

Einfluss anorganischer und natürlicher organischer Wasserinhaltsstoffe auf die Abgabe von Kupfer aus Trinkwasser-Installationen.

Influence of inorganic compounds and natural organic matter on the release of copper in drinking water installations

Wolfgang Werner, Hans Groß, Till Merkel, Eva Detscher, Silvia Herzog, Siegfried H. Eberle, TZW Karlsruhe, Germany

Fundamental research of copper corrosion was made with well defined synthetic waters of different composition with variation of bicarbonate, sulphate, chloride, CO₂, natural organic matter and phosphate. Experiments were carried out with test rig devices according to the German standard DIN 50931-1.

The release of copper into the water during short and medium stagnation times is mainly controlled by kinetic effects. After very long stagnation times the copper concentrations are controlled by solubility of the copper solid malachite.

Natural organic matter influences the formation and the structure of the corrosion products and effects in this way copper release. The observed copper concentrations usually are very low in waters with low or very low concentrations of natural organic matter.

Einleitung

Gegenstands dieses Vortrags sind Untersuchungen im Rahmen eines von BMBF und DVGW finanzierten Projektverbundes "Untersuchungen zur Minimierung der Kupferabgabe in Trinkwasserinstallationen". Neben dem TZW/HSL Karlsruhe waren die TU Hamburg-Harburg und das IWW Mühlheim beteiligt.

Aktueller Anlass für das Forschungsvorhaben war die Diskussion um die Neufestlegung der Parameterwerte für Schwermetalle im Trinkwasser in der Trinkwasser-richtlinie der Europäischen Gemeinschaft, die im Dezember 1988 in Kraft trat [1]. Die Parameterwerte für Kupfer, Blei und Nickel wurden dort als sogenannte „Wochenmittelwerte“ festgelegt, die an der Entnahmestelle des Verbrauchers einzuhalten sind. Der Parameterwert für Kupfer wurde auf 2 mg/L herabgesetzt.

Die Novellierung der Trinkwasserrichtlinie der Europäischen Gemeinschaft und deren Übernahme in nationales Recht hatte in der Bundesrepublik Deutschland zur Folge, dass die in der DIN 50930 angegebenen Anwendungsbereiche für metallene Installationswerkstoffe überprüft und neu festgelegt sowie Messverfahren zur Bestimmung der Kupferbelastung entsprechend der Definition der „Wochenmittelwerte“ entwickelt werden mussten [2-5].

Dabei zeigte sich, dass zuverlässige Vorhersagen über die Kupferabgabe aus Kupferinstallationen an das Trinkwasser und die daraus resultierenden Kupferbelastungen für die Verbraucher nicht möglich waren und zwar einerseits wegen der komplexen Zusammenhänge und andererseits wegen unvollständiger wissenschaftlicher Grundlagen.

Grundlagen

Betrachtet man die Energie der Lösungsreaktionen, so wird metallenes Kupfer im Kontakt mit Wasser stark exotherm reagieren [6]. Die Verwendung von Kupfer als Installationswerkstoff in Trinkwasserinstallationen ist nur deshalb möglich, weil sich auf den metallenen Innenoberflächen schützende Deckschichten aus Kupferkorrosionsprodukten bilden und dadurch die Korrosionsreaktionen verlangsamt und in Abhängigkeit von der Wasserbeschaffenheit die Kupferkonzentrationen im Wasser soweit verringert werden können, dass der Parameterwert der Trinkwasserrichtlinie der Europäischen Gemeinschaft von 2 mg/L nicht überschritten wird.

Deckschichten mit diesen günstigen Eigenschaften werden aber nicht in allen Trinkwässern gebildet und der Parameterwert kann deshalb nicht überall eingehalten werden.

Die Bildung der Deckschichten und deren Eigenschaften werden im Wesentlichen von der Wasserbeschaffenheit und den Betriebsbedingungen bestimmt. Treibende Kraft für die Korrosionsreaktionen ist der im Wasser gelöste Sauerstoff. Dieser wird zur Oxidation des metallenen Kupfers und von einwertigen Kupferverbindungen verbraucht. Der eine Teil des oxidierten Kupfers wird in der Deckschicht fixiert, während der andere in Lösung geht. Durch diesen Stoffeintrag steigt während der Stagnation die Kupferkonzentration im Stagnationswasser kontinuierlich an. In der Anfangsphase einer Stagnation wird zusätzlich ein Teil der gebildeten Deckschicht aufgelöst. Nachdem die Sättigungskonzentration überschritten wurde, trägt nur noch das oxidierte Kupfer zur Erhöhung der Kupferkonzentration bei. Mit zunehmender Kupferkonzentration nimmt der Anteil des Kupfers, der in der Deckschicht fixiert wird, zu. Nachdem der Sauerstoff vollständig verbraucht ist und kein Kupfer durch die Oxidationsreaktionen mehr nachgeliefert wird, kann die Kupferkonzentration im Bulkwasser nicht weiter ansteigen. Das im Wasser befindliche Kupfer wird weiter in die Deckschicht eingebaut und die Kupferkonzentrationen gehen wieder zurück. Dieser Vorgang kann abhängig von der Wasserbeschaffenheit und den Deckschichteigenschaften innerhalb von wenigen Stunden stattfinden oder sich über einen Zeitraum von mehreren Tagen und Wochen hinziehen. Während der Fliessphase wird begünstigt durch die besseren Stofftransportbedingungen wieder ein Teil der vorher gebildeten Deckschicht aufgelöst und mit dem durchströmenden Wasser abtransportiert [7-13].

Während der Stagnation können die gemessenen Kupferkonzentrationen zeitweise die Sättigungskonzentration der thermodynamisch stabilsten Phase – hier des basischen Kupferkarbonats - um ein Vielfaches übersteigen [14]. Der Verlauf der Stagnationskurve kann unter diesen Bedingungen nicht durch eine einfache thermodynamische Gleichgewichtsbetrachtung beschrieben werden. Zur Beschreibung des Stagnationsverhaltens wurde von MERKEL eine Modellvorstellung mit einem kinetischen Ansatz entwickelt, in der das komplexe Zusammenspiel von Oxidations-, Schichtbildungs- und Auflösungsreaktionen berücksichtigt wurde und auf ein geschlossen lösbares Gleichungssystem zurückgeführt werden konnte [12].

Zum Verständnis der Korrosionsreaktionen und der an der Flächenkorrosion beteiligten Mechanismen und dem Einfluss der einzelnen Wasserparameter waren neben

der Beobachtung und Bilanzierung der Stoffströme an Modellsystemen mit definierten Betriebs- und Wasserparametern (Stagnationskurven) weitere Informationen wie z.B. die Eigenschaften der gebildeten Deckschichten erforderlich.

Versuchswässer

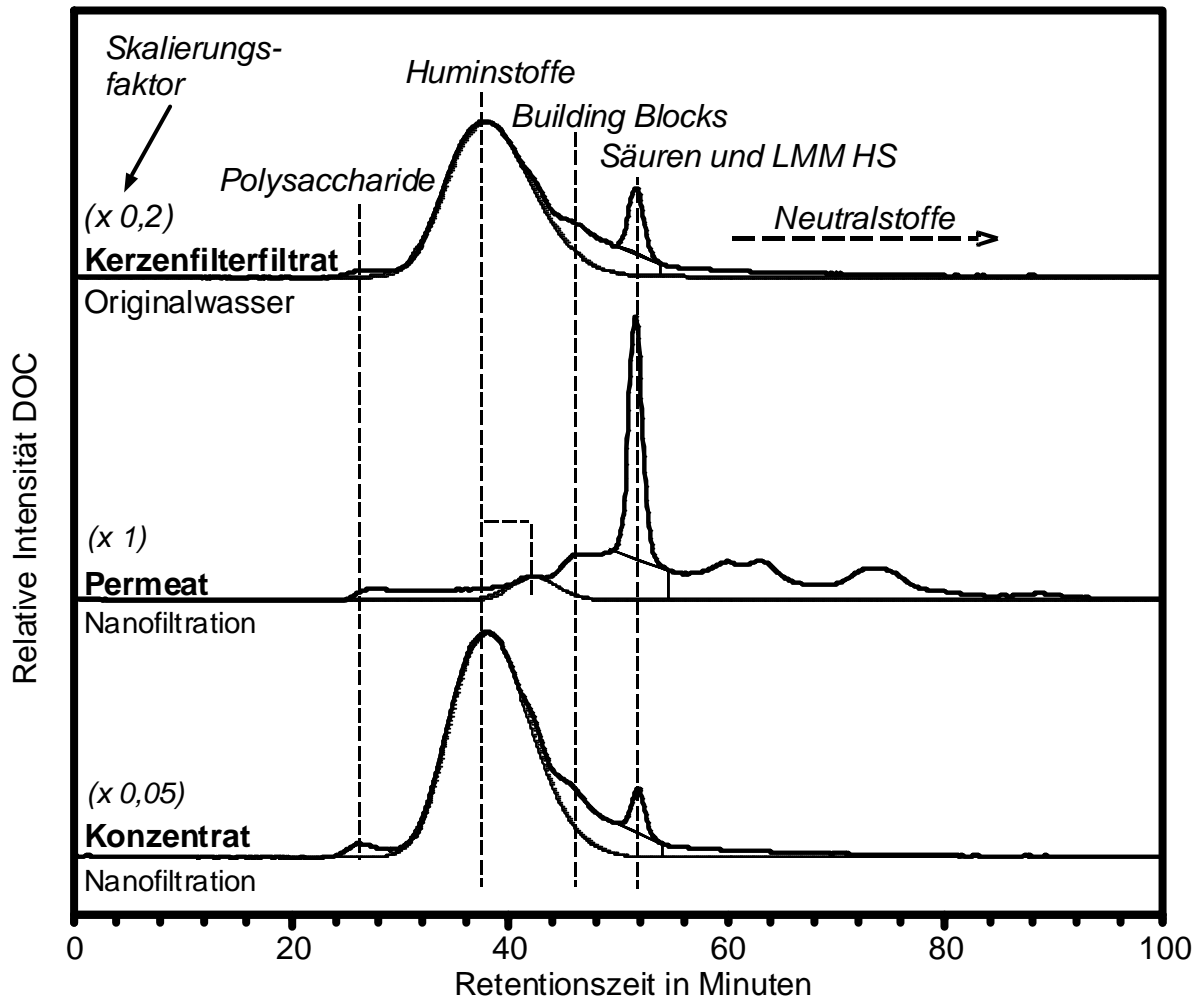
Um den spezifischen Einfluss einzelner anorganischer und natürlicher organischer Wasserinhaltsstoffe auf das Korrosions- und Kupferabgabeverhalten untersuchen zu können, wurden in einem Versuchsteil synthetische Versuchswässer verwendet. Diese Wässer wurden aus Umkehrosmosewasser durch Zugabe von anorganischen Salzen und natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen hergestellt. Als anorganische Wasserinhaltsstoffe wurden handelsübliche Produkte in zur Analyse geeigneter Qualität verwendet. Die natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffe wurden aus dem Wasser des Hohlohsees (einem hochgelegenen Moorsee im Schwarzwald, Deutschland) gewonnen. Die Zusatzstoffe wurden für jede Teststrecke aus einem eigenen Vorlagenbehälter, in dem die Salze eingewogen wurden mit einer Membrandosierpumpe dem RO-Wasser zudosiert. Das Volumen der Vorlagenbehälter ist auf einen unterbrechungsfreien Betrieb der Wasserversorgung von 1 Woche ausgelegt. Auf Grund der fest eingestellten Mischungsverhältnisse der einzelnen Komponenten in den Vorlagenbehältern kann die Zusammensetzung der Versuchswässer über die elektrische Leitfähigkeit kontrolliert werden. Neben der elektrischen Leitfähigkeit wird als weiterer Leitparameter die Basekapazität zum pH-Wert 8.2, die der CO₂-Konzentration entspricht, verwendet. Sie wird für alle Versuchswässer am RO-Wasser mit einer automatischen Titriereinheit ermittelt. Zur Einstellung der CO₂-Konzentration wurde eine Dosiereinheit entwickelt, mit der Kohlensäurehaltiges Wasser mit CO₂-Gas hergestellt und dieses dem Versuchswasser stöchiometrisch zugegeben werden kann. Die Herstellung der Versuchswässer wird von einem Rechner gesteuert, überwacht und protokolliert.

