmethoden mit dargestellt. Dabei ist die Wasserzusammensetzung in der Versuchsstrecke bei der Berechnung der OH^- -Abgabe berücksichtigt worden.

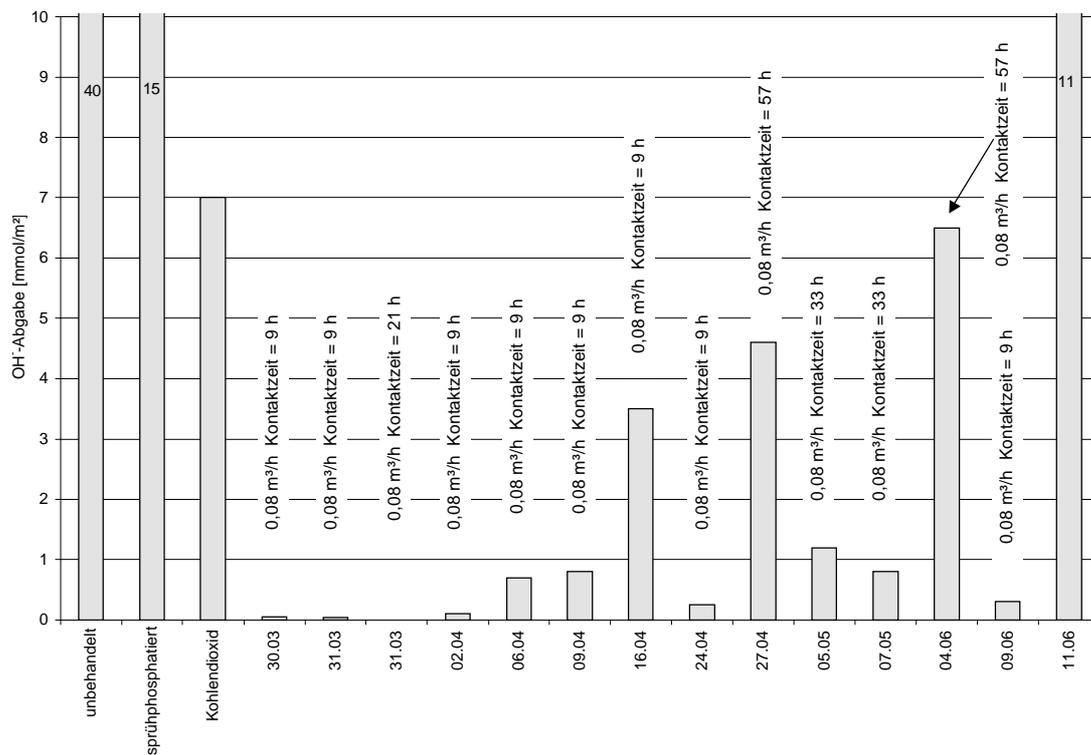


Bild 86: OH⁻-Abgabe der Versuchsstrecke im Vergleich mit bisherigen Behandlungsmethoden

Die OH⁻-Abgabe, bei der der Grenzwert der TrinkwV überschritten wird, liegt zwischen 0,9 (Start-pH-Wert = 9,1) und 1,4 mmol/m² (Start-pH-Wert = 8,5). Auch bei dieser Form der Darstellung zeigt sich ein ähnliches Ergebnis wie in Bild 85. Der pH-Grenzwert wird nach einer 14-tägigen Betriebszeit das erste Mal überschritten. Danach kommt es insbesondere bei längeren Stagnationszeiten zu größeren Grenzwertüberschreitungen. Auffällig ist hierbei, daß zwar ein deutlicher Trend zu einer immer höheren OH⁻-Abgabe erkennbar ist, diese Überschreitungen jedoch immer wieder durch Phasen mit geringerer OH⁻-Abgabe unterbrochen werden.

Der Vergleich der OH⁻-Abgabe beim Betrieb dieser Versuchsstrecke mit der OH⁻-Abgabe von unbehandelten, sprühphosphatierten und Kohlenstoffdioxid-behandelten Trinkwasserleitungen, die unter ähnlichen Bedingungen betrieben wurden, zeigt, daß bei der 2-Stufen-behandelten Versuchsstrecke trotz der pH-Grenzwert-Überschreitungen eine deutliche Verringerung der OH⁻-Abgabe

erzielt wurde. Eine Ausnahme bildete die OH⁻-Abgabe vom 11. Juni, die zwar unterhalb der OH⁻-Abgabe von unbehandelten und sprühphosphatierten, jedoch oberhalb von Kohlenstoffdioxid-behandelten Trinkwasserleitungen lag.

Interessant ist auch die Entwicklung der Trübung und des Phosphat-Gehalts im Zu- und Ablauf der Versuchsstrecke (Bild 87).

