

Korrosionsrisikoabschätzung zur Ableitung von Instandhaltungsstrategien

Angelika Becker
IWW Water Centre, Moritzstraße 26, 45476 Mülheim an der Ruhr
Germany

Abstract

The maintenance of water distribution systems is essential to protect water quality. One of the main influencing factors is the corrosion behaviour of the installed pipe and fitting materials due to the interaction with the drinking water corrosion properties. Frequently mentioned customer complaints are problems with discoloration or red water problems. Apart from the noncompliance with the drinking water directive (limits for ion concentration, turbidity) optical problems with red water lead to a significant loss of image of the water company.

Especially in the course of changing the corrosion conditions (modification the water quality with respect to water treatment processes, alteration of supply structure) specified marginal requirements are taken into account. An expert analysis and an opportune estimation of the corrosion risk on basis of technical standards and corresponding well-founded corrosion knowledge can prevent negative consequences to drinking water quality and physical life of materials.

Kurzfassung

Größere Teile des Rohrnetzes der Öffentlichen Wasserversorgung in Deutschland bestehen noch aus alten ungeschützten Stahl- und Gussrohren. Ein nicht unerheblicher Anteil von Korrosionsproblemen, die sich insbesondere durch Trübungen und Rostwasserprobleme zeigen, könnte durch richtige Anwendung von bereits vorhandenem Korrosionswissen und durch die Auswahl geeigneter Schutzmaßnahmen vermieden werden.

Die Erfordernisse des Korrosionsschutzes sind daher bei Planung, Erstellung und Betrieb der Anlagen und selbstverständlich auch bei deren Instandhaltung zu berücksichtigen. Die Lösung von bereits realen oder auch unter sich verändernden Versorgungsbedingungen prognostizierbaren Korrosionsproblemen ist somit nicht nur eine Frage der zukünftigen Werkstoffwahl, sondern erfordert eine ganzheitliche Betrachtung des Korrosionssystems - insbesondere im Hinblick auf den Altbestand.

Einleitung

Bei dem Transport des Trinkwassers durch die unterschiedlichen Rohrleitungssysteme führt die Wechselwirkung zwischen dem Wasser und dem Werkstoff generell aufgrund von Korrosionsprozessen nicht nur zu einer Beeinflussung der Rohrwerkstoffe durch die Wasserinhaltsstoffe, sondern auch der Wasserqualität durch die Werkstoffe. Vor dem Hintergrund sind die Kriterien zu betrachten, die sowohl zu der Auswahl der geeigneten Rohrwerkstoffe als auch – im Falle der Änderung der Wasserbeschaffenheit – zur Auswahl desjenigen Aufbereitungsverfahrens führen sollte,

bei dem durch die naturgesetzlich ablaufenden Wechselwirkungen zwischen Wasser und Werkstoff eine möglichst geringe gegenseitige Beeinflussung erfolgt.

Neben diesen Anforderungen sind zusätzlich die durch die Betriebsbedingungen und die örtlichen Gegebenheiten gestellten Anforderungen zu berücksichtigen. Denn der Aufwand, der für Wasserschutz, Wassergewinnung und Wasseraufbereitung betrieben wird, um eine bestmögliche Wasserqualität zu erzielen, kann nutzlos sein, wenn die Qualität des ins Netz gespeisten Wassers bei Transport und Verteilung nicht erhalten bleibt.

Korrosionsrisikoanalyse

Besonders sensibel können alte Rohrnetze aus Stahl- und Gussrohren, die ohne inneren Korrosionsschutz verlegt wurden, auf die Veränderung der Bedingungen hinsichtlich Wasserqualität (Sauerstoffgehalt, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Neutralsalze, Temperatur) und Betriebsbedingungen im Netz (Verweilzeit, Pendel- und Mischzonen, Strömungsbedingungen) reagieren. Bei dem Endverbraucher zeigen sich die auftretenden Probleme optisch als „rostiges“ oder „braun gefärbtes“ Trinkwasser. Vor dem Hintergrund der Einhaltung der Trinkwasserverordnung ist zu berücksichtigen, dass in diesen Fällen die als unkritisch zu bewertende Höchstkonzentration an Eisen im Trinkwasser von 0,2 mg/l überschritten wird.