Charakterisierung der natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffe

Das Wasser aus dem Hohlohsee ist ein nahezu Mineralsalz freies Wasser und enthält fast nur natürliche organische Inhaltsstoffe. Die aus diesem Wasser gewonnenen natürlichen organischen Inhaltsstoffe, NOM wurden bereits für viele Experimente verwendet und mit allen verfügbaren Methoden charakterisiert. Sie gehören zu den mitteleuropäischen Referenz NOM des ROSIG-Projekts [15-17]. Es handelt sich hier um spezielle, für diesen Wassertyp charakteristische, natürliche organische Wasserinhaltsstoffe, die sich auf Grund ihrer Struktur und Zusammensetzung von denen anderer Wässer unterscheiden. Um zu einer dosierfähigen Vorlage zu gelangen, wurde vor der weiteren Verwendung das Originalwasser aufkonzentriert: Das Wasser wurde nach der Entnahme über ein Filter mit einer Durchlassweite von 80 µm filtriert und die organischen Wasserinhaltsstoffe mit einer Nanofiltrationsanlage angereichert. Dabei wurde der ursprüngliche Gehalt der organischen Wasserinhaltsstoffe mit einem DOC (gelöster organisch gebundener Kohlenstoff) von 13.4 mg/L C auf 68 mg/L C im Konzentrat angereichert, wobei etwa 15 Prozent der im Originalwasser vorhandenen organischen Wasserinhaltsstoffe durch die Membran hindurch ins Permeat gingen. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Anreicherung bei diesem Verfahren nicht unspezifisch erfolgt. Im Konzentrat werden bevorzugt die hoch- und hö-

hermolekularen Bestandteile zurückgehalten, während die niedermolekularen durch die Membran ins Permeat gehen.

Korrosionsuntersuchungen von WAGNER und WERNER an Kupferrohren mit natürlichen Wässern, mit Permeat und Konzentrat aus Nanofiltrationsanlagen [9, 18] sowie Untersuchungen von RUDEK zur Oxidationskinetik von Eisen und zur Fällungskinetik von Calciumcarbonat [19] haben gezeigt, dass die beobachteten Effekte im Wesentlichen auf die höhermolekularen Anteile zurückgeführt werden können, die im Konzentrat angereichert enthalten sind.



LMM = Niedermolekular	
HS = Huminstoffe	
Fraktion 1 Huminstoffe (HS)	Fraktion 4 LMM Neutrale and Amphiphile
Fraktion 2 Building Blocks	Fraktion 5 Polysaccharide
Fraktion 3 LMM Säuren (LMM HS)	Fraktion 6 inorganic, UV-aktiv colloidales (nur UV-chrom.)

Bild 1: Gelchromatographische Charakterisierung der natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffe des Hohlochseewassers. Relative molekulare Verteilung der einzelnen Fraktionen in Originalwasser, Konzentrat und Permeat.

Zur Charakterisierung der organischen Wasserinhaltsstoffe wurden gelchromatographische Untersuchungen vom DOC-Labor Dr. Huber, Karlsruhe durchgeführt [20]. Bild 1 zeigt die mit diesem Verfahren erhaltene, relative molekulare Verteilung der einzelnen Fraktionen im filtrierten Originalwasser, Konzentrat und Permeat [21]. Die Retentionszeiten sind hier ein Maß für die Molekulargewichte. Bei diesem Verfahren nehmen die Retentionszeiten mit abnehmenden Molekulargewicht zu.

Betriebsbedingungen

Die Teststrecken werden nach dem Protokoll der deutschen Norm DIN 50931-1 betrieben [22]. Die Testanordnung stellt im Prinzip die Nachbildung eines Endstrangs in der Küche einer Hausinstallation dar. Die Verbrauchsgewohnheiten an der Entnahmestelle in der Küche sind gekennzeichnet durch eine Vielzahl von kurzen Wasserentnahmen und den dazwischen liegenden längeren Stillstandszeiten. Dieses charakteristische Entnahmeverhalten wurde im Ablaufprotokoll der DIN 50931-1 berücksichtigt. Um eine Vergleichbarkeit der Untersuchungsergebnisse zwischen den durchführenden Labors zu gewährleisten, sind in dieser Norm die Fließ- und Stillstandszeiten im Ablaufprotokoll standardisiert worden. Für den Regelbetrieb wurden pro Tag 22 Wasserentnahmen nach Stillstandszeiten zwischen $\frac{1}{4}$ und 8 Stunden mit Entnahmeholumina von jeweils 5 bzw. 10 Litern festgelegt, was ein Gesamtvolumen von 145 L ergibt. Die kurzen Stagnationszeiten sind dabei häufiger vertreten. Der Wasserdurchsatz wurde mit 300 L/h vorgegeben und entspricht einer Fließgeschwindigkeit von 0.6 m/s. Die Strömung in den Testrohren ist turbulent. Die Versuchstemperatur ist in der DIN 50931-1 nicht festgelegt, da bei Erstellung dieser Norm davon ausgegangen wurde, dass diese Untersuchungen in der Regel in Wasserwerken mit konstanter Wasser- und Raumtemperatur (beides ca. 12 °C) durchgeführt werden.

Die Versuchsanlage wurde in einer nicht klimatisierten Versuchshalle installiert, die während der Heizperioden beheizt wurde. Die Versuchsanlage und die Wasserversorgung selbst wurden nicht temperiert, so dass die Versuche unter Temperaturbedingungen durchgeführt wurden, wie sie in realen Wohnhäusern zu finden sind. So wird während der Stagnationsperioden das Wasser in den Testrohren durch die wärmere Umgebungsluft erwärmt.

Aufbau der Versuchsanlage, Testrohre

Die Versuchsanlage bestand aus der Wasseraufbereitungsanlage, einer automatischen Probenahmeinheit mit Sampler und aus insgesamt 8 Teststrecken. Jede Teststrecke bestand aus zwei U-förmig gebogenen Testrohren von jeweils 5 m Länge, an denen die Stagnationsuntersuchungen durchgeführt wurden, und einem geraden Testrohr von 2 m Länge, von welchem für Deckschichtuntersuchungen in regelmäßigen Abständen vom Rohrende her jeweils Segmente abgeschnitten wurden. Der Innendurchmesser der Testrohre betrug 13 mm. Die Kupferrohre entsprachen den Anforderungen des DVGW Arbeitsblattes GW 392 [23]. Um unerwünschte Einflüsse bei der Herstellung und Lagerung auszuschließen, wurden die Testrohre unter definierten Bedingungen hergestellt und gelagert.

Die drei Testrohre einer Teststrecke sind vertikal angeordnet. Sie sind hydraulisch miteinander verbunden und werden nacheinander vom gleichen Versuchswasser durchflossen. Das Versuchswasser wird am tiefsten Punkt des unteren Testrohres zugeführt und tritt am höchsten Punkt des geraden Testrohres wieder aus. An den Enden der beiden Testrohre sind Probenahmestellen angebracht, an denen die Probenahmereinheit angeschlossen werden kann. Zur Vermeidung von Druckstößen und Korrosionsschäden wurden als Ablauf- und Abschlussventile pneumatisch gesteuerte Membranventile aus Kunststoff eingesetzt. Die gesamte Versuchsanlage wurde ausschließlich mit Bauteilen aus Kunststoff und Nichtrostendem Stahl aufgebaut. Bild 2 zeigt eine schematische Darstellung einer Teststrecke mit 3 Testrohren. Die gesamte Anlage einschließlich der Wasseraufbereitung und der Probenahmereinheit wird von einem PC gesteuert, überwacht und protokolliert.

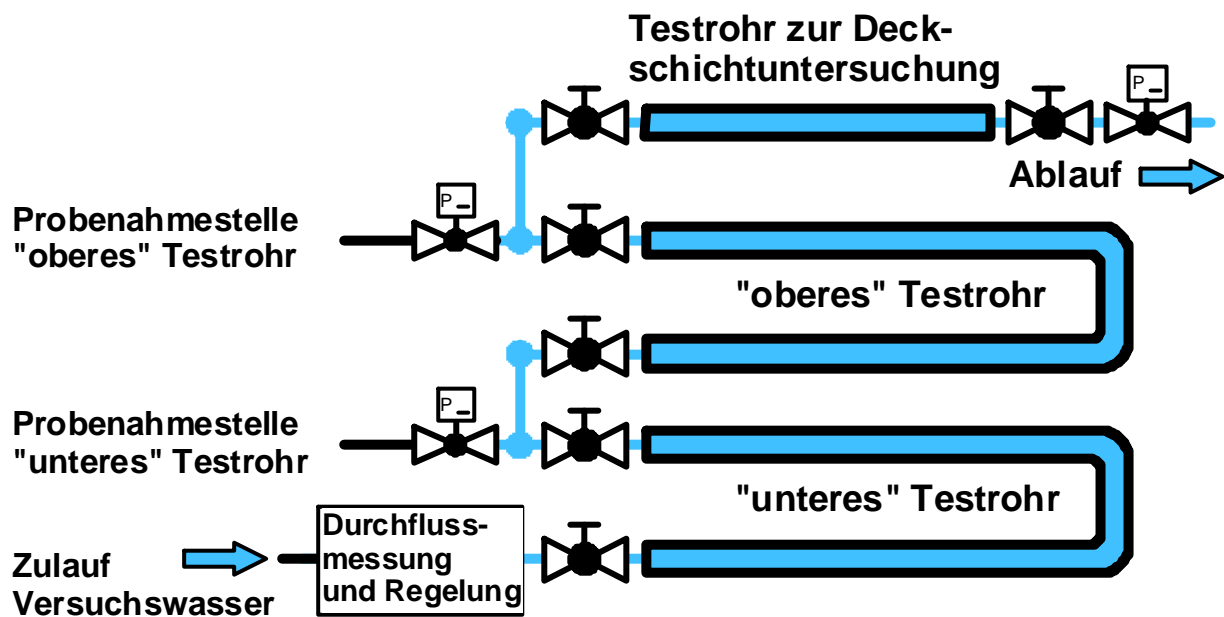


Bild 2: Schematische Darstellung einer Teststrecke der Versuchsanlage mit 3 Testrohren.