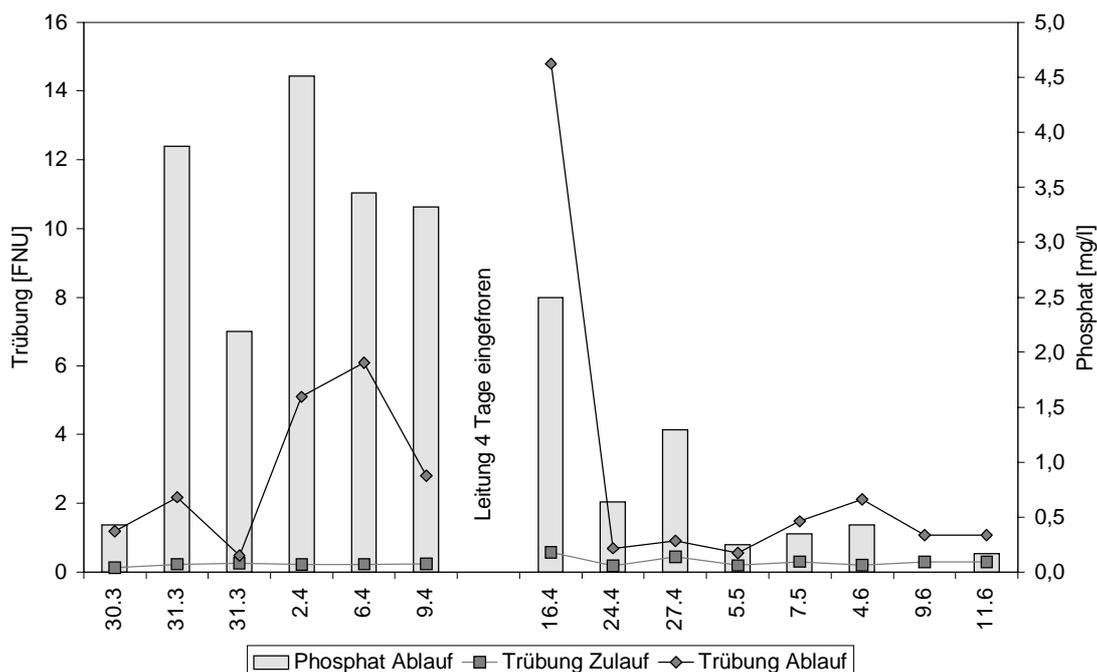


Bild 87: Phosphat-Gehalte und Trübung im Zu- und Ablauf der Versuchsstrecke

Der Phosphat-Gehalt am Zulauf der Versuchsstrecke betrug stets <0,1 mg/l. Über den gesamten Zeitraum des Versuches blieb der Phosphat-Gehalt am Ablauf unter dem Grenzwert der TrinkwV von 6,5 mg/l. Das spricht dafür, daß es sich bei dem ausgefälltem Calciumphosphat größtenteils um das schwerlösliche Hydroxylapatit handelt. Messungen des Phosphat-Gehalts in Testwässern, die in Kontakt mit ZM-Oberflächen standen, auf denen sich überwiegend das leichter lösliche Brushit gebildet hatte, zeigten PO₄³⁻-Konzentrationen bis zu 170 mg/l.

Der Anstieg der Trübung basiert nicht auf abgelöstem Calciumphosphat. Die Bestimmung des gelösten Phosphates im filtrierten Ablauf der Versuchsstrecke zeigte keinen Unterschied zu den Ergebnissen der Gesamtphosphat-Bestimmung

in der unfiltrierten Ablaufprobe. Eine röntgendiffraktometrische Aufnahme der abfiltrierten Trübstoffe zeigte Calciumcarbonat als Hauptbestandteil. Dieses Calciumcarbonat ist im Wasser ausgefallen, nachdem sich das calcitlösende Wasser am Zulauf durch die Wechselwirkungen mit der ZM-Oberfläche zuerst im Gleichgewicht und zum Ende der Versuchsstrecke durch den gleichzeitig angestiegenen pH-Wert im calcitabscheidenden Zustand befand. Die besonders hohe Trübung am 16.04. dürfte darauf zurückzuführen sein, daß durch das Einfrieren des Wassers in der Leitung kleine Partikel der ZM-Oberfläche abgesprengt wurden.

1.3 Beschreibung der Struktur- und Phasenveränderung der 2-Stufen-behandelten ZM-Oberfläche der Versuchsstrecke

Um die Veränderungen der Struktur und der Phasenzusammensetzung der ZM-Oberfläche nach dem Betrieb der Versuchsstrecke zu untersuchen, wurde die Leitung nach 3,5 Monaten wieder demontiert. Zum Vergleich wurden zwei Referenzproben untersucht. Die erste Referenzprobe (Referenzprobe 1) wurde zusammen mit den Rohren der Versuchsstrecke im Werk behandelt, jedoch nicht in Betrieb genommen, bei der zweiten Referenzprobe (Referenzprobe 2) handelte es sich um ein Rohrsegment, welches unter halbtechnischen Bedingungen in einer Wanne einer 2-Stufen-Behandlung unterzogen wurde.

1.3.1 Ergebnisse der REM-Untersuchungen

In Bild 88 ist eine REM-Aufnahme der behandelten ZM-Oberfläche der Referenzprobe 1 in der Aufsicht mit einer 400fachen Vergrößerung dargestellt. In Bild 89 ist nochmals eine Aufsicht derselben Probe dargestellt, jedoch handelt es sich hierbei um eine 1000fache Vergrößerung.