Veränderungen der Rahmenbedingungen in der Wasserverteilung, z.B. durch

- Änderungen in der Wasseraufbereitung als Folge der Änderung oder Erweiterung der Wasseraufbereitungstechnik;
- Veränderungen in der Versorgungsstruktur, z.B. durch Rückbau und/oder die Optimierung von Wasserversorgungsanlagen;
- Verteilung von Mischwässern, z.B. im Falle des Fremdbezuges von Wasser, Änderung von Versorgungszonen;
- Veränderungen im Verbraucherverhalten, z.B. Verringerung des Wasserverbrauchs mit der Folge der Zunahme der Verweilzeiten des Wassers in der Rohrleitung bis hin zur Stagnation

können dazu führen, dass sich auch die Korrosionsbedingungen für die im Rohrnetz und der Trinkwasser-Installation verlegten Rohr- und Armaturenwerkstoffe ändern.

Im Vorfeld einer wasserwerkseitig geplanten Maßnahme sollte eine eingehende Korrosionsanalyse sowohl zu den hygienischen (Bewertungsbasis: DIN 50930-6) als auch werkstoffseitigen Konsequenzen (Bewertungsbasis: DIN EN 12502) erfolgen, um vorzeitig das Korrosionsrisiko abschätzen zu können [1; 2].

Bild 1 zeigt ein Beispiel eines Bewertungsprinzips, das auf der ganzheitlichen Betrachtung des Korrosionssystems basiert und den Werkstoff (Werkstoffeigenschaften), die korrosionschemischen Eigenschaften des Trinkwassers und die Betriebsbedingungen im Rohrnetz berücksichtigt. In einem ersten Schritt kann über die Zustandsbewertung des Werkstoffes, der Aufnahme materialtechnischer Kennwerte und der Bewertung der korrosionschemischen Eigenschaften des Trinkwassers eine Vorentscheidung getroffen werden, ob mögliche Beeinträchtigungen der Trinkwas-

serbeschaffenheit eher auf Korrosionsvorgänge oder auf eine Mobilisierung von Eisen- und Manganpartikeln basieren werden.



Bild 1: Vorgehensweise bei der Korrosionsanalyse (Baustein 1)

Wenn sich bei der Bewertung der korrosionschemischen Änderungen auf Basis der technischen Regeln herauskristallisiert, dass Probleme aufgrund von Korrosionsvorgängen (Wechselwirkung Werkstoff/Trinkwasser) zu erwarten sind, dann sollten praxisnahe Untersuchungen in Testständen durchgeführt werden, um aus den Ergebnissen einen entsprechenden Maßnahmenkatalog und Strategien zu deren Umsetzung ableiten zu können (siehe Bild 2).

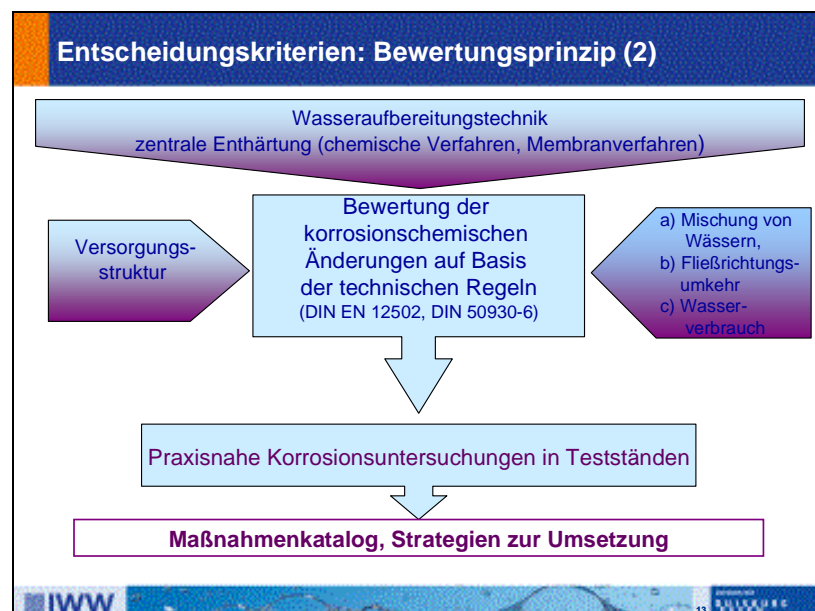


Bild 2: Vorgehensweise bei der Korrosionsanalyse (Baustein 2), inklusive Entscheidung zur Durchführung praxisnaher Korrosionsuntersuchungen