Beprobung

Die Beprobungen erfolgten nach dem in der DIN 50931-1 angegebenen Beprobungsprotokoll. Die Beprobungen wurden allerdings in kürzeren, als in der Norm angegebenen Zeitabständen, durchgeführt. Die Beprobungen in der Anfangsphase erfolgten einmal wöchentlich, im Anschluss daran je nach Bedarf und Änderungen der Wasserbeschaffenheiten. Ein vollständiger Probenahmezyklus umfasst einen Zeitraum von 2 Tagen. Die Stagnationsproben werden nach Stagnationszeiten von 0,5, 1, 2, 4, 8 und 16 Stunden Stagnation genommen. Die Stagnationszeiten von 0,5 bis 8 Stunden sind bereits im Regelbetrieb enthalten, die Stagnationsperiode für eine Beprobung nach 16 Stunden Stagnation wurde zusätzlich eingefügt und erforderte eine Änderung des Regelbetriebs.

Die Beprobungen wurden mit einer vom TZW entwickelten automatischen Probenahmeinheit mit Sampler durchgeführt. Dazu wurde die Probenahmeinheit während der Beprobung an die Probenahmestellen der zu untersuchenden Testrohre angeschlossen. In der Probenahmeinheit wird der pH-Wert, die Temperatur, die elektrische Leitfähigkeit und die Sauerstoffkonzentration des zu untersuchenden Probewassers online bestimmt und mit dem PC auf Datenträger abgespeichert. Nach diesen Messungen wird ein repräsentatives Teilvolumen des Probewassers an den Sampler geleitet und dort in Probeflaschen gesammelt. In diesem Wasser wurde dann die Kupferkonzentration bestimmt. Mit dieser Methode können während eines Probenahmezyklus 8 Testrohre gemeinsam beprobt werden, wobei in regelmäßigem Wechsel die „obere“ und die „untere“ Reihe einer Gruppe von Testrohren untersucht wurde.

Die Bestimmung der Wasserparameter erfolgt zuerst am Zulaufwasser, das in der letzten Fließphase unmittelbar vor dem Beginn der Stagnation durch das jeweilige Testrohr geflossen ist, sodann nach Ablauf der Stagnation im Stagnationswasser selbst. Am Ende der vorgegebenen Stagnationszeit wird das Ventil an der Probenahmestelle geöffnet und das Stagnationswasser wird durch das nachströmende Zulaufwasser in die Probenahmeinheit gedrückt. Der tatsächlich während der Stagnation verbrauchte Sauerstoff wird aus der Differenz der beiden Sauerstoffkonzentrationen im Zulauf- und Stagnationswasser berechnet.

Zusammensetzung der Versuchswässer

In Tabelle 1 sind die wichtigsten Parameter des Umkehrosmosewassers und der eingesetzten Versuchswässer zusammengestellt. Der gewählte pH-Wert der Versuchswässer orientierte sich am unteren Bereich der Trinkwasserrichtlinie.

Tabelle 1: Physikalisch chemische Parameter des Umkehrosmosewassers und der Versuchswässer.

Umkehrosmosewasser

pH	CO ₂	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺	DOC [C]	PO ₄ ³⁻	SiO ₂ [Si]	O ₂	el. LF
	[mmol/L]		[mg/L]							μS/cm
5.6	0.8–0.9	0.1	-	0.4	2.5	< 0.4	-	0.1	8	12

Versuchsreihe 1

W	CO ₂	Na ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	DOC	PO ₄ ³⁻	pH
	[mmol/L]	[mmol/L]	[mmol/L]	[mmol/L]	[mmol/L]	[mg/L C]	[mg/L]	
1	0.8	3	3	-	-	-	-	6.9
2	0.8	7	3	2 / 1	-	-	-	6.9
3	0.8	7	3	-	4 / 2	-	-	6.9
4	0.8	7	3	1 / 0.5	2 / 1	-	-	6.9

Versuchsreihe 2

W	CO ₂	Na ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	DOC	PO ₄ ³⁻	pH
	[mmol/L]	[mmol/L]	[mmol/L]	[mmol/L]	[mmol/L]	[mg/L C]	[mg/L]	
5	0.9	3	3	-	-	-	- / 6.0	6.9
6	0.9	3	3	-	-	0.5	-	6.9
7	0.9	3	3	-	-	1.0	-	6.9
8	0.9	3	3	-	-	2.0 / -	- / 3.0	6.9

Versuchsreihe 3

W	CO ₂	Na ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	DOC	PO ₄ ³⁻	pH
	[mmol/L]	[mmol/L]	[mmol/L]	[mmol/L]	[mmol/L]	[mg/L C]	[mg/L]	
1B	0.9	1	1	-	-	-	-	6.5
2B	0.9	5	1	2	-	-	-	6.5
3B	0.9	5	1	-	4	-	-	6.5
4B	0.9	5	1	1	2	-	-	6.5

Untersuchungsmethoden

Stagnationsuntersuchungen

Zur Untersuchung des Korrosions- und Kupferabgabeverhaltens wurden nach dem in Abschnitt „Beprobung“ beschriebenen Verfahren die Sauerstoff- und Kupferkonzentrationen im Stagnationswasser der Testrohre bestimmt. In den Darstellungen der Stagnationskurven sind der während der Stagnation verbrauchte Sauerstoff und die gemessenen Kupferkonzentrationen in Abhängigkeit von der Stillstandszeit als Konzentrationen in der Einheit mg/L aufgetragen.

Aus den gemessenen Kupferkonzentrationen wurden dann die arithmetischen Mittelwerte $M(T_n)$ nach dem in der DIN 50931-1 angegebenen Verfahren berechnet. Dabei werden die Konzentrationen von 8 Messpunkten (nach Stagnationszeiten von 0,5, 1, 2, 4, 8 und 16 Stunden) aufsummiert, wobei die Messpunkte nach 0,5 und 1 Stunde Stagnation zweimal gemessen werden. Der nach dieser Vorschrift ermittelte arithmetische Mittelwert $M(T_n)$ ist in der DIN 50930-6 als Äquivalent zum Wochenmittelwert der deutschen Trinkwasserverordnung festgelegt worden und wird hier zur Beschreibung des Migrationsverhaltens verwendet [5].

Die Sauerstoffverbrauchsraten wurden aus der Sauerstoffmenge, die während eines vollständigen Tageszyklus vom Testrohr verbraucht wurde, berechnet. Dazu wurden aus den gemessenen Stagnationskurven für jede der 22 Stagnationsphasen der zugehörige Sauerstoffverbrauch ermittelt und aufaddiert. Für die Darstellungen wurden die Sauerstoffverbrauchsraten in die flächen unabhängige Einheit mmol/m²/Tag umgerechnet.

In den Bildern sind in der Regel die Ergebnisse der beiden Testrohre einer Teststrecke gemeinsam dargestellt. Die „oberen“ Testrohre werden durch gefüllte Marker, die „unteren“ durch ungefüllte Marker unterschieden.

Charakterisierung der Deckschichten

Zur Charakterisierung der Deckschichten wurden optische und röntgenografische sowie chemische Methoden angewendet und weiterentwickelt, welche nachfolgend beschrieben werden.

Ablöseverfahren

Zur Charakterisierung der Deckschichtzusammensetzung mit physikalisch chemischen Verfahren wurden die Deckschichten selektiv aufgelöst. In der ersten Phase, zur Bestimmung der zweiwertigen Kupferverbindungen wurden die Testrohrabschnitte mit einer ammoniakalischen Lösung, bei der bevorzugt die zweiwertigen Kupferverbindungen aufgelöst werden, gespült. Das bei diesem Teilprozess abgelöste Kupfer wurde den zweiwertigen Kupferverbindungen Malachit und Tenorit etc. zugerechnet. Die nach diesem Vorgang verbliebenen Deckschichtbestandteile wurden mit verdünnter Salzsäure abgelöst und das bei diesem Teilprozess in Lösung gegangene Kupfer den einwertigen Kupferverbindungen, hier im Wesentlichen dem Cuprit, zugeordnet [9,10].

Optische Verfahren

Neben den visuellen Beobachtungsverfahren und der klassischen fotografischen Bilddokumentation, fanden neue optische Techniken Eingang in die Korrosionsuntersuchung. Mit einem hochauflösenden Lichtmikroskop mit Extended-Focus-Technik, die in Zusammenarbeit mit Leica-Microsystems entwickelt worden war, konnten Farbaufnahmen von Objekten großer Tiefenausdehnung mit einer bisher nicht möglichen Tiefenschärfe erstellt werden. Damit wurden Tiefenprofile von komplexen Oberflächen und Strukturen automatisiert aufgenommen. Darüber hinaus wurde mit dieser Technik in einer ebenfalls neu entwickelten Anwendung die automatisierte quantitative Bestimmung der Belegung von Oberflächen mit Korrosionsprodukten anhand ihrer charakteristischen Farbe durchgeführt. Auf diese Weise konnte die Belegung der Oberflächen mit Malachit während der Laufzeit quantifiziert werden [11-13].

Diffractionsuntersuchungen

Die röntgenografischen Untersuchungen wurden mit einem Mikrodiffraktionssystem D8 der Fa. Bruker axs mit GADDS (General Area Detection Diffraction System) durchgeführt. Die Verwendung eines Flächendetektors in Verbindung mit einer Beleuchtungsanordnung mit gekreuzten Göbelspiegeln ermöglichte Diffraktionsmessungen an Flächen mit Durchmessern zwischen 50 µm und 1 mm mit kurzen Messzeiten zwischen 5 und 10 Minuten. Mit diesem System können selektiv einzelne Bereiche untersucht und systematische Reihenuntersuchungen in vertretbaren Zeiträumen durchgeführt werden.

Zur Verfolgung des Wachstums einzelner Bestandteile der Deckschichten wurden die integralen Intensitäten charakteristischer Reflexe ausgewertet. Um vergleichbare

Ergebnisse zu erhalten, wurden bei allen Messreihen identische Randbedingungen eingehalten und die Rohrabschnitte immer auf die gleiche Weise eingebaut. In den Darstellungen sind die Integralen Intensitäten, die ein Maß für die Dicke bzw. die Belegung darstellen, als relative Einheiten gegen die Laufzeit der Testrohre aufgetragen.

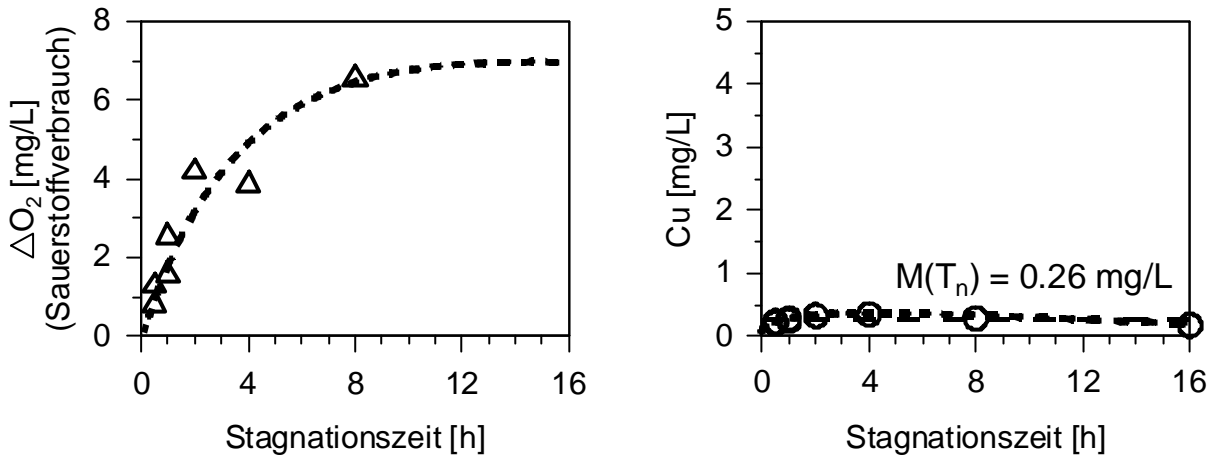
Ergebnisse

Die Bewertung der Ergebnisse erfolgt im Vergleich zum Verhalten der Testrecken, die mit reinen Natriumhydrogenkarbonatwässern, Versuchswasser W1 und W5 betrieben wurden (3 mmol/L Hydrogenkarbonat, 0,8 bis 0,9 mmol/L CO₂, pH = 6.9). Bei diesen Versuchswässern wurden zwei charakteristische Phasen festgestellt.