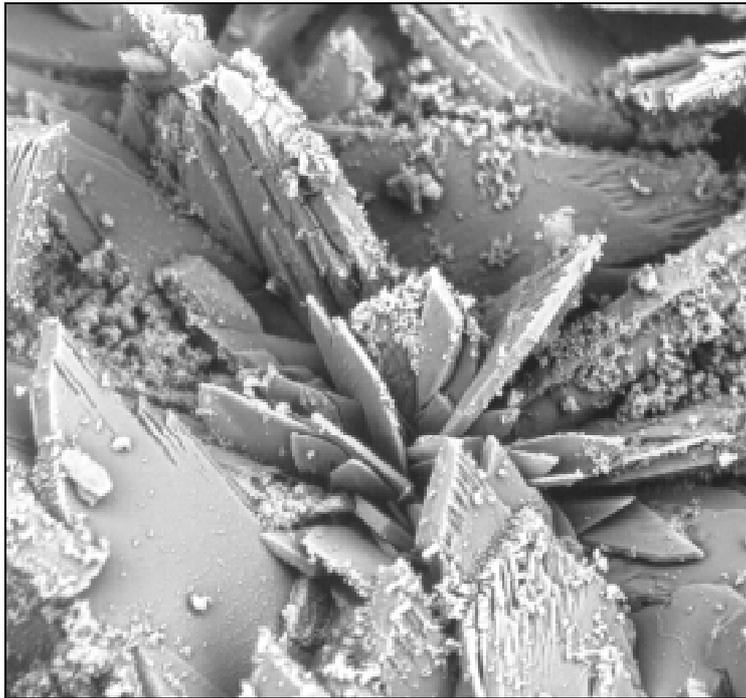


Bild 88: REM-Aufnahme der ZM-Oberfläche aus der Versuchsstrecke vor Inbetriebnahme (Vergrößerung = 400)

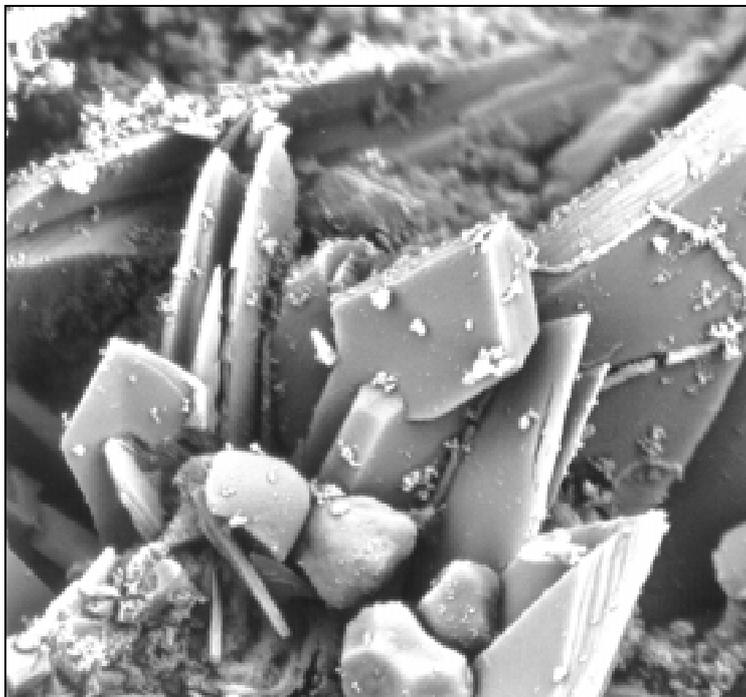


Bild 89: REM-Aufnahme der ZM-Oberfläche aus der Versuchsstrecke vor Inbetriebnahme (Vergrößerung = 1000)

Sehr anschaulich sind in beiden Bildern die Kristalle auf der ZM-Oberfläche zu sehen. Man kann feststellen, daß die Kristalle ungeordnet, in alle Richtungen, plattenförmig an- und übereinander auf der ZM-Oberfläche aufgewachsen sind. In Bild 89 ist diese plattenförmig, prismatische Kristallisationsform noch deutlicher zu sehen.

Bild 90 zeigt die REM-Aufnahme quer zu einer Bruchfläche der ZM-Auskleidung aus der Versuchsstrecke vor Inbetriebnahme.



Bild 90: REM-Aufnahme quer zu einer Bruchstelle der ZM-Oberfläche aus der Versuchsstrecke vor Inbetriebnahme (Vergrößerung = 200)

In der unteren Hälfte des Bildes erkennt man die Feinschicht der ZM-Auskleidung. Darüber sind wieder die plattenförmigen Kristalle sichtbar. In dieser Aufnahme läßt sich sehr deutlich erkennen, daß es nicht zu einer vollständigen Abdichtung der ZM-Oberfläche kam, sondern daß die plattenförmigen Kristalle nur auf der Oberfläche auflagern.