Eine mögliche, seit Jahren etablierte Maßnahme zur Vermeidung oder Sanierung von Korrosionsproblemen ist der zentrale Einsatz von trinkwassergeeigneten Korrosionsinhibitoren auf Phosphat- oder Silikatbasis (Bild 3).

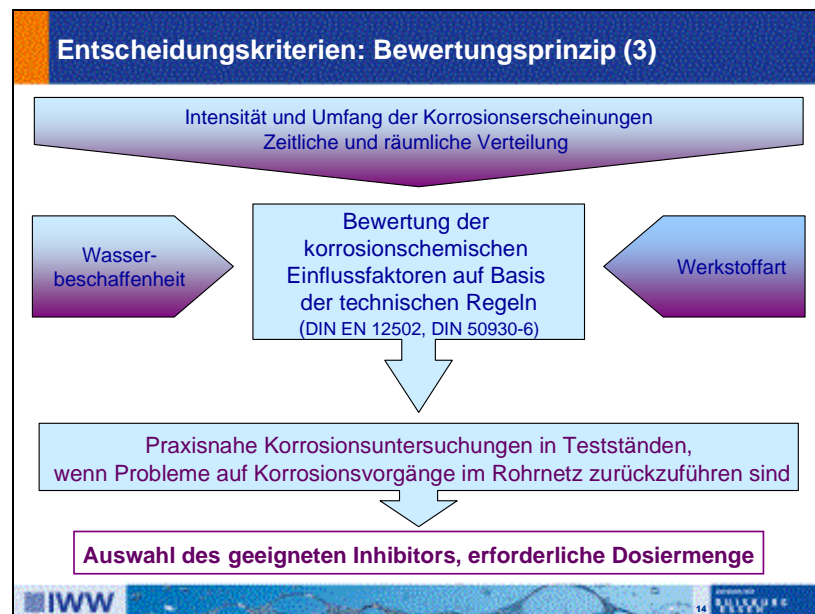


Bild 3: Vorgehensweise bei der Korrosionsanalyse (Baustein 3), inklusive Optimierung von Korrosionsschutzmaßnahmen

Der Grundgedanke der Untersuchungen in praxisnahen Versuchsanlagen besteht darin, dass nicht im Vorfeld für jedes Trinkwasser die optimale Zusammensetzung und Menge des Inhibitors vorausgesagt werden kann. Unter dem Gesichtspunkt der Optimierung bei größtmöglichem Korrosionsschutz und Berücksichtigung des Minimierungsgebotes der Trinkwasserverordnung sind in jedem Fall Untersuchungen in Testständen anzuraten.

Ein wichtiger Baustein bei der Umsetzung in der Praxis sind die begleitenden Maßnahmen und die Erfolgskontrolle, wie dies in Bild 4 im Überblick dargestellt ist.



Bild 4: Begleitende Maßnahmen bei Einsatz eines Korrosionsinhibitors unter Berücksichtigung von DVGW W 215-1 (A) [3]

Durchführung von Korrosionsuntersuchungen in praxisnahen Testständen

Als Untersuchungsverfahren wird üblicherweise die simultane Messung des Sauerstoffverbrauchs während der Korrosionsreaktion bei gleichzeitiger Abgabe von Eisen an das Trinkwasser in einer Umlaufapparatur zur Bestimmung von Korrosions- und Eisenabgaberraten verwendet. Mit dieser Methode ist eine Bewertung des Rostwasserbildungspotenzials von Eisendeckschichten und die Bewertung der Wirksamkeit von Abhilfemaßnahmen durch den Einsatz von trinkwassergeeigneten Inhibitoren auf Phosphat- bzw. Silikatbasis möglich [4; 5].