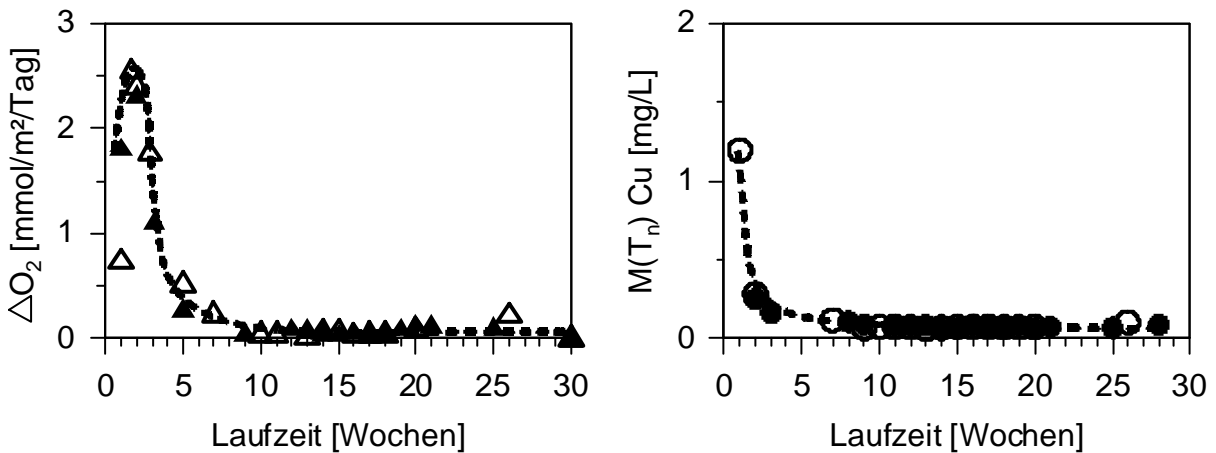
Phase 1, die hier als Anfangs- bzw. Einlaufphase bezeichnet wird, umfasst einen Zeitraum von ca. 6 – 8 Wochen und ist durch eine hohe Sauerstoffzehrung bei gleichzeitig niedrigen Kupferkonzentrationen gekennzeichnet. In den Bildern 3.a und 3.b sind beispielhaft für diese Phase die Stagnationskurven eines Testrohres nach einer Laufzeit von 2 Wochen dargestellt. Bild 4.a zeigt das zeitliche Verhalten der berechneten Sauerstoffverbrauchsrate. In dieser Anfangsphase wurden die höchsten Sauerstoffverbrauchsrate bei den reinen Bikarbonatwässern gemessen. Der Zusatz der in Tabelle 1 aufgeführten Wasserinhaltsstoffe führte in allen Fällen zu einer deutlichen Verringerung der Sauerstoffverbrauchsrate. Der im Wasser gelöste Sauerstoff von 6 bis 8 mg/L O₂ wurde während der Stagnation - abhängig von der Laufzeit der Testrohre - innerhalb von 3 bis 8 Stunden vollständig verbraucht. Dabei ging aber nur ein kleiner Teil des oxidierten Kupfers ins Bulkwasser über, Bild 3.b. Der überwiegende Teil des oxidierten Kupfers wurde zum Aufbau der Deckschicht verwendet. Kupferkonzentrationen über 1 mg/L wurden bei diesem Wasser nur in den ersten Tagen gemessen. Nach 3 Wochen Laufzeit lagen die arithmetischen Mittelwerte $M(T_n)$ für Kupfer bereits unter 0.1 mg/L, Bild 4.b. Nach einer Laufzeit von 5 bis 7 Wochen waren die Sauerstoffverbrauchsrate auf niedrige Werte im Bereich von 0.1 bis 0.2 mmol/m₂/Tag zurückgegangen, die charakteristisch für die Phase 2 sind.

Auf der Metalloberfläche wuchs zuerst eine dünne Schicht aus einwertigem Kupferoxid (Cu₂O), Cuprit auf, deren Bildung im wesentlichen nach 2 Wochen abgeschlossen war, und deren Dicke sich danach praktisch nicht mehr änderte. Die Cupritschicht war mechanisch nicht stabil und riss an einigen Stellen auf. Diese singulären Stellen wirkten als lokal begrenzte Kristallisationskeime, an denen bevorzugt die Entwicklung von Kristallen aus basischem Kupferkarbonat (Malachit) begann. Die Malachitkristalle wuchsen an diesen Stellen als Nadeln von der Oberfläche weg in alle Richtungen und formten klar abgegrenzte Überstrukturen. Am Beginn der Entwicklung zeigten sie sich als Büschel und nach vollständiger Ausbildung als „Seeigel“. Die Kristallstrukturen breiteten sich in lateraler Richtung aus bis nach etwa 6 Wochen die Oberfläche vollständig bedeckt war und dem unbewaffneten Auge als homogene Bedeckung grüner Färbung erschien. Bild 5 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer korrodierten Innenoberfläche eines Kupferrohres, das mit dem örtlichen Trinkwasser betrieben worden ist, Bild 6 zeigt eine Detailaufnahme eines „Seeigels“.

Die Bilder 7.a und 7.b zeigen das Wachstum der Cupritschicht, (Bild 7.a) und der Malachitbedeckung, (Bild 7.b), die mit der Diffraktionsanalyse und dem Ablöseverfahren verfolgt wurden. Nachdem der Aufbau der Deckschicht weitgehend abgeschlossen und die Oberfläche mit Malachit belegt war, ging die Sauerstoffzehrung stark zurück (vgl. Bild 4.a). Die Korrosionsreaktionen waren zu diesem Zeitpunkt nahezu zum Erliegen gekommen und ein quasistationärer Zustand hatte sich eingestellt. Die Kupferkonzentrationen wurden jetzt hauptsächlich von Auflösungs- und Fällungsprozessen bestimmt. Die Kupferendkonzentration stellte sich entsprechend der Löslichkeit der Malachitphase ein.



Bilder 3.a und 3.b: Stagnationskurven nach 2 Wochen Laufzeit. Versuchswasser W1 (3 mmol/L Hydrogenkarbonat, 0.8 mmol/L CO_2 , pH = 6.9)



Bilder 4.a und 4.b: Sauerstoffverbrauchsrate und arithmetische Mittelwerte $M(T_n)$ in Abhängigkeit von der Laufzeit. Versuchswasser W1 (3 mmol/L Hydrogenkarbonat, 0.8 mmol/L CO_2 , pH = 6.9)



Bild 5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer korrodierten Rohrinnenoberfläche [11,12].

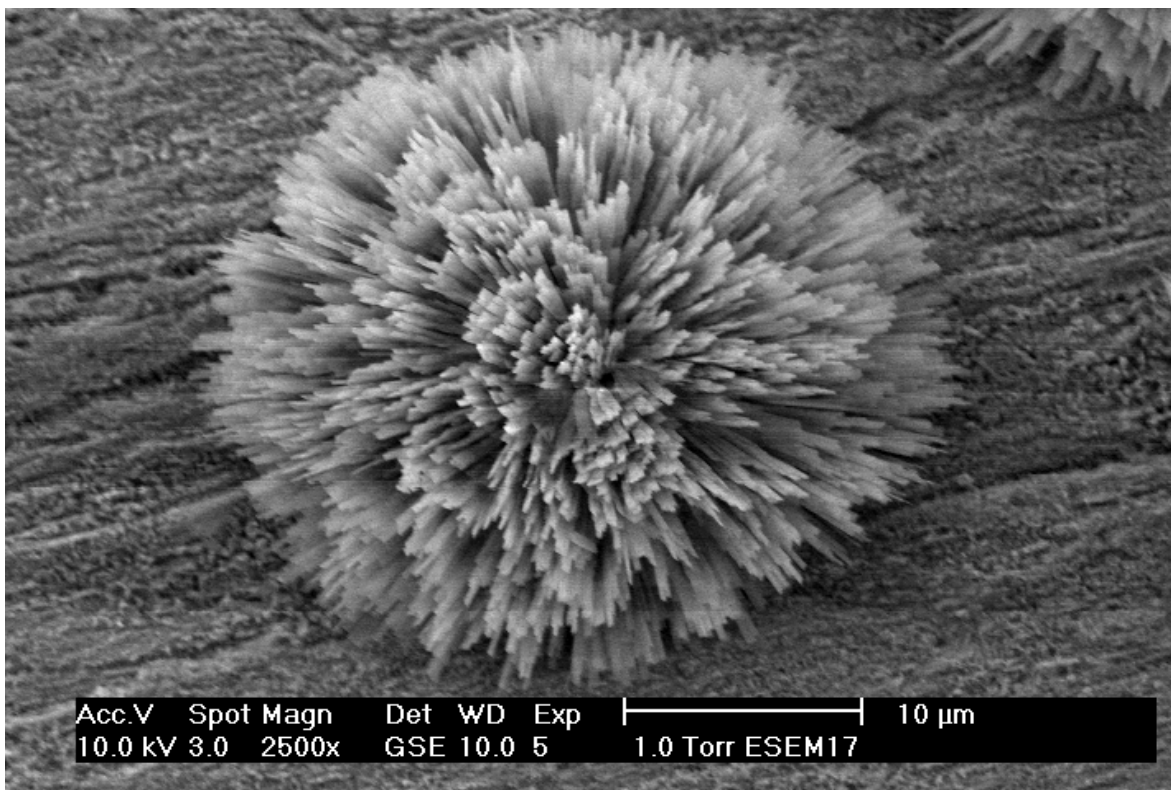
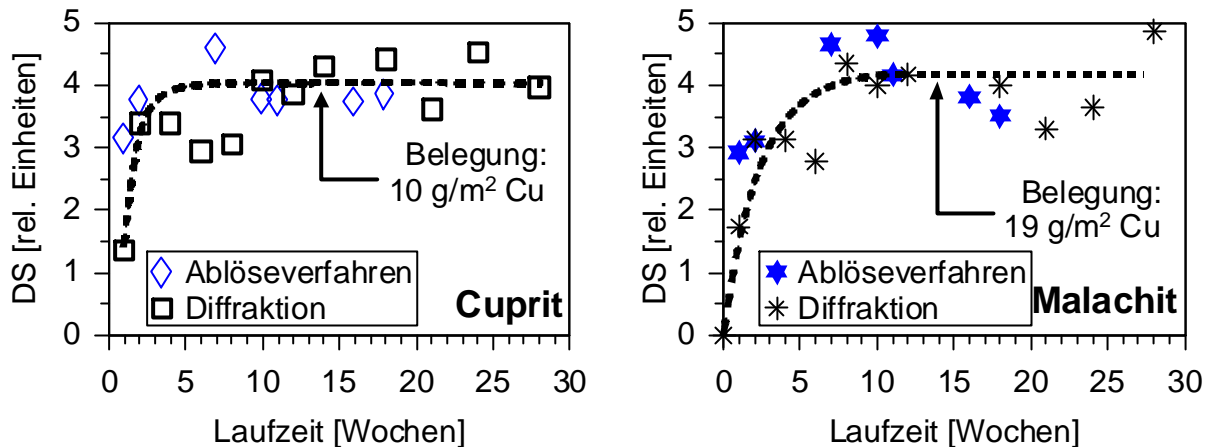


Bild 6: Rasterelektronenmikroskopische Detailaufnahme eines „Seeigels“ [11,12].