1.3.2 Ergebnisse der pulverdiffraktometrischen Untersuchungen

Um die Fällungsprodukte auf der ZM-Oberfläche und in der Feinschicht der Versuchsstrecke und der beiden Referenzproben 1 und 2 zu identifizieren, wurden pulverdiffraktometrischen Untersuchungen durchgeführt. Die Probenahme und Probenvorbereitung entsprach den Vorschriften in Kapitel 5.21.

Bild 91 zeigt das Diffraktogramm einer Pulverprobe aus der ZM-Oberfläche der Versuchsstrecke vor der Inbetriebnahme (Referenzprobe 1).

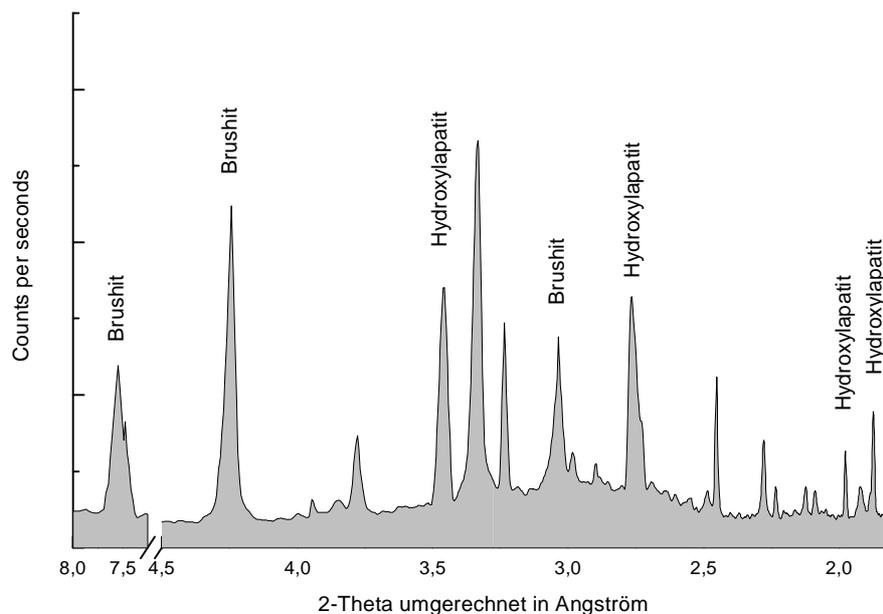


Bild 91: Diffraktogramm einer Pulverprobe aus der ZM-Oberfläche der Versuchsstrecke vor der Inbetriebnahme (Referenzprobe 1)

Deutlich zu sehen ist die gleichzeitige Anwesenheit von Brushit und Hydroxylapatit in der Probe. Das zeigt, daß es bei der 2-Stufen-Behandlung im Werk nicht zu einer vollständigen Umwandlung von Brushit zu Hydroxylapatit gekommen ist. Bei 3,70 Å ist noch ein kleiner Peak von nicht umgesetztem $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zu erkennen.

Bild 92 zeigt das Diffraktogramm einer Pulverprobe aus der ZM-Oberfläche der Versuchsstrecke nach einer Betriebszeit von 3,5 Monaten.

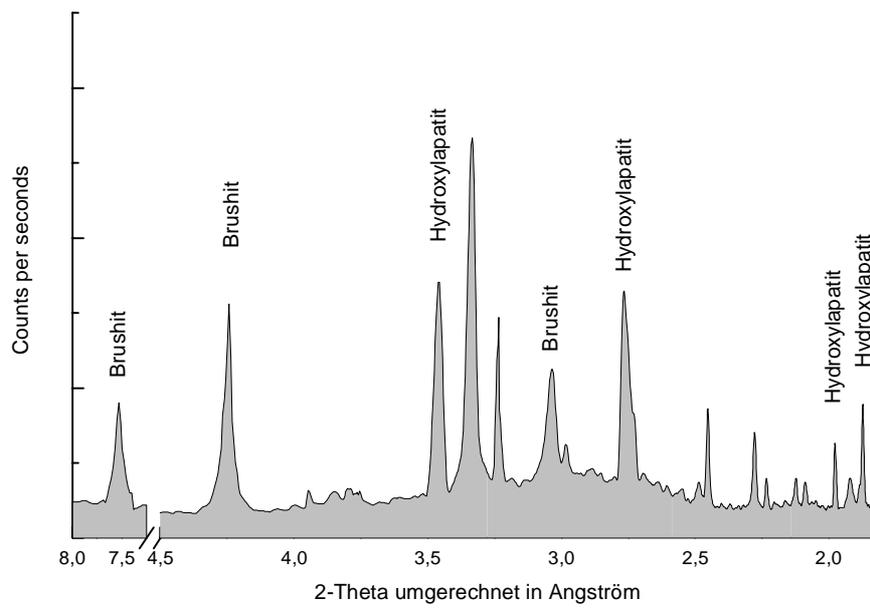


Bild 92: Diffraktogramm einer Pulverprobe aus der ZM-Oberfläche der Versuchsstrecke nach 3,5 Monate Betrieb

Das Diffraktogramm zeigt ein ähnliches Bild wie in Bild 91. Es lassen sich dieselben Peaks für Brushit und Hydroxylapatit erkennen. Das zeigt, daß im wesentlichen keine Veränderung der Phasenzusammensetzung durch den Betrieb der Leitung stattgefunden hat. Lediglich die Flächen der Brushit-Peaks sind kleiner, während die Flächen der Hydroxylapatit-Peaks ungefähr gleich groß sind. Interessant ist, daß das Brushit nicht während des Betriebes der Leitung vom Wasser aufgelöst wurde. Die Messungen des Phosphat-Gehaltes (Kapitel 7.2) zeigten nur geringe Mengen an PO_4^{3-} im Ablauf der Versuchsstrecke. Diese PO_4^{3-} -Gehalte können allerdings auch vom $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ stammen, denn der Peak des $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bei 3,70 Å ist verschwunden.