Dieses Messverfahren kann zusätzlich mit elektrochemischen Untersuchungen, die detaillierte Analysen zum Korrosionsmechanismus und zur Optimierung von Korrosionsschutzmaßnahmen ermöglichen, gekoppelt werden [6]. Für elektrochemische Korrosionsuntersuchungen stehen je nach Zielrichtung der Untersuchungen verschiedene Verfahren zur Verfügung. Ein Verfahren (galvanodynamische Polarisation) beruht darauf, dass bei Anlegen eines Gleichstroms in einer geeigneten Versuchsanordnung eine messbare Veränderung des Potentials erfolgt. Durch Auftragung dieser Werte erhält man die Strom-Potential-Kennlinien, aus deren Verlauf Informationen über die Widerstände der Deckschicht und deren Schutzcharakter gewonnen werden [6].

In Bild 5 sind die werkstoffseitigen Bausteine der von IWW eingesetzten Versuchsanlagen dargestellt. Angaben zum detaillierten Versuchsaufbau und den Betriebsbedingungen sind in [7] nachlesbar. Die hier eingesetzten 1 m langen Stahlrohre werden für simultane Sauerstoffdifferenz- und Aufeisungsmessungen eingesetzt (a), die kürzeren Abschnitte zur röntgenographischen Bestimmung der Eisenmodifikationen (b). Eisen-Rohrproben, die mittels Kunststoffhalterungen zu Ringsäulen zusammengesetzt sind, werden zur Bestimmung von Massenverlusten, Bestimmung der Dicke von Deckschichten und chemischen Analysen der Eisendeckschichten ver-

wendet (c). Im unteren Bild sind die für die Elektrochemie verwendeten Ringsäulen zu sehen (d); Bildausschnitt (e) zeigt den Aufbau einer Anlage mit Rohren DN 100.

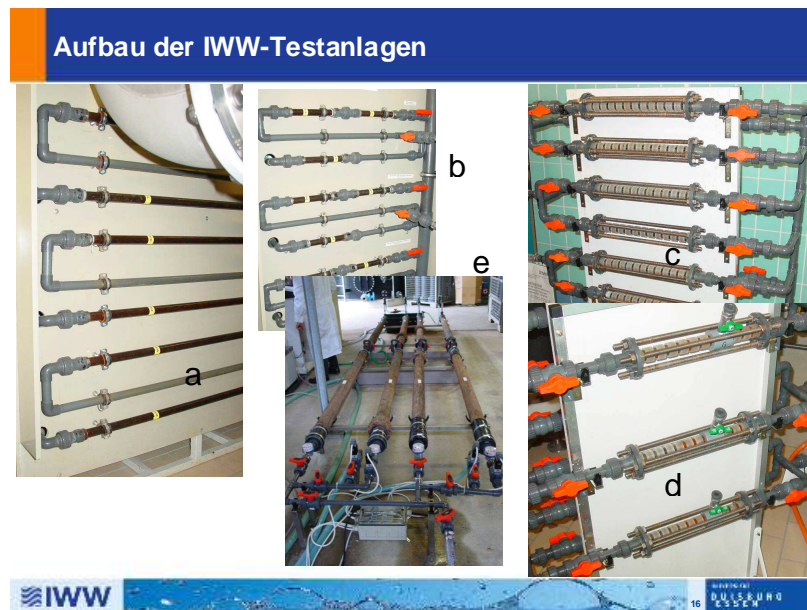


Bild 5: Typischer Versuchsaufbau von Testanlagen für Untersuchungen in Wasserwerken

Für Massenverlustmessungen und elektrochemische Untersuchungen werden zu Beginn der Untersuchungen 2 cm lange Stahlrohrproben (DN 20) elektrisch isoliert (durch Kunststoffhalterungen) eingesetzt. Vor Einbau der Rohrproben wird jeweils das Ausgangsgewicht bestimmt, um nach Ende der Untersuchungen die Massenverluste der Einzelproben bestimmen zu können (Bild 6). Mit zunehmender Betriebsdauer werden auf der Innenoberfläche der Rohrproben Eisendeckschichten ausgebildet, deren Morphologie einen Einfluss auf den Schutzschichtcharakter hat. Damit eine Deckschicht korrosionsschützende Wirkung zeigt und als Schutzschicht wirkt, muss sie entweder die anodische (Eisenauflösung), die kathodische (Sauerstoffreduktion) oder beide Teilreaktionen der Korrosion wesentlich inhibieren.