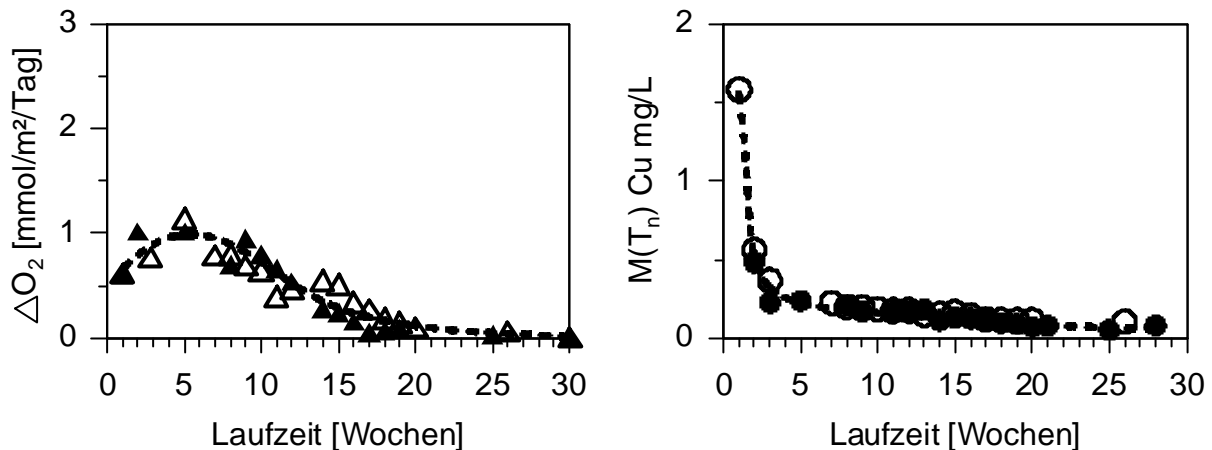
Bilder 7.a und 7.b: Zeitliche Entwicklung der Deckschichten. Ergebnisse von Diffraktions- und Ablöseuntersuchungen; Bild 7.a: Cupritschicht, Bild 7.b: Malachitbelegung. Angabe der Deckschichtentwicklung in relativen Einheiten. Versuchswasser W5 (3 mmol/L Hydrogenkarbonat, 0.8 mmol/L CO₂, pH = 6.9)

Einfluss von Sulfat und Chlorid

Bei einer vollständig ausgebildeten Deckschicht aus Malachit wird die Kupferkonzentration im wesentlichen von der CO₂- und der Hydrogenkarbonatkonzentration bestimmt. Der Zusatz von Natriumchlorid und Natriumsulfat hatte in dieser Phase praktisch keinen messbaren Einfluss auf den Sauerstoffverbrauch und die Kupferkonzentration, wie Batchversuche mit synthetisch hergestellten Malachit und Untersuchungen mit Testrohren, deren Deckschichten mit Natriumhydrogenkarbonatwasser gebildet worden waren, gezeigt haben.

Der Einfluss des Sulfats zeigte sich hauptsächlich in der Anfangsphase. Das zugegebene Sulfat führte zu einer Verringerung der Korrosionsraten. Durch das geringere Kupferangebot verringerte sich auch die Wachstumsgeschwindigkeit der Deckschicht. Die Malachitbildung setzte später ein und führte aufgrund der geringeren Übersättigungen an der Rohrinneoberfläche zu einem langsameren Wachstum der Malachitkristalle und zu dickeren Nadeln. Die Anfangsphase verlängerte sich mit dem Sulfatzusatz auf 20 bis 25 Wochen. Nachdem die Oberfläche vollständig mit Malachitkristallen belegt war, verhielten sich diese Testrohre wie die mit Hydrogenkarbonatwasser ohne Zusatz betriebenen Referenzrohre.

Der Anteil des in Lösung gegangenen Kupfers war hier aber deutlich höher als beim reinen Hydrogenkarbonatwasser und führte zu einer messbaren Erhöhung der Kupferkonzentrationen im Bulkwasser. Aber auch hier lagen die arithmetischen Mittelwerte $M(T_n)$ mit Werten im Bereich von 0.25 mg/L deutlich unter dem Parameterwert der europäischen Trinkwasserrichtlinie von 2 mg/L. Die Bilder 8.a und 8.b beschreiben das zeitliche Verhalten der Sauerstoffverbrauchsraten und der arithmetischen Mittelwerte $M(T_n)$ für Kupfer.



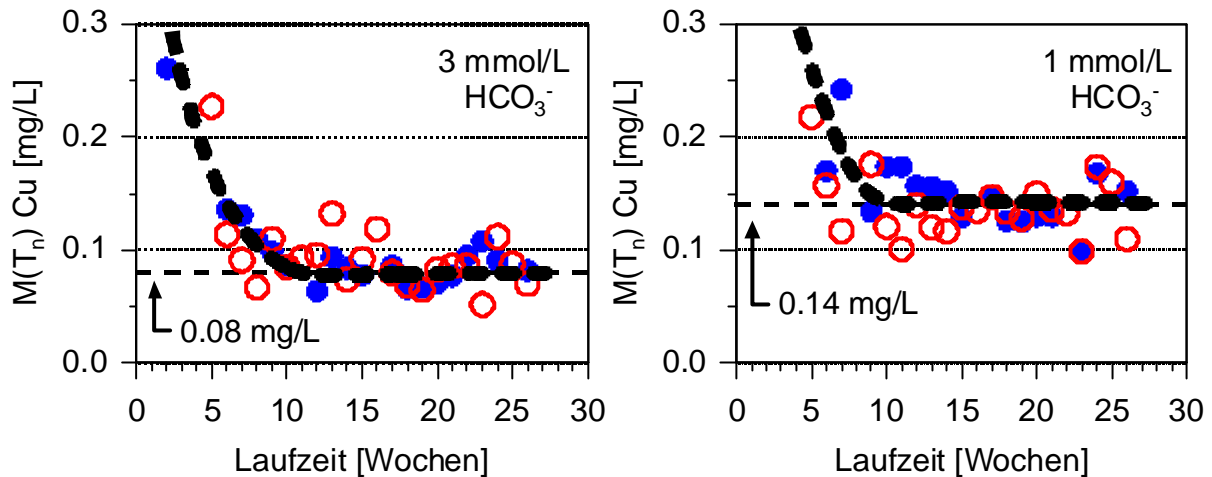
Bilder 8.a und 8.b: Sauerstoffverbrauchsrate und arithmetische Mittelwerte $M(T_n)$ für Kupfer in Abhängigkeit von der Laufzeit. Versuchswasser W2 (3 mmol/L Hydrogenkarbonat, 0.8 mmol/L CO_2 , 2 mmol/L Sulfat, pH = 6.9)

Der Zusatz von 4 mmol/L Chlorid, Versuchswasser W3, führte zu einer weiteren Verringerung der Korrosionsgeschwindigkeiten, des verfügbaren oxidierten Kupfers und zu einer Erhöhung der Kupferkonzentrationen. Die Zunahme der Kupferkonzentrationen erfolgte von einem niedrigen Niveau aus. Die arithmetischen Mittelwerte $M(T_n)$ für Kupfer blieben während der gesamten Versuchsdauer deutlich unter dem Parameterwert von 2 mg/L. Bereits nach 6 Wochen Laufzeit lagen die Werte im Bereich von 0.3 mg/L. Aufgrund des noch geringeren Kupferangebotes wurde der Deckschichtaufbau gegenüber den bereits diskutierten Versuchswässern noch weiter verzögert.

Beim Versuchswasser W4 mit Zusatz von 1 mmol/L Sulfat und 2 mmol/L Chlorid wurde das Korrosions-, Migrations- und Schichtbildungsverhalten im Wesentlichen vom Chlorid bestimmt. Bei beiden Versuchswässern mit Chloridzusatz wurde innerhalb der ersten 26 Wochen noch kein stationärer Zustand erreicht.

Einfluss der Hydrogenkarbonatkonzentration

Untersuchungen mit den Versuchswässern W1B bis W4B mit einer Hydrogenkarbonatkonzentration von 1 mmol/L und einem pH-Wert von 6.4 bestätigten das bei den Versuchswässern mit 3 mmol/L Hydrogenkarbonat beobachtete Verhalten. Die Kupferkonzentrationen stiegen in dieser Versuchsreihe (Bild 9.b) gegenüber den Versuchswässern mit 3 mmol/L Hydrogenkarbonat (Bild 9.a) zwar messbar an, der niedrigere pH-Wert und die niedrigere Hydrogenkarbonatkonzentration führten aber zu keinem grundsätzlich anderen Verhalten. Auch hier lagen die arithmetischen Mittelwerte $M(T_n)$ für Kupfer nach 6 Wochen Laufzeit mit 0,14 mg/L ausreichend weit vom Parameterwert von 2 mg/L entfernt.



Bilder 9.a und 9.b: Einfluss der Hydrogenkarbonatkonzentration und des pH-Wertes auf die Kupferabgabe. Vergleich der arithmetische Mittelwerte $M(T_n)$ in Abhängigkeit von der Laufzeit.