Zum Vergleich zeigt Bild 93 das Diffraktogramm der wannenbehandelten ZM-Oberfläche (Referenzprobe 2).

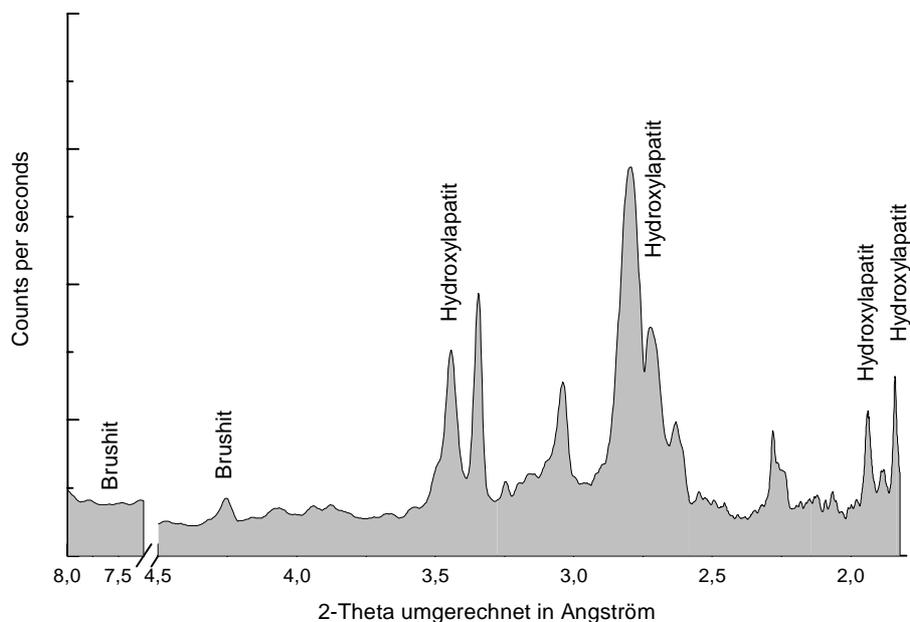


Bild 93: Diffraktogramm einer Pulverprobe aus der ZM-Oberfläche des wannenbehandelten Referenzprobe 2

Hierbei ist deutlich zu erkennen, daß es zu einer nahezu vollständigen Umsetzung des Brushits zu Hydroxylapatit gekommen ist. Ebenso ist der $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Peak bei $3,70 \text{ \AA}$ nicht mehr zu sehen. Messungen des PO_4^{3-} -Gehaltes im Testwasser ergaben eine PO_4^{3-} -Konzentration von $< 3 \text{ mg/l}$.

1.3.3 Ergebnisse der EDX-REM Untersuchungen

Mit den EDX-REM Untersuchungen konnte die Verteilung des Phosphors innerhalb der Unterschichten sowohl quantitativ über Line-Scans, als auch qualitativ über Spot-Analysen genauer betrachtet werden. Bild 94 zeigt einen Line-Scan über einen Schliff der wannenbehandelten ZM-Oberfläche (Referenzprobe 2).

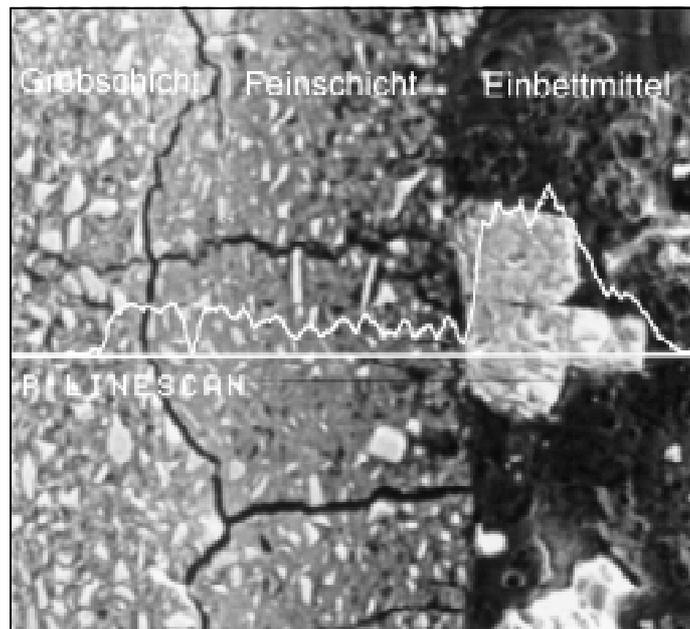


Bild 94: EDX-REM Aufnahme mit einem Phosphor-Line-Scan über einen Schliff der wannenbehandelten ZM-Oberfläche (Referenzprobe 2)

Im linken Bilddrittel ist die Grobschicht, in der Bildmitte die Feinschicht und im rechten Bilddrittel das Einbettmittel mit einem Kristall abgebildet. Die eingezeichnete gerade weiße Linie zeigt den Verlauf des Line-Scans. Darüber ist die Verteilung des Phosphors in den einzelnen Unterschichten abgebildet.