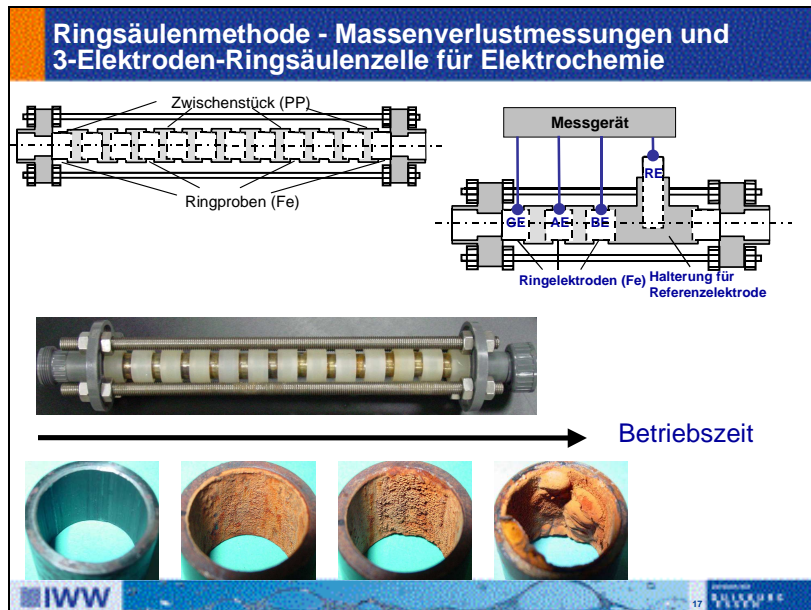


Bild 6: Ringsäulenmethode zur Bestimmung der zeitlichen Entwicklung der Eisendeckschichten (Massenverlust und Elektrochemie)

Exemplarische Untersuchungsergebnisse

Das erste Beispiel, Bild 7, zeigt Ergebnisse zur Messung der Eisenabgabe an das Wasser über einen definierten Untersuchungszeitraum in einer speziellen Testanlage. Die Ergebnisse wurden unter Berücksichtigung der korrodierenden Innenoberfläche des getesteten Stahlrohres und des zur Verfügung stehenden Wasservolumens in eine Eisenabgabrate in g/m^2 und Tag umgerechnet. Während der Betriebsdauer der Rohre wurde das neutralisalzreiche Trinkwasser teilenthärtet und teilentkarbonisiert und das sich einstellende Rostwasserbildungspotenzial (großer Anteil an ungeschützten Guss- und Stahlrohren) bewertet. Wie anhand der Entwicklung der Aufeisenungsrate gut zu erkennen ist, kann das Trinkwasser ausgehend von einer Säurekapazität bis pH 4,3 von 3,9 mmol/l auf eine Säurekapazität bis pH 4,3 von 2,5 mmol/l zentral enthärtet werden, ohne dass Rostwasserprobleme auftreten. Erst bei einem Hydrogencarbonatgehalt von 2,2 mmol/l steigt das Rostwasserbildungspotenzial mit zunehmender Betriebsdauer auf nicht mehr tolerierbare Werte an und die im Rohrnetz verlegten Guss- und Stahlrohre reagieren in der Praxis mit Rostwasserproblemen.