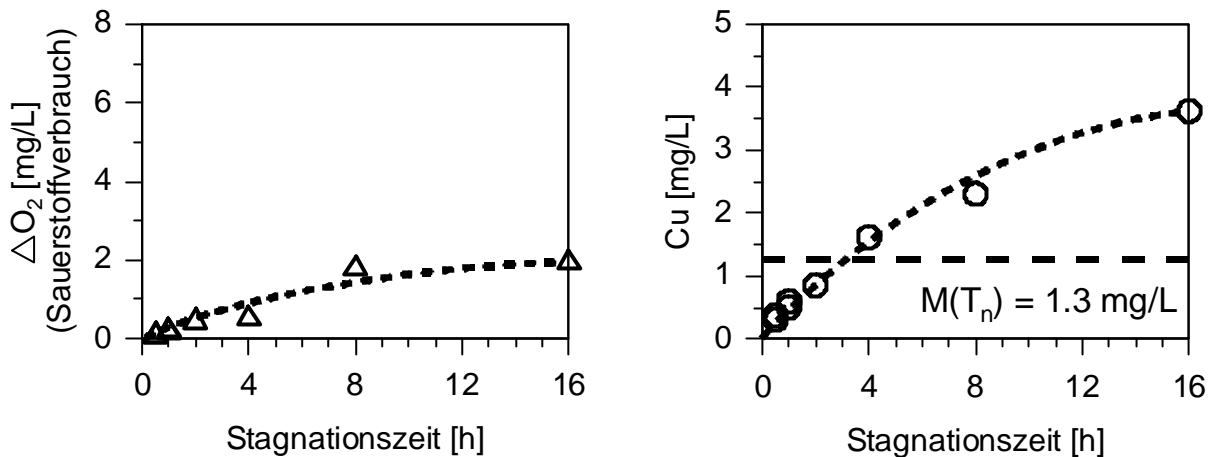
Bild 9.a: Versuchswasser W1 (3 mmol/L Hydrogenkarbonat, 0.8 mmol/L CO₂, pH = 6.9)

Bild 9.b: Versuchswasser W1B (1 mmol/L Hydrogenkarbonat, 0.9 mmol/L CO₂, pH = 6.5)

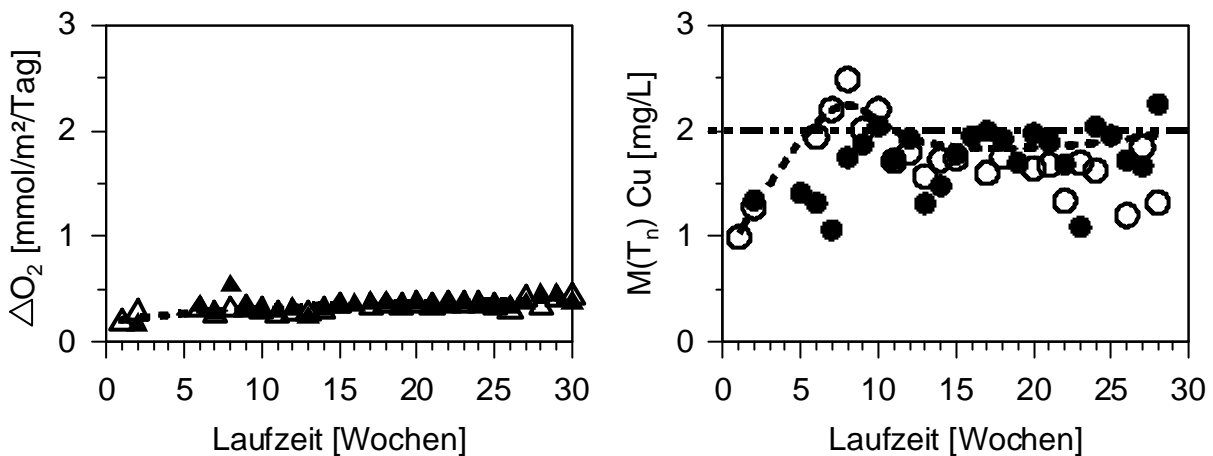
Einfluss natürlicher organischer Wasserinhaltsstoffe

Der Zusatz natürlicher organischer Wasserinhaltsstoffe aus dem Hohlohsee (Versuchswässer W5 bis W8) führte zu einer grundlegenden Änderung des Korrosionsverhaltens. Die Sauerstoffverbrauchsraten gingen signifikant zurück, während gleichzeitig die Kupferkonzentrationen bis auf 8 mg/L anstiegen. Die beobachteten Effekte waren im untersuchten Konzentrationsbereich von 0.5 bis 2 mg/L C unabhängig von der DOC-Konzentration. Die Stagnationskurven, die Sauerstoffverbrauchsraten und die arithmetischen Mittelwerte $M(T_n)$ der einzelnen Versuchswässer unterschieden sich praktisch nicht. Die arithmetischen Mittelwerte $M(T_n)$ lagen bei allen Versuchswässern im Mittel zwischen 1.5 und 2.1 mg/L. Der Parameterwert der europäischen Trinkwasserrichtlinie von 2 mg/L wurde während der Laufzeit der Testrohre zeitweise überschritten. In den Bildern 10.a bis 11.b ist das Verhalten der untersuchten Testrohre beispielhaft am Verhalten der Testrohre mit dem Versuchswasser W6 (3 mmol/L Hydrogenkarbonat, 0.9 mmol/L CO₂, DOC = 0.5 mg/L) dargestellt. Die Bilder 10.a und 10.b zeigen die gemessenen Stagnationskurven nach einer Laufzeit von 2 Wochen, die Bilder 11.a und 11.b die zugehörigen Sauerstoffverbrauchsraten und die arithmetischen Mittelwerte $M(T_n)$ für Kupfer als Funktion der Laufzeit.

Die zugesetzten organischen Wasserinhaltsstoffe verzögerten das Wachstum der einwertigen Kupferoxidschicht Cuprit und verhinderten während des Beobachtungszeitraums die Bildung der Malachitschicht.

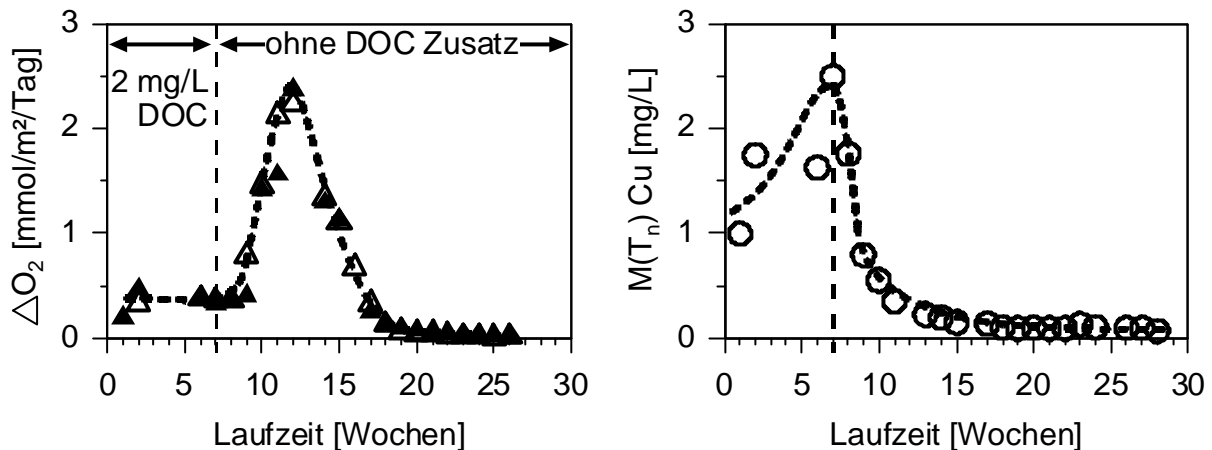


Bilder 10.a und 10.b: Stagnationskurven nach 2 Wochen Laufzeit. Versuchswasser W5 (3 mmol/L Hydrogenkarbonat, 0.9 mmol/L CO_2 , pH = 6.9, DOC = 0.5 mg/L C)



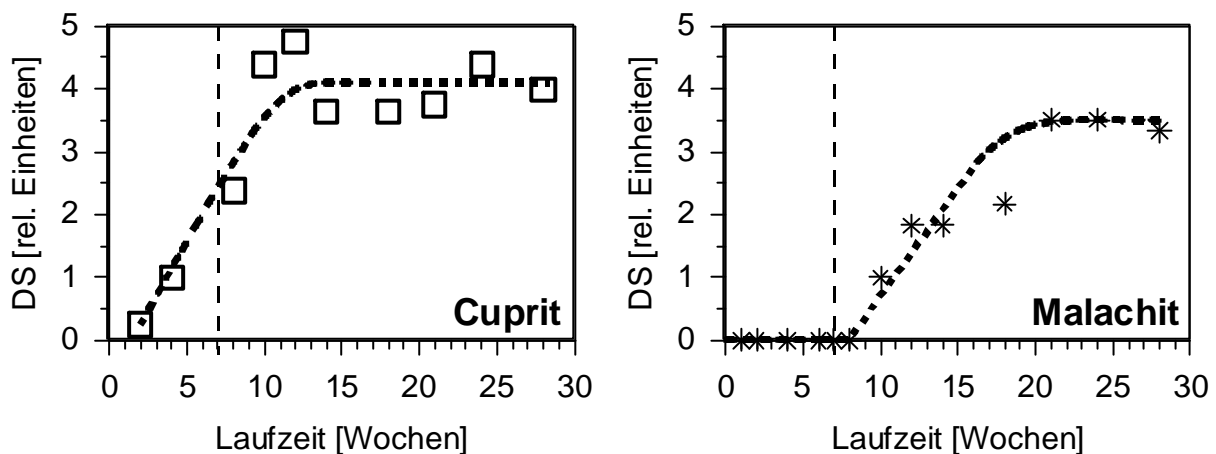
Bilder 11.a und 11.b: Sauerstoffverbrauchsrate und arithmetische Mittelwerte $M(T_n)$ für Kupfer in Abhängigkeit von der Laufzeit. Versuchswasser W6 (3 mmol/L Hydrogenkarbonat, 0.9 mmol/L CO_2 , pH = 6.9, DOC = 0.5 mg/L C)

Die Bilder 12.a bis 13.b zeigen die Ergebnisse einer Versuchsreihe mit Versuchswasser W8 (3 mmol/L Hydrogenkarbonat, 0.9 mmol/L CO_2 , pH = 6.9, DOC = 2.0 mg/L C) bei der die Zugabe der natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffe nach 7 Wochen Laufzeit abgestellt wurde. Nachdem die Dosierung der natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffe beendet war, stiegen die Sauerstoffverbrauchsrate innerhalb von 3 Wochen von ca. 0.4 auf ca. 2.5 mmol/m²/Tag an, während gleichzeitig die arithmetischen Mittelwerte $M(T_n)$ von ca. 2.5 auf ca. 0.2 mg/L ebenfalls deutlich zurückgingen (Bilder 12.a und 12.b). Der Aufbau der Deckschicht war, wie am Rückgang der Sauerstoffverbrauchsrate zu erkennen ist, nach ca. 10 Wochen weitgehend abgeschlossen. Die Bildung der Deckschicht wurde durch den vorherigen Betrieb mit natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen deutlich verlangsamt. Dieser Befund wurde durch die Ergebnisse der Diffraktionsuntersuchungen (Bilder 13.a und 13.b) bestätigt. Die Bildung der Malachitschicht setzte einige Tage nachdem die Dosierung der natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffe abgestellt worden war, ein (Bild 13.a).



Bilder 12.a und 12.b: Einfluss natürlicher organischer Wasserinhaltsstoffe auf die Sauerstoffverbrauchsraten und die arithmetische Mittelwerte $M(T_n)$. Untersuchungen mit Änderung der DOC Dosierung.

Versuchswasser W8 (3 mmol/L Hydrogenkarbonat, 0.9 mmol/L CO₂, pH = 6.9).
0 bis 7 Wochen DOC = 2.0 mg/L C, ab 8. Woche DOC = 0 mg/L C.



Bilder 13.a und 13.b: Diffraktionsuntersuchungen, Untersuchungen mit Änderung der DOC Dosierung: Bild 13.a: Zeitliche Entwicklung der Cupritschicht, Bild 13.b: Zeitliche Entwicklung der Malachitbedeckung. Angabe der Deckschichtentwicklung in relativen Einheiten.

Versuchswasser W8 (3 mmol/L Hydrogenkarbonat, 0.9 mmol/L CO₂, pH = 6.9).
0 bis 7 Wochen DOC = 2.0 mg/L C, ab 8. Woche DOC = 0 mg/L C.

Einfluss von Inhibitoren (ortho-Phosphat)

Die Untersuchungen zum Einfluss von Inhibitoren auf das Korrosions- und Kupferabgabeverhalten sowie auf die Entwicklung der Deckschichten wurden mit ortho-Phosphat durchgeführt. Die Zugabe dieses Inhibitors führte hier bei unterschiedlichen Wässern zu gegensätzlichen Auswirkungen. Es wurde sowohl eine Zunahme als auch eine Abnahme der Kupferkonzentrationen gegenüber den Versuchswässern

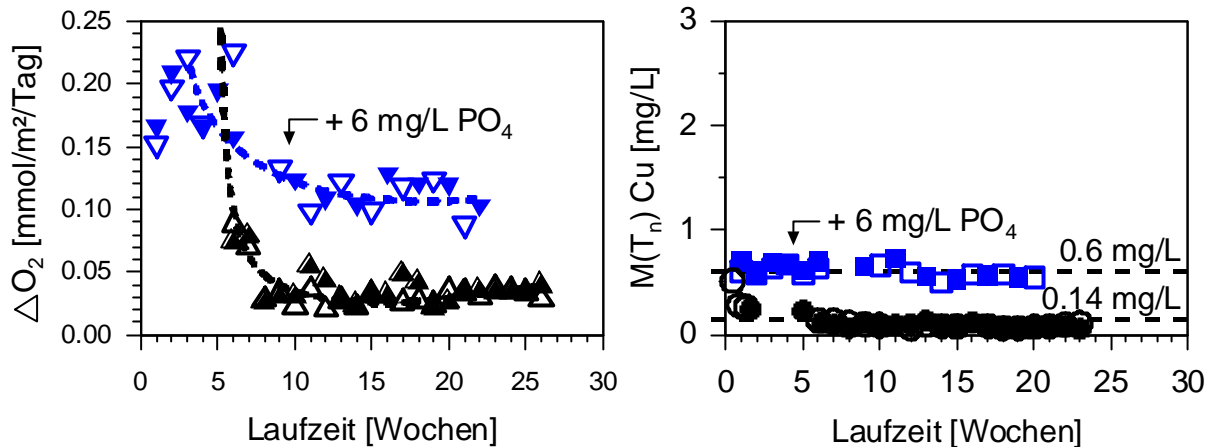
ohne Phosphatzusatz beobachtet. Diese unterschiedliche Verhaltensweise soll beispielhaft an den Ergebnissen des Versuchswassers W5 (3 mmol/L Hydrogenkarbonat, 0.9 mmol/L CO₂, pH = 6.9) und W7 (3 mmol/L Hydrogenkarbonat, 0.9 mmol/L CO₂, pH = 6.9, DOC = 1.0 mg/L C), die sich nur im Gehalt der organischen Wasserinhaltsstoffe unterscheiden, gezeigt werden.

In den Bildern 14.a und 14.b sind die Ergebnisse des Versuchswassers W5 dargestellt. Die Testrohre der beiden Versuchsreihen wurden von Beginn an mit dem inhibierten (6 mg/L o-PO₄³⁻) bzw. nicht inhibierten Versuchswasser betrieben. Das Verhalten des nicht inhibierten Versuchswassers W1/W5 wurde an den Bildern 4.a und 4.b. bereits beschrieben. Durch die Zugabe des Inhibitors wurde die Sauerstoffzehrung in der Anfangsphase gegenüber dem Vergleichswasser vermindert, die Sauerstoffverbrauchsraten lagen um den Faktor 10 niedriger. Die hohe Sauerstoffzehrung, die beim Versuchswasser ohne Inhibitor in dieser Phase zur Ausbildung der Malachitschicht geführt hatte, wurde durch das Phosphat wirkungsvoll verhindert. Die Sauerstoffverbrauchsraten gingen innerhalb der ersten 10 Wochen von ca. 0.25 auf ca. 0.1 mmol/m²/Tag zurück und änderten sich von da ab nicht mehr (Bild 14.b). Sie lagen damit deutlich über den Werten des nicht inhibierten Wassers, die nach dem Ende der Malachitbildungsphase schnell zurückgegangen waren.

Das Phosphat führte hier auch zu einer deutlichen Erhöhung der Kupferabgabe und der arithmetischen Mittelwerte M(T_n) von ca. 0.14 auf 0.6 mg/L (Bild 14.b). Auf Grund des niedrigen Kupferangebots und der Komplexbildungswirkung des zugesetzten Phosphats, die bei diesem Versuchswasser zu höheren Löslichkeiten der Kupferfestphasen führte, konnten sich im Beobachtungszeitraum keine ausgeprägten Deckschichten entwickeln.

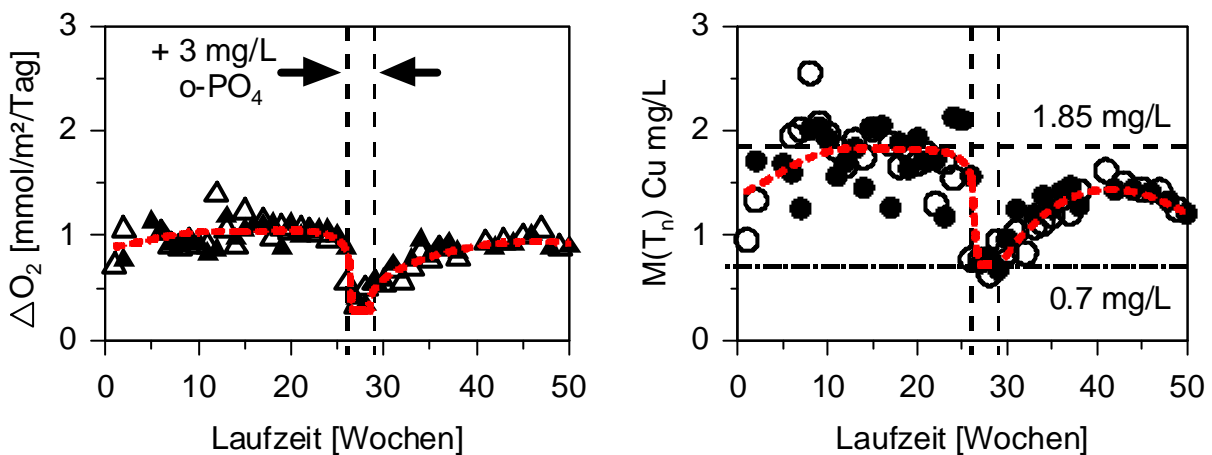
Bei der Versuchsreihe mit Versuchswasser W7 (3 mmol/L Hydrogenkarbonat, 0.9 mmol/L CO₂, pH = 6.9, DOC = 1.0 mg/L C) wurde der Inhibitor (3 mg/L ortho-Phosphat) nach einer Betriebszeit von 26 Wochen für einen begrenzten Zeitraum von 3 Wochen zugegeben. Hier führte die Zugabe des Phosphats zu einer deutlichen Verringerung sowohl der Sauerstoffverbrauchsraten als auch der arithmetischen Mittelwerte M(T_n) (Bilder 15.a und 15.b). Die arithmetischen Mittelwerte gingen von 1.85 auf 0.7 mg/L Kupfer zurück. Die Wirkung des Phosphats setzte sehr schnell ein und hielt auch nach Beendigung der Zugabe eine Zeit lang an. 10 Wochen nach dem Ende der Phosphatzugabe waren die alten Werte vor der Inhibitorzugabe wieder erreicht.

Die Zugabe des Phosphats führte beim DOC freien Versuchswasser zu einer Erhöhung, beim DOC haltigen Versuchswasser zu einer Erniedrigung der Kupferwerte. In beiden Fällen lagen die arithmetischen Mittelwerte M(T_n) für Kupfer mit 0.6 und 0.7 mg/L deutlich unter dem Parameterwert der europäischen Trinkwasserrichtlinie von 2 mg/L.



Bilder 14.a und 14.b: Einfluss von ortho-Phosphat auf die Sauerstoffverbrauchsraten und die Kupferabgabe.

Versuchswasser W5 (0.9 mmol/L CO₂, 3 mmol/L Hydrogenkarbonat, pH = 6.9) mit und ohne Zugabe von 6 mg/L ortho-Phosphat.



Bilder 15.a und 15.b: Einfluss von Phosphat auf die Sauerstoffverbrauchsraten und die Kupferabgabe.

Versuchswasser W7 (0.9 mmol/L CO₂, 3 mmol/L Hydrogenkarbonat, pH = 6.9, DOC = 1 mg/L C) Zugabe von 3 mg/L ortho-Phosphat von Woche 26 bis 29

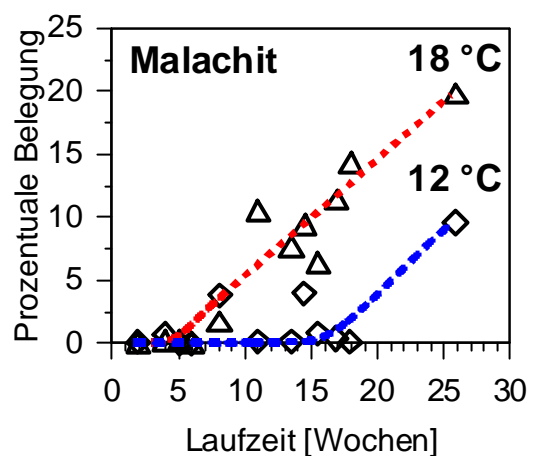
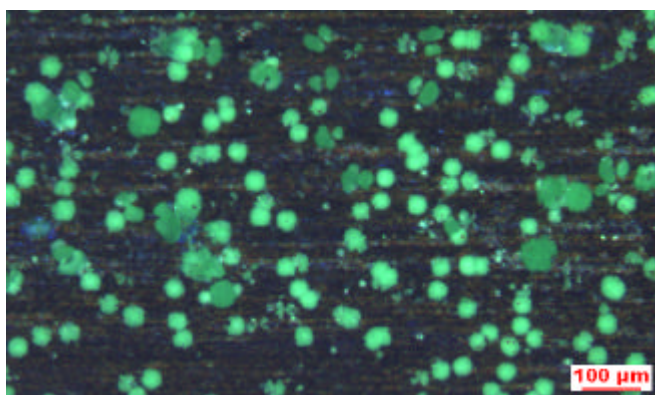
Einfluss der Temperatur auf die Malachitbildung

Zur Untersuchung des Einflusses der Wasserbeschaffenheit und der Betriebsbedingungen auf die Bildung von Malachit in Kupferinstallationen wurden von MERKEL in einem gesonderten Arbeitsteil spezielle Versuchsreihen mit Testrohanlagen und Batchversuche durchgeführt [10-13].

Bild 16.b zeigt das Ergebnis einer Versuchsreihe, die mit Testrohren in temperierten Teststrecken durchgeführt wurde. Die Testrohre wurden mit dem örtlichen Leitungswasser mit Wassertemperaturen von 12°C und 18°C betrieben. Zur Beobachtung der Deckschichtentwicklung wurden in regelmäßigen Abständen von den Testrohren

Rohrproben abgeschnitten und ausgewertet. Die Belegung der Innenoberflächen mit Korrosionsprodukten erfolgt im Allgemeinen nicht gleichmäßig. So gibt es häufig Unterschiede in der Belegung zwischen der 12-Uhr- und der 6-Uhr-Lage. Um unter diesen Bedingungen repräsentative Informationen über die Belegung zu erhalten, müssen deshalb ausreichend große Flächen ausgewertet werden. Die Untersuchungen wurden mit der im Abschnitt „Optische Verfahren“ beschriebenen Methode durchgeführt und bis zu 2 cm² große Flächen ausgewertet. Bild 16.a zeigt die Innenoberfläche eines Rohrabschnittes in der 6-Uhr-Lage nach einer Laufzeit von 26 Wochen.

Der Zeitpunkt an dem die Malachitbildung messbar beginnt, hängt bei diesem Versuchswasser sehr stark von der Temperatur ab. Beim Testrohr mit einer Betriebstemperatur von 18°C ist dieser Zeitpunkt nach ca. 3 bis 5 Wochen Laufzeit anzusetzen, während beim Testrohr mit 12°C die Malachitbildung erst nach ca. 17 Wochen erkennbar einsetzt.



Bilder 16.a und 16.b: Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Malachitbelegung. Testrohre mit Betriebstemperaturen von 12 °C und 18 °C.

Versuchswasser: örtliches Leitungswasser

Bild 16.a: Innenoberfläche eines Rohrabschnittes nach einer Laufzeit von 25 Wochen, Betriebstemperatur 18°C. Bild 16.b: Zeitliche Entwicklung der Belegung der Rohrinneoberfläche mit Malachit.

Zusammenfassung

Die vorgestellten Ergebnisse bestätigen den gewählten Ansatz: Mit den beschriebenen Untersuchungsmethoden und dem Konzept synthetischer Versuchswässer kann der Einfluss einzelner Wasserinhaltsstoffe auf das Korrosions- und Metallabgabeverhalten sowohl selektiv als auch in Kombination mit anderen Wasserinhaltsstoffen gezielt und erfolgreich untersucht werden. Die für diese Untersuchungen entwickelten Versuchsanlagen und Beprobungseinrichtungen haben sich für den praktischen Dauereinsatz als robust und zuverlässig erwiesen.

Zwischen der Sauerstoffmenge, die während der Stagnation verbraucht wird, und der Kupfermenge, die während der Stagnation an das Wasser abgegeben wird, existiert keine starre Kopplung.

Die aktuellen Kupferkonzentrationen resultieren aus einem komplexen Zusammenspiel der an der Korrosion beteiligten Reaktionen.

Bei reinen Hydrogenkarbonatwässern wurden in den ersten 6 Wochen sehr hohe Sauerstoffverbrauchsraten bei gleichzeitig sehr niedrigen Kupferkonzentrationen festgestellt. Das oxidierte Kupfer wurde für die Bildung einer Deckschicht aus Cuprit und Malachit verwendet. Danach gingen die Sauerstoffverbrauchsraten signifikant zurück, die Kupferkonzentrationen blieben niedrig.

Sulfat und Chlorid führten zu einer Verlangsamung der Sauerstoffverbrauchsraten, zu einer leichten Erhöhung der Kupferkonzentrationen und zu einem langsameren Wachstum der Deckschichten. Chlorid wirkte hier stärker als Sulfat. Die Kupferkonzentrationen blieben deutlich unter 2 mg/L.

Der Zusatz der hier verwendeten natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffe bewirkte niedrigere Sauerstoffverbrauchsraten, signifikant höhere Kupferkonzentrationen und eine massive Hemmung des Deckschichtwachstums. Bereits eine DOC-Konzentration von 0.5 mg/L C reichte aus, um das Korrosions- und Kupferabgabeverhalten entscheidend zu verändern und die arithmetischen Mittelwerte $M(T_n)$ auf 2 mg/L zu erhöhen.

Die Wirkung von ortho-Phosphat bei diesen Versuchen war abhängig von der An- oder Abwesenheit natürlicher organischer Wasserinhaltsstoffe. Bei den Versuchswässern ohne natürliche organische Wasserinhaltsstoffe bewirkte der Zusatz von ortho-Phosphat eine deutliche Erhöhung der Sauerstoffverbrauchsraten und der Kupferabgabe, bei den Versuchswässern mit natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen eine deutliche Erniedrigung derselben. Bei beiden Wässern mit Phosphatzusatz lagen die arithmetischen Mittelwerte $M(T_n)$ mit 0.6 bzw. 0.7 mg/L Kupfer deutlich unter dem Parameterwert von 2 mg/L.

Ausblick

Als Ergänzung zu den bisherigen Korrosionsuntersuchungen mit Wässern mit natürlichen organischen Inhaltsstoffen aus dem Hohlohsee sind weitere Untersuchungen mit einem Grundwasser-DOC in Vorbereitung. Zur Identifizierung der funktionalen Bestandteile und Gruppen sind Versuche mit synthetisch hergestellten Modellsubstanzen wie z.B. der Mellitsäure geplant. Die Untersuchungen zum Temperatureinfluss und zur Wirkung von Phosphaten sollen vertieft werden.

Eine zusätzliche und für diese Untersuchungen unabdingbare Aufgabe stellt die Charakterisierung natürlicher organischer Wasserinhaltsstoffe im Hinblick auf ihre Wirkungen auf das Korrosionsverhalten von Kupfer- und Kupferlegierungen dar. Hierfür sind geeignete Methoden zu entwickeln.

Ziel der geplanten Arbeiten ist, die Datenbasis zu erweitern, um die Mechanismen besser verstehen zu können. Das Modell soll weiter entwickelt werden, um den großen Versuchsaufwand zu verringern, der z.Zt. noch erforderlich ist, um die Schwermetallabgabe aus Trinkwasser-Installationen aus Kupfer und Kupferwerkstoffen zu erfassen und die Wirkung von Wasseraufbereitungsmaßnahmen, zu bewerten.

Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF 02-WT9826/5) und der Vereinigung des Gas- und Wasserfachs (W22/98 und W43/99) für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

[1] EG-Richtlinie; Richtlinie des Rates über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch vom 15. Juli 1980 (80/778/ESW); Amtsblatt der europäischen Gemeinschaft Nr. L 229 vom 30.08.1980, S. 11 - 29

[2] Bundesministerium für Gesundheit: Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung, BGBl. Teil I, Nr. 24 (2001) 959-979

[3] DIN 50930, Teil 1. Korrosion der Metalle. Korrosion metallischer Werkstoffe im Innern von Rohrleitungen, Behältern und Apparaten bei Korrosionsbelastung durch Wässer. Allgemeines, Berlin (1993)

[4] DIN 50930, Teil 5. Korrosion der Metalle. Korrosion metallischer Werkstoffe im Innern von Rohrleitungen, Behältern und Apparaten bei Korrosionsbelastung durch Wässer. Beurteilung der Korrosionswahrscheinlichkeit von Kupfer und Kupferwerkstoffen, Berlin (1993)

[5] DIN 50930, Teil 6. Korrosion der Metalle. Korrosion metallischer Werkstoffe im Innern von Rohrleitungen, Behältern und Apparaten bei Korrosionsbelastung durch Wässer, Beeinflussung der Trinkwasserbeschaffenheit, Berlin (2001)

[6] Ives, D. J. G., Rawson, A. E.: Copper Corrosion. I. Thermodynamic Aspects Journ. Electroch. Soc. 109 (1962) 447-451

[7] Werner, W.: Untersuchungen zum Mechanismus der Flächenkorrosion in Trinkwasserleitungen aus Kupfer, Dissertation, Universität Karlsruhe (1992)

[8] Werner, W., Groß, H. J., Gerlach, M., Horvath, D., Sontheimer, H.: Untersuchungen zur Flächenkorrosion des Kupfers, gwf Wasser-Abwasser 135/2 (1994) 92-103

[9] Werner, W., Groß, H. J., Merkel, T., Eberle, S. H.: Korrosionsforschung: Einfluss von Wasserinhaltsstoffen auf die Abgabe von Kupfer aus Trinkwasserleitungen, in: 5 Jahre Heinrich-Sontheimer-Laboratorium (HSL). Praxisnahe Forschung und Projektmanagement. Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser Karlsruhe 13 (2000) 71-90

[10] Merkel, T., Gross, H. J., Beuchle, G., Eberle, S. H.: Kupferkorrosion. Untersuchungen zur Deckschichtbildung und zur Korrosionskinetik, gwa 81 (2001) 511-519

- [11] Merkel, T. H., Groß, H. J., Werner, W., Dahlke, T., Reicherter, S., Beuchle, G., Eberle, S. H.: Copper corrosion by-product release in long-term stagnation experiments, *Wat. Res.* 36 (2002) 1547-1555
- [12] Merkel, T.: Untersuchungen zu den chemischen Reaktionen bei der Flächenkorrosion des Kupfers in Trinkwasserinstallationen, Dissertation Universität Karlsruhe (2002), Schriftenreihe des Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe 2003.
- [13] Merkel, T., Detscher, E., Groß, H.-J., Eberle, S.: Korrosionsforschung: Computergestützte Lichtmikroskopie und hochauflösende Röntgendiffraktion als moderne Methoden zur Deckschichtcharakterisierung, in: 5 Jahre Heinrich-Sontheimer-Laboratorium (HSL). Praxisnahe Forschung und Projektmanagement, Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser Karlsruhe, 13 (2000) 51-69
- [14] Schock, M.R., Lytle, D.A., Clement, J.A.: Effect of pH, DIC, orthophosphate and sulfate on drinking water cuprosolvency EPA 600/R-95/085 Washington DC (1995)
- [15] Frimmel, F.H., Abbt-Braun, G.: Basic Characterization of Reference NOM from Central Europe - Similarities and Differences. *Environment International*, Vol. 25, No. 2/3, 191-207 (1999).
- [16] Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment, ROSE I, Oct 6-8, 1997, Karlsruhe Germany . Veröffentlichungen des Lehrstuhls für Wasserchemie und der DVGW Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut, Heft 35
- [17] Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment, ROSE II, Aug 1-3, 2000, Karlsruhe Germany. Veröffentlichungen des Lehrstuhls für Wasserchemie und der DVGW Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut, Heft 36
- [18] Leroy, P., Rigal, S., Baron, J., van den Hoven, T., Saats, N., Morlot, M., Autegelle, C., Wagner, I., Werner, W., Oliphant, R., Conroy, P., Miller, R.: Co-normative research on test methods for materials in contact with drinking water - Metallic materials, CRECEP, Paris (2000)
- [19] Rudek, R.: Untersuchungen zum Einfluss von natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen auf die Vorgänge bei der Korrosion in Trinkwasserinstallationen, Dissertation Universität Karlsruhe 1979.
- [20] Huber S.A.; Frimmel, F.H.: Gelchromatographie mit Kohlenstoffdetektion (LC-OCD): Ein rasches und aussagekräftiges Verfahren zur Charakterisierung hydrophiler organischer Wasserinhaltsstoffe. *Vom Wasser*, 86, 277-290 (1996).
- [21] Huber, S.: Charakterisierung des gelösten organischen Kohlenstoffs in einer Probe vom Hohlohsee, Schwarzwald (Analysenauftrag), Karlsruhe (2002)
- [22] DIN 50931, Teil 1. Korrosion der Metalle. Korrosionsversuche mit Trinkwässern. Veränderung der Trinkwasserbeschaffenheit, Berlin (1999)
- [23] Technische Regel GW 392. Nahtlos gezogene Rohre aus Kupfer für Gas- und Wasserinstallationen; Anforderungen und Prüfbestimmungen, Bonn (1997)