Der größte Phosphor-Anteil fand sich in dem Kristall auf der ZM-Oberfläche wieder. In der Feinschicht war der Phosphor-Anteil geringer, blieb aber über die gesamte Feinschicht weitestgehend gleich hoch. Beim Übergang zur Grobschicht ging der Phosphor-Anteil zurück auf null. Das deckt sich mit den Ergebnissen aus Kapitel 6.10.2.2. Die Konditionierungslösung war nur bis zur Grobschicht eingedrungen.

Bild 95 zeigt die EDX-REM Aufnahme der ZM-Oberfläche aus der Versuchsleitung vor der Inbetriebnahme (Referenzprobe 1) mit einem Phosphor-Line-Scan.

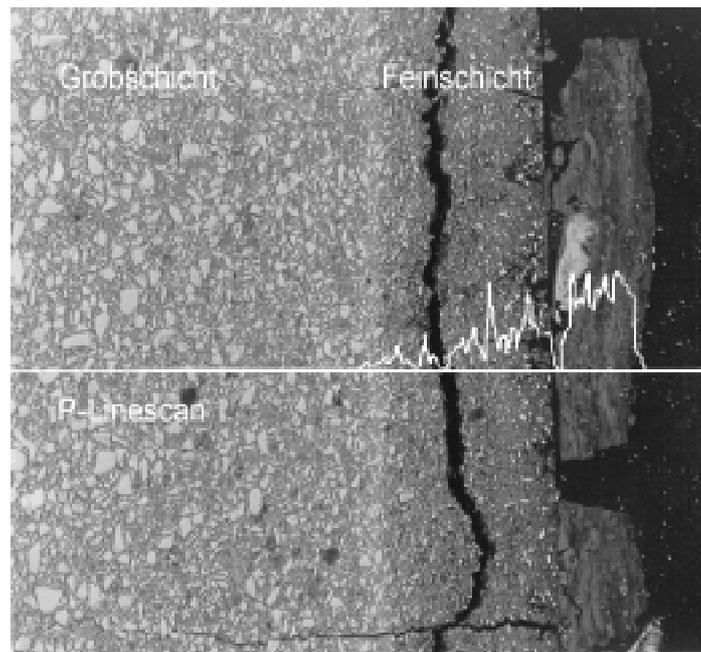


Bild 95: EDX-REM Aufnahme mit einem Phosphor-Line-Scan über einen Schliff der ZM-Oberfläche der Versuchsleitung vor der Inbetriebnahme (Referenzprobe 1)

Im linken Bilddrittel ist wieder die Grobschicht, in der Bildmitte die Feinschicht und im rechten Bilddrittel das Einbettmittel abgebildet. Auf der ZM-Oberfläche sind zwei große Kristalle zu sehen. In diesen Kristallen findet sich wieder der größte Phosphor-Anteil. In der Feinschicht ist der Phosphor-Anteil geringer, wird jedoch von Bereichen mit einem ebenso hohen Phosphor-Anteil durchzogen. Deutlich ist der Rückgang des Phosphor-Anteils auf null unmittelbar an der ZM-Oberfläche und im Riß, der sich längs durch die Feinschicht zieht (schwarzer Bereich) zu sehen. Bei der wannenbehandelten Probe war dieser Rückgang des Phosphor-Anteils in den Rissen nicht zu sehen. Die Eindringtiefe des Konditionierungsmittels ist auf die Feinschicht beschränkt.

Bild 96 zeigt die quantitative Verteilung der Elemente in den Kristallen auf der ZM-Oberfläche und in den einzelnen Schichten der Versuchsleitung vor der Inbetriebnahme.