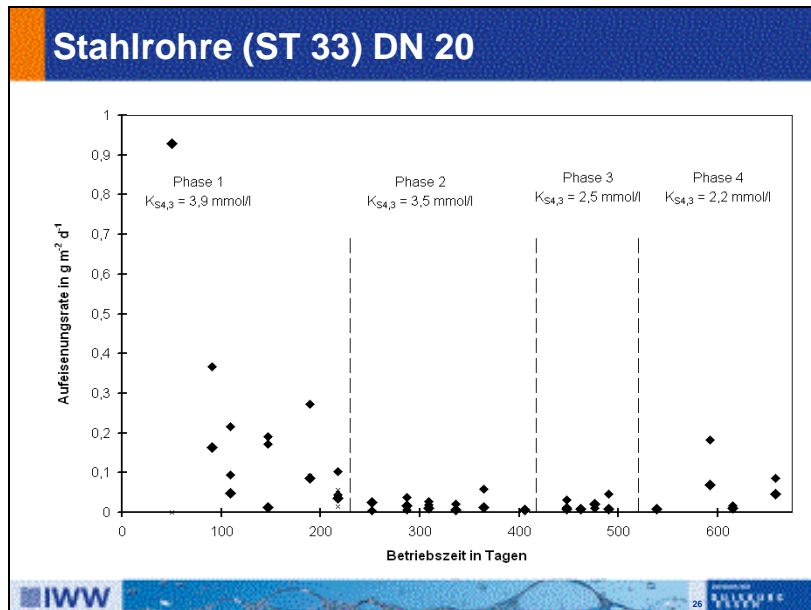


Bild 7: Im Verlauf der Korrosionsreaktion das Trinkwasser abgegebene Eisen in Abhängigkeit von der Hydrogencarbonatkonzentration

Das zweite Beispiel, Bild 8, zeigt Ergebnisse aus der Bestimmung des flächenbezogenen Massenverlustes unter Anwendung der Ringsäulenmethode. Wie in der grafischen Darstellung zu erkennen ist, wirkt der Phosphatinhibitor hemmend auf den Massenverlust an Eisen und führt über die Einlagerung der Phosphatkomponente in die Eisendeckschicht zu einer Verbesserung des Schutzschichtcharakters der Eisendeckschicht und zur Hemmung des Korrosionsprozesses.

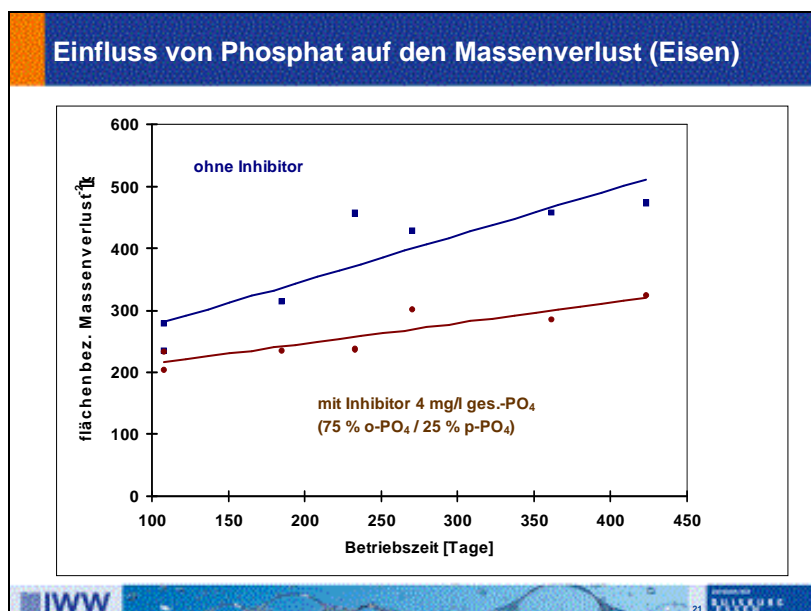


Bild 8: Einfluss eines Phosphatinhibitors bei Zusatz zu einem neutralsalzreichen Trinkwasser

Das dritte Beispiel, Bild 9, zeigt Ergebnisse von Untersuchungen zur Optimierung der Inhibitorzusammensetzung vor dem Hintergrund der Minimierung der Phosphatkom-

ponente im Produkt bei Aufrechterhaltung des gleichen Korrosionsschutzes. In der grafischen Darstellung sind die Messergebnisse, die bei Auslagerung der Eisenproben gemessen wurden dargestellt, wobei folgende wasserseitigen Bedingungen eingestellt wurden:

- unbehandeltes Wasser,
- Testwasser und Phosphat
- Testwasser und Phosphat und Umstellung auf ein Phosphat/Silikat-Kombinationsprodukt.