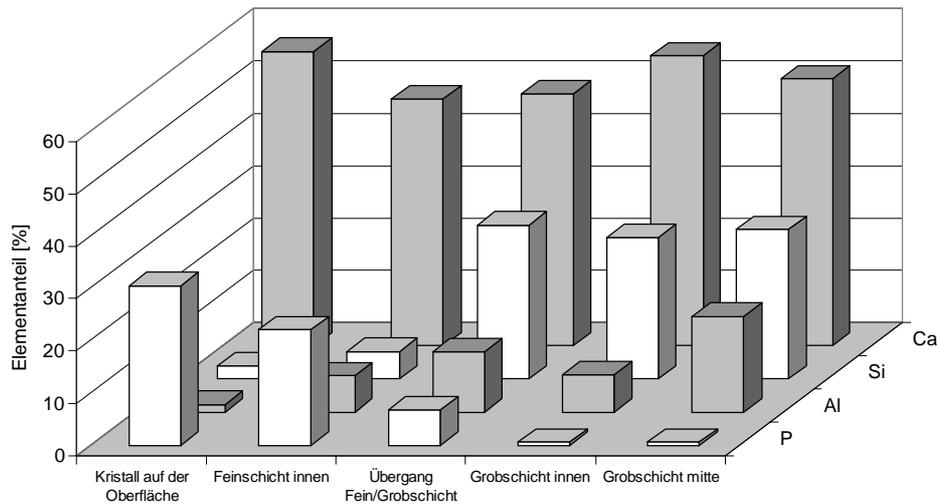


Bild 96: Quantitative Verteilung der Elemente in den ZM-Schichten der Versuchsleitung vor der Inbetriebnahme (Referenzprobe 1)

Die Kristalle auf der Oberfläche bestehen hauptsächlich aus Calcium und Phosphat. Die Anwesenheit von Calcit kann ausgeschlossen werden, obwohl mit dieser Messung Kohlenstoff nicht direkt erfasst werden kann. Über den Vergleich der gesamten Zählheiten (Counts) mit den Zählheiten, die den Elementen zugewiesen werden können (P, Al, Si und Ca), kann ermittelt werden, ob noch andere, nicht erfassbare Elemente vorhanden sein müssen.

Der Phosphor-Gehalt nimmt von der Feinschicht zur Grobschicht ab. In der Grobschicht findet sich so gut wie kein Phosphor mehr. Der Calcium-Gehalt bleibt über die gesamten Unterschichten in der gleichen Größenordnung von 45 - 55 %. Der Silicium-Gehalt nimmt erwartungsgemäß von der Feinschicht zur Grobschicht sprunghaft zu, da sich in der Grobschicht auch der höhere Anteil des Zuschlagsstoffes (Quarzsand) befindet.

Besonders interessiert bei dieser Versuchsreihe die chemischen Veränderungen in den ZM-Unterschichten der Versuchsleitung nach dem Betrieb mit dem in Tabelle 35 beschriebenen Wasser.

Bild 97 zeigt die EDX-REM Aufnahme der ZM-Oberfläche aus der Versuchsleitung nach 3,5 Monate Betrieb mit einem Phosphor-Line-Scan.

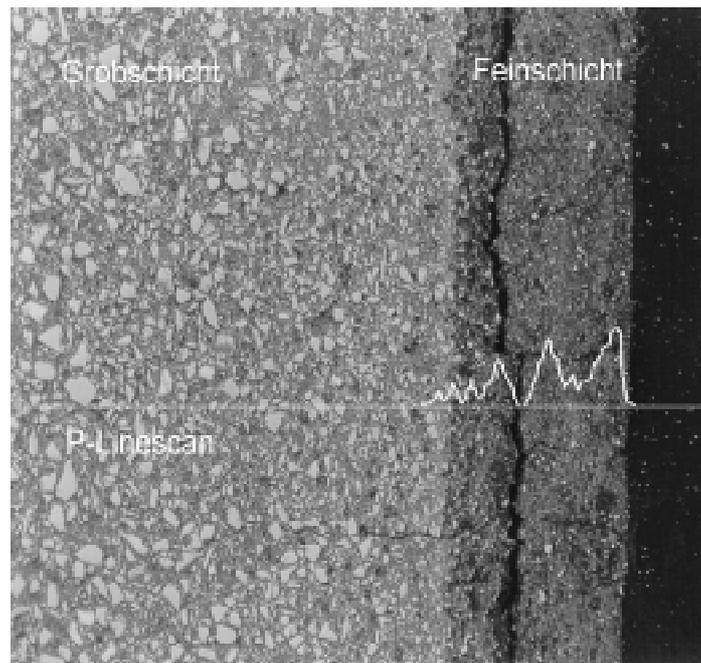


Bild 97: EDX-REM Aufnahme mit einem Phosphor-Line-Scan über einen Schliff der ZM-Oberfläche der Versuchsleitung nach einer Betriebszeit von 3,5 Monaten

Die in Bild 94 und Bild 95 abgebildeten Kristalle auf der ZM-Oberfläche fehlen in diesem Bild. Diese Kristalle wurden durch den Betrieb der Leitung abgelöst. Der Phosphor-Anteil in der Feinschicht ist vor und nach dem Betrieb vergleichbar hoch. Bei der Verteilung des Phosphors in der Feinschicht zeigen sich deutliche Ähnlichkeiten. Im äußeren Bereich der Feinschicht ist der Phosphor-Anteil vor und nach Betrieb der Leitung hoch. Dann kommt es zu einer Abnahme des Phosphor-Anteils. Ungefähr in der Mitte der Feinschicht steigt der Phosphor-Anteil wieder an. Solch eine Phosphorverteilung wurde nicht nur bei diesen, sondern bei allen Line-Scans gefunden, die von Schliffen der ZM-Oberfläche aus der Versuchsstrecke gemacht wurden. In dem Riß, der sich auch bei dieser Probe quer durch die gesamte Feinschicht zieht, ging der Phosphor-Anteil wieder zurück auf null. Das heißt, es kam auch bei der Behandlung dieser ZM-Oberfläche nicht zu einer Fällungsreaktion des Phosphats aus der Konditionierungslösung mit den gelösten Ca^{2+} -Ionen. Ebenso drang die Konditionierungslösung wieder nur bis zur Grobschicht ein.

Bild 98 zeigt die quantitative Verteilung der Elemente in den ZM-Schichten der Versuchsleitung nach einer Betriebszeit von 3,5 Monaten.

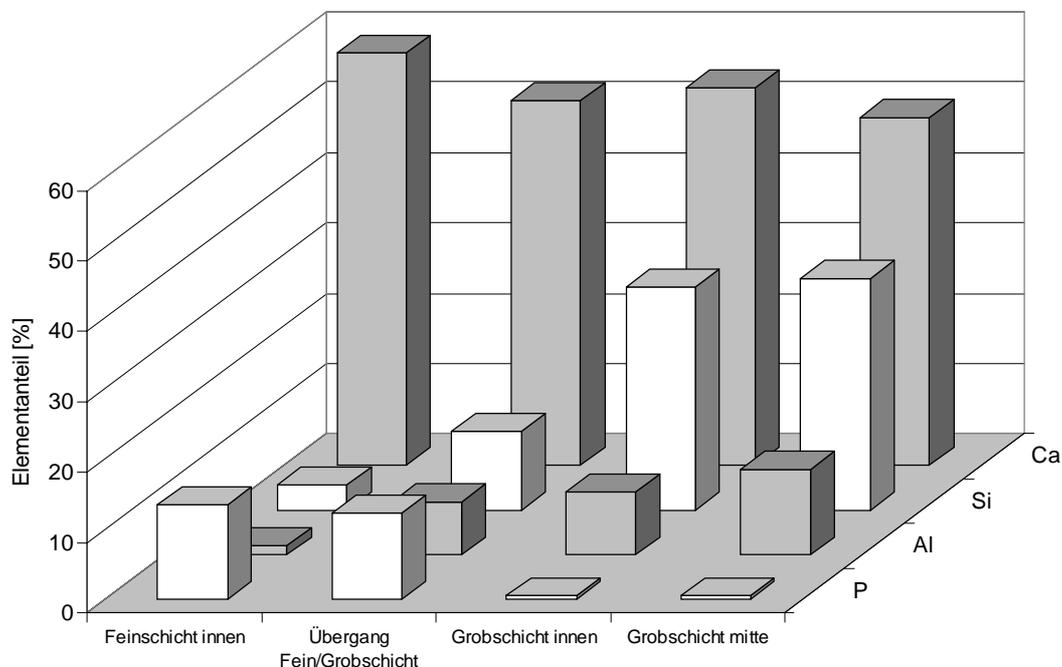


Bild 98: Quantitative Verteilung der Elemente in den ZM-Schichten der Versuchsleitung nach einer Betriebszeit von 3,5 Monaten

Bei der Phosphorverteilung bestätigten sich die in Bild 97 gefundenen Ergebnisse. In der Grobschicht ist kein Phosphor vorhanden. Der Vergleich mit der Elementverteilung vor der Inbetriebnahme der Versuchsleitung (Bild 96) zeigt, daß kaum Veränderungen stattgefunden haben. Lediglich der Phosphor-Anteil in der Feinschicht ist von ca. 20 auf 10 % zurückgegangen.

1.3.4 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse

Nach einer Betriebszeit von 10 Tagen wurde der pH-Grenzwert im Ablauf in der Versuchsleitung überschritten. Zwar blieb die OH⁻-Abgabe deutlich unterhalb der OH⁻-Abgabe unbehandelter und mit bisherigen Methoden behandelter ZM-Oberflächen (mit Ausnahme einer Analyse), doch wurde das angestrebte Ziel, die Reduzierung der OH⁻-Abgabe auf längere Zeit, nicht erreicht. Das bedeutet,

daß die Umsetzung der 2-Stufen-Behandlung vom halbtechnischen Maßstab (Wannenbehandlung) zur großtechnischen Anwendung noch Probleme bereitet. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen zeigten, daß sich bei der großtechnischen Anwendung der 2-Stufen-Behandlung das eingesetzte Konditionierungsmittel sowie das gebildete Brushit nicht zu Hydroxylapatit weiter reagiert hatten. Durch den Betrieb der Versuchsleitung zeigten sich keine wesentlichen chemischen Veränderungen innerhalb der ZM-Schichten.

EDX-REM Untersuchungen zeigten, daß Phosphor nur in den Kristallen auf der ZM-Oberfläche und in der Feinschicht vorkam. Ein Eindringen der Konditionierungslösung in die Grobschicht und damit ein vollständiges „abfangen“ des noch zur Verfügung stehenden $\text{Ca}(\text{OH})_2$, konnte aus diesem Grund ausgeschlossen werden. Ebenso konnte gezeigt werden, daß kein Calciumphosphat in den Rissen der ZM-Unterschichten ausgefällt wurde.