Basis der Untersuchungen ist die Verschiebung des Potentials in anodische (positive) oder kathodische (negative) Richtung. Jedem Potential ist eine Stromstärke zuzuordnen. Die anodischen und die kathodischen Korrosionsprozesse entsprechen den zugehörigen Teil-Stromdichte-Potential-Kurven. Ausgehend vom Ruhepotential erfolgt zunächst mit kleiner Vorschubgeschwindigkeit eine Polarisation der Proben in kathodische Richtung – also bei negativer Belastung – dann in anodische Richtung (positive Belastung). Die dabei erhaltenen Messdaten werden in ein Strom-Potential-Diagramm in logarithmischer Darstellung aufgetragen. Die Bewertung der Veränderung der Kurvenverläufe ermöglicht eine Abschätzung des Korrosionsverhaltens. Mittels Potentialverschiebung lässt sich die Entwicklung der treibenden Kraft der Korrosionsreaktion anhand der zugehörigen Stromdichte ableiten. Eine große Stromdichte geht mit einem großen Stoffumsatz, also einer großen Korrosionsgeschwindigkeit einher. Hemmungen der Aktivität der einzelnen Teilreaktionen sind anhand der Steilheit bzw. Abflachung der Kurvenverläufe abschätzbar.

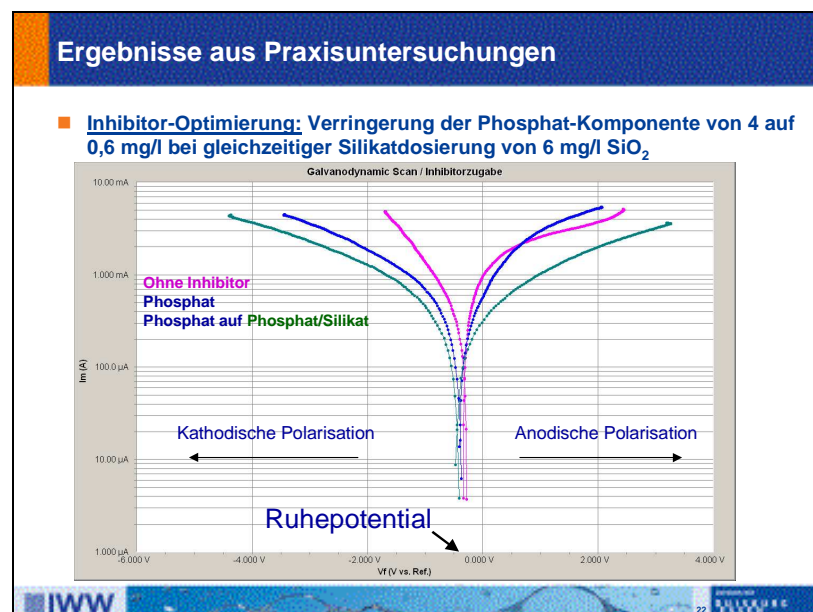


Bild 9: Optimierung der Inhibitorwirksamkeit durch Anpassung der Produktzusammensetzung

Die dargestellten Strom-Potential-Kurven in Bild 9 wurden nach einer Betriebsdauer der Eisenproben von 12 Monaten ermittelt. Die Eisenproben in der Versuchsanlage, deren Wasser auf das Phosphat/Silikat-Kombinationsprodukt umgestellt worden waren, waren zunächst 9 Monate mit dem phosphatbehandelten Wasser betrieben worden. Wie in der Darstellung zu erkennen ist, hemmt der Phosphatinhibitor die kathodische Teilreaktion des Korrosionsprozesses, der Phosphat-Silikat-Inhibitor hemmt

zusätzlich die anodische Teilreaktion. Unter den vorliegenden Bedingungen stellt das Phosphat/Silikat-Kombinationsprodukt das Mittel der Wahl dar.

Aufrechterhaltung der Trinkwasserqualität im Rohrnetz

Zur Aufrechterhaltung der Trinkwasserqualität im Rohrnetz sind insbesondere bei Änderungen der Korrosionsbedingungen, z.B. durch Änderungen in der Wasseraufbereitungstechnik oder der Änderung der Versorgungsstruktur, bestimmte Randparameter zu beachten.

Durch eine sachkundige Situationsanalyse im Vorfeld auf Basis der technischen Regeln und dem Stand der Technik können korrosionsbedingte negative Auswirkungen auf die Trinkwasserqualität und ggf. auf die Lebensdauer der Rohrleitungswerkstoffe vermieden werden. Hierzu müssen Maßnahmenkataloge entwickelt und deren strategischer Umsetzung geplant werden. Der Betrieb von Korrosionstestanlagen zur Bewertung des Korrosionssystems bietet ein hervorragendes Tool zur strategischen Entscheidungsfindung bis hin zur Umsetzung geplanter Maßnahmen. Basis und Voraussetzung für die Aussagekraft der Untersuchungen ist die Kombination unterschiedlicher, sich ergänzender Korrosionsuntersuchungen.

Durch den Einsatz elektrochemischer Messmethoden, z.B. durch die Aufnahme von Stromdichte-Potential-Kurven, erhält man Aufschlüsse über die treibende Kraft der Korrosionsreaktion. Mit diesen Messmethoden sind weitergehende Analysen zum Korrosionsmechanismus und die Optimierung von Korrosionsschutzmaßnahmen durchführbar. Das größte Potenzial elektrochemischer Messmethoden liegt darin, dass sie einen sehr guten und schnellen Indikator für die Bewertung von Systemänderungen darstellen.

Literatur

- [1] DIN 50930-6 (2001-08)
Korrosion der Metalle. Korrosion metallischer Werkstoffe im Innern von Rohrleitungen, Behältern und Apparaten bei Korrosionsbelastung durch Wässer.
Teil 6: Beeinflussung der Trinkwasserbeschaffenheit
- [2] DIN EN 12502 (2005-03): Korrosionsschutz metallischer Werkstoffe. Hinweise zur Abschätzung der Korrosionswahrscheinlichkeit in Wasserverteilungs- und speichersystemen
Teil 1: Allgemeines
Teil 2: Einflussfaktoren für Kupfer und Kupferlegierungen
Teil 3: Einflussfaktoren für schmelztauchverzinkte Eisenwerkstoffe
Teil 4: Einflussfaktoren für nichtrostende Stähle
Teil 5: Einflussfaktoren für Gusseisen, unlegierte und niedriglegierte Stähle
- [3] DVGW Arbeitsblatt W 215-1 (A) (2005-01)
Zentrale Dosierung von Korrosionsinhibitoren. Teil 1: Phosphate

- [4] Kuch, A. (1984)
Untersuchungen zum Mechanismus der Aufeisung in Trinkwasserverteilungssystemen. Dissertation, Universität Karlsruhe
- [5] Becker, A. (1999)
Möglichkeiten der Reduzierung von Rostwasserproblemen durch den zentralen Einsatz von Inhibitoren. Berichte aus dem IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gemeinnützige GmbH. Band 30, S. 247-259
- [6] Becker, A.; Ruhrberg, U.; Jentzsch, T; Kruse, C.-L. (2009)
Potenziale elektrochemischer Testverfahren. Berichte aus dem IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gemeinnützige GmbH. Band 48, S. 53-67
- [7] Becker, A.; Patzelt, Th.; Overath, H. (1998)
Durchführung von Versuchen zur Klärung des Einflusses einer Senkung der Gesamthärte und Karbonathärte auf Rohre aus metallischen und abestzementhaltigen Werkstoffen. Berichte aus dem IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gemeinnützige GmbH. Band 12, S. 47-89
- [8] DIN 50918 (1978-06):
Korrosion der Metalle. Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen