

# Die Wassergewinnung und Aufbereitung, die im Wasser gelösten Salze und Gase und die flächige Korrosion der Rohrwandung als Voraussetzung für die natürliche Schutzschichtbildung

Otto Wollrab

## 1. Natürliche Wasserreservoirare und deren Nutzung

Die zur Versorgung mit Trinkwasser herangezogenen natürlichen Wasservorräte sind grundsätzlich in zwei Kategorien zu unterteilen: Oberflächenwasser und Grundwasser, die jedoch beide den gleichen Ursprung besitzen und durch Niederschläge (jeder Art und jeden Alters, d. h. sowohl durch Regen als auch durch Schnee oder Gletschereis) gespeist werden. Versickern die Niederschläge nicht im Boden, sondern sammeln sich auf direktem Weg in Wasserläufen oder stehenden Gewässern, oder treten sie nach relativ kurzer Verweildauer in der Erde unter Berücksichtigung natürlicher Gefälle quellenartig wieder aus, handelt es sich um Oberflächenwasser. Versickern die Niederschläge jedoch im Boden, ohne mit nennenswerter Geschwindigkeit abzufließen, handelt es sich um Grundwasser, wobei es durchaus unter artesischem Druck quellenartig zu Tage treten kann. Zum Grundwasser im weite-

sten Sinne zählt auch das sogenannte Uferfiltrat fließender oder stehender Gewässer.

Da Wasser ein hervorragendes Lösungsmittel und Dispergiermittel nicht nur für viele Mineralien, sondern auch für organische Verbindungen darstellt, sind der Nutzung der natürlichen Wasservorräte zur Trinkwassergewinnung Grenzen gesetzt, wie beispielsweise durch starke Verschmutzung der Flußläufe mit Industrie- und Haushaltsabwässern oder durch Salzstockunterlagerungen bzw. Meerwasserzugang bei Grundwässern. Aber auch die nutzbaren Wasservorräte reichern sich je nach Bodenbeschaffenheit und Verweildauer im Boden in unterschiedlichem Maße mit Mineralien, Gasen und organischen Stoffen an, so daß sie in den wenigsten Fällen unmittelbar in die Versorgungsnetze eingespeist werden können. Sie sind also aufzubereiten, wobei die Aufbereitung sowohl in hygienischer als auch in korrosionstechnischer Hinsicht zu erfolgen hat.

Der anstehenden Thematik Rechnung tragend, soll hier lediglich die korrosionstechnische Aufbereitung behandelt werden, sofern nicht die Folgen der hygienischen Behandlung diesen Bereich unmittelbar berühren.

## 2. Schwebstoffe, Salze und Gase in natürlichem Wasser

Von den im Wasser gelösten, bzw. in Schwebelösung gehaltenen Stoffen sind dabei in erster Linie die mineralischen Verbindungen von Calcium, Magnesium, Natrium, Eisen und Mangan als Chloride, Sulfate, Carbonate und Nitrate zu nennen, ferner gasförmig bzw. als Hydrogencarbonat gelöstes Kohlendioxid sowie freier Sauerstoff. Bei den organischen Verunreinigungen kann es sich sowohl um abgestorbene pflanzliche oder tierische Substanz als auch um lebende (Mikro-) Organismen wie Plankton, Algen, Bakterien oder sonstige Keime handeln. Dabei ist der Gehalt an Mineralsalzen aufgrund der wesentlich längeren Verweildauer im Boden in der Regel bei Grundwasser deutlich höher als bei Oberflächenwasser. Das gleiche gilt aufgrund der fortschreitenden Mineralisierung der organischen Substanzen für den Gehalt an freier Kohlensäure. Dafür nimmt der Gehalt an Sauerstoff deutlich ab – Grundwasser aus Tiefbrunnen ist praktisch sauerstofffrei. Demgegenüber weist Oberflächenwasser einen höheren Gehalt an organischer Substanz, Sauerstoff und z. T. auch an Nitraten und Phosphaten (vielfach aus Düngesalzeinschwemmungen) auf. In Fällen einer

Oberflächenbeeinflussung des Grundwassers, wie beispielsweise bei sandigem Heideboden, werden jedoch auch hier erhöhte Nitrat- und Sauerstoffgehalte festgestellt.

Die größte Korrosionsgefahr geht von dem im Wasser gelösten Kohlendioxid aus, das sich z. T. mit ihm zu Kohlensäure verbindet und in der Lage ist, Eisen, Stahl und Zink direkt sowie Kupfer, in Verbindung mit dem im Wasser gelösten Sauerstoff, indirekt anzugreifen, d. h. zu korrodieren. Obwohl nur zu einem geringen Prozentsatz dissoziiert, bestimmt sie im wesentlichen den pH-Wert des Wassers (siehe auch Karbonathärte). Sie wird in der Regel, insbesondere bei Grundwasser, durch Belüften, d. h. Anreicherung des Wassers mit (Luft-) Sauerstoff durch Verdüsen, ausgetrieben (offene und geschlossene Systeme). Durch dieses Verfahren wird gleichzeitig ein weiterer Aufbereitungsschritt bewirkt: Die Ausfällung der Eisen- und Mangan-Kohlensäureverbindungen. Beide Metalle befinden sich weitgehend in Form 2-wertiger Hydrogencarbonate im Wasser gelöst und werden durch den Sauerstoff zur 3- bzw. 4-wertigen Form oxidiert. Diese sind jedoch chemisch instabil und zerfallen in Kohlendioxid und Eisen-III-oxid-hydrat bzw. Mangandioxid (Braunstein), die sich in flockiger Form ausscheiden. Das Wasser ist also nach der Belüftung durch eine Kiesbettfilterung zu reinigen. Sollte das so erhaltene Filtrat nach wie vor noch korrosionsaktive Kohlensäure enthalten, ist es einer Nachentsäuerung zu unterziehen, die entweder durch Überleiten des Wassers über Marmor, halbgebrannten Dolomitskalk, durch Zusatz von Natronlauge o.ä. vorgenommen wird. Das gleiche gilt für solches Wasser, insbesondere Oberflächenwasser, das aufgrund der Abwesenheit von Eisen- und Manganverbindungen, bei gleichzeitiger Anwesenheit von ausreichend Sauerstoff, nicht belüftet zu werden braucht.

### 3. Wasserhärte

Von den im Wasser gelösten Mineralsalzen ist in erster Linie den Calcium- und Magnesiumverbindungen besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Sie gehen zusammen mit Fettsäurealkalisalzen (Seifen) schwerlösliche Verbindungen ein, so daß der erwünschte Schaumeffekt erst eintritt, wenn sie restlos abgeunden sind. Darüber hinaus scheiden sich ihre Kohlensäureverbindungen, insbesondere die des Calciums, beim Erwärmen aus, mit der Folge einer Kesselsteinbildung. Man bezeichnet diese Salze daher als Härtebildner; als Maßeinheit ihrer Anwesenheit im Wasser gilt in Deutschland 1 Grad deutscher Härte (°dH) ent-

sprechend einem Gehalt von 10 mg Calciumoxid (CaO) pro Liter. Der Magnesiumgehalt des Wassers wird dabei äquivalent auf Calcium bezogen, sämtliche Verbindungen werden darüber hinaus auf Calciumoxid umgerechnet. Dem Härtegrad des Wassers entsprechend, unterscheidet man dabei zwischen folgenden Wasserqualitäten:

| °dH   | Wasserqualität |
|-------|----------------|
| 0– 5  | sehr weich     |
| 5–10  | weich          |
| 10–20 | mittelhart     |
| 20–30 | hart           |
| > 30  | sehr hart      |

Wie bereits erwähnt, scheidet sich ein Teil der Härte, insbesondere Calciumcarbonat beim Erwärmen bzw. beim Kochen ab, während der andere Teil (zumindest weitgehend und entsprechend lange) in Lösung bleibt. Man bezeichnet die relativ leicht löslichen Härtebildner, in erster Linie Calcium- und Magnesiumchlorid und -sulfat, als bleibende oder Nichtkarbonathärte (NKH), die sich ausscheidenden Härtebildner als nichtbleibende oder Karbonathärte (KH). Beide zusammen stellen die Gesamthärte (GH) dar.

### 4. Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, Enthärtung

Im Gegensatz zu den entsprechenden Chloriden und Sulfaten lösen sich die Carbonate, vor allem jedoch das Calciumcarbonat in Wasser nur sehr schwer. 1 l Wasser vermag nur ca. 11,6 mg  $\text{CaCO}_3 \approx 6,5 \text{ mg CaO} \approx 0,65^\circ \text{dH}$  zu lösen. In Verbindung mit zusätzlicher Kohlensäure geht es jedoch in Form von Hydrogencarbonat in Lösung. Jedoch bedarf dieses Salz zur Gewährleistung seiner Stabilität noch zusätzlicher, freier Kohlensäure, ihrer Funktion gemäß als zugehörige Kohlensäure bezeichnet. Nur der darüber hinaus verbleibende Rest an freier Kohlensäure ist noch in der Lage weiteren Kalk zu lösen, er wird als überschüssige oder kalkaggressive Kohlensäure bezeichnet. Ein Wasser, bei dem sich die Karbonathärte und die zugehörige Kohlensäure in einem ausgeglichenen Verhältnis, d. h. im Kalk/Kohlensäuregleichgewicht, befinden, stellt deshalb ein sog. Gleichgewichtswasser dar.

Bemerkenswerterweise steigt der Gehalt an zugehöriger Kohlensäure nicht proportional zur Karbonathärte. Der Bedarf entspricht vielmehr dem Verlauf einer progressiven Kurve, wobei jedoch gleichzeitig der pH-Wert des Wassers, dem erhöhten Kohlensäuregehalt entsprechend, in den sauren Bereich absinkt. (n. Tillmans)

| Karbonathärte (°dKH) | freie zugehörige Kohlensäure (mg $\text{CO}_2/\text{l}$ ) | pH-Wert |
|----------------------|---|---------|
| 2,55                 | 0,44  | 8,48    |
| 5,1                  | 1,83  | 8,17    |
| 10,2                 | 11,67   | 7,66    |
| 20,4                 | 112,58  | 6,97    |
| 25,5                 | 199,50  | 6,82    |

Eine Verzehnfachung der Karbonathärte von 2,55 auf 25,5° bewirkt also eine Erhöhung der zugehörigen Kohlensäure auf das 450fache. Bei Wässern mit einer hohen Karbonathärte besteht jedoch leicht die Gefahr, daß ein Teil der zugehörigen Kohlensäure bei der Belüftung mit ausgetrieben, d. h. das Gleichgewicht unterschritten wird, mit der Folge einer Härteausscheidung, die sich vielfach in einem Zuwachsen der Rohrleitungen äußert. Das gleiche tritt ein, wenn in Warmwasserbereitern infolge der erhöhten Temperaturen das Lösungsvermögen für Kohlensäure abnimmt und sie daher ausgast.

Eine weitere Gefahr ist in dem Vermischen von Wässern deutlich unterschiedlicher Karbonathärten zu sehen, da der Bedarf an zugehöriger Kohlensäure nicht arithmetisch zu ermitteln ist. So erhält man beim Vermischen gleicher Mengen 25,5 und 5,1°KH-harten Wassers zwar ein 15,3°KH-hartes Mischwasser, das jedoch nur eine Kohlensäuremenge von 46,98 mg/l zu binden vermag, es werden also 53,69 mg überschüssig und damit aggressiv. Beim Vermischen derart unterschiedlicher Wässer sind diese also als Gemisch aufzubereiten, oder es ist eine entsprechende Nachbehandlung erforderlich.

Ähnliche Schwierigkeiten können auftreten, wenn ein Wasser mit hoher Karbonathärte in Basenaustauschern enthärtet wird, wobei die Härtebildner Calcium und Magnesium durch Natrium ersetzt werden. Das dabei entstehende Natriumhydrogencarbonat ist zwar wesentlich stabiler als die entsprechende Calciumverbindung, benötigt aber keine zugehörige Kohlensäure zur Lösung. Es zersetzt sich darüber hinaus bei Temperaturen oberhalb von 60 °C, wobei das sich bildende Natriumcarbonat in Lösung bleibt und sich nicht kesselsteinartig schützend auf den Rohrwandungen absetzt. Es besteht also sowohl die Gefahr einer verstärkten Flächen- als auch die einer Gasblasenkorrosion in waagrecht verlegten Rohrleitungen. Wird das abgespaltene Kohlendioxid aber bereits im Warmwasserbereiter durch entsprechende Abblasseventile entfernt, besteht darüber hinaus die Gefahr einer selektiven Korrosion (Entzinkung) in Messingarmaturen, da Natriumcarbonat stark alkalisch hydrolysiert. Um also einen zur Deckschichtbil-

dung (siehe Abschnitt 7) erforderlichen Karbonathärterest zu gewährleisten, ist basenaustauscherenthärtetes Wasser grundsätzlich mit ursprünglichem Wasser auf einen Härtegrad von 6–8° dH zu verschneiden. In Extremfällen empfiehlt sich darüber hinaus eine zusätzliche Mischphosphat- oder Phosphat-Silikat-impfdisierung.

Magnesium verhält sich zunächst analog Calcium, nur daß das gebildete Hydrogencarbonat zu seiner Lösung keine zugehörige Kohlensäure erfordert.

## 5. Die Nichtkarbonathärte

Sie besteht aus Chloriden und Sulfaten des Calciums und des Magnesiums. Alle vier Salze hydrolysieren in Wasser deutlich sauer und bestimmen somit neben der Kohlensäure den pH-Wert des Wassers.

|                    | pH-Wert (20°C) |      |
|--------------------|----------------|------|
|                    | 0,1 N          | 1 N  |
| Ca Cl <sub>2</sub> | 6,23           | 6,06 |
| Ca SO <sub>4</sub> | 6,50           | –    |
| Mg Cl <sub>2</sub> | 6,09           | 5,78 |
| Mg SO <sub>4</sub> | 6,26           | 5,99 |

Sie sind daher analog Kohlensäure in der Lage Metalle anzugreifen. Ihre Aggressivität wird jedoch durch eine hohe Karbonathärte deutlich gemindert, wobei in der Praxis die Gleichgewichtswerte der Karbonathärte (zugehörige Kohlensäure und pH-Wert) entsprechend abgesenkt werden (Sättigungsindex). In Basenaustauschern bildet sich neutral reagierendes Natriumchlorid bzw. -sulfat.

## 6. Zusätzliche Wasseraufbereitung

Der Gehalt an Chloriden, Sulfaten und Natrium im Wasser läßt sich durch eine einfache Aufbereitung nicht verringern. Enthält insbesondere Oberflächenwasser jedoch größere Mengen leicht schwebender, kleiner und daher nur schwer sedimentierender oder filtrierbarer ungelöster Fremdstoffe, werden diese durch Zusatz von Eisen- oder Aluminiumsulfat- oder -chloridlösungen ausgeflockt. Auf diese Weise erhöht sich zwangsläufig der Chlorid- oder Sulfatgehalt des Wassers entsprechend. Gleiches erfährt der Natriumgehalt bei der Verwendung von Natriumaluminat als Flockungsmittel bei saurem Wasser.

Die Verwendung von Chlorkalium o. ä. zur Keimabtötung bewirkt ebenfalls eine geringfügige Erhöhung des Chlorid- und des Natriumgehaltes, darüber hinaus besitzt der im Wasser verbleibende Überschuß an freiem Chlor eine deutlich stärkere Oxidationswirkung als der gelöste Sauerstoff.

Ein derart aufbereitetes Wasser sollte nach DIN 2000, abgesehen von hygienischen Anforderungen, von nicht zu hoher Härte sein, wobei jedoch ein deutlicher Karbonathärteanteil angezeigt ist, der sich mit der zugehörigen Kohlensäure im Gleichgewicht befindet. Der pH-Wert sollte der jeweiligen Calciumcarbonat-sättigung (Sättigungsindex nach DIN 38 404 Teil 10) entsprechen. Desgleichen sollte der Gehalt an Chloriden, Sulfaten und Natrium gleichfalls nicht zu hoch ausfallen, in vielen Fällen ist ein Vermischen mit salzärmeren Wassern vor der Aufbereitung praktikabel. Es muß darüber hinaus praktisch eisen- und manganfrei sowie weitgehend sauerstoffgesättigt sein.

## 7. Korrosion und Schutzschichtbildung

Wie bereits erwähnt, geht von der im Wasser gelösten Kohlensäure die größte Gefahr einer Korrosion aus, und obwohl bei einem Gleichgewichtswasser die zur Stabilisierung der Karbonathärte erforderliche, zugehörige Kohlensäure nicht in der Lage ist, Kalk in Form des relativ leicht löslichen Calciumcarbonats (Marmorversuch) zu lösen, vermag sie dennoch ungeschützte Wandungen von Rohrleitungen aus Gußeisen oder Stahl zu korrodieren. Es handelt sich jedoch primär um eine flächige Korrosion. Dabei wird zunächst das Eisen in Form von Eisen-II-hydrogencarbonat gelöst und dieses dann in der Folge von dem im Wasser gelösten Sauerstoff, analog dem bei der Wasseraufbereitung beschriebenen Prinzip, oxidiert und als Eisen-III-oxidhydrat unmittelbar auf der Rohrwandung abgeschieden. Die wieder freiwerdende Kohlensäure ist daher in der Lage, die Rohrwand erneut zu korrodieren. Bei einem Gleichgewichtswasser wird jedoch gleichzeitig mit dem Korrosionsangriff der Kohlensäure das Kalk/Kohlensäureverhältnis gestört, mit der Folge, daß sich die jetzt überschüssige Karbonathärte in Form von feinverteiltem Calciumcarbonat ausscheidet und in die sich bildende Schicht von Eisen-III-oxidhydrat einbettet. Auf diese Weise wird innerhalb relativ kurzer Zeit eine weitgehend wasserundurchlässige Deckschicht aufgebaut, die jede weitere Korrosion verhindert. Da das Eisen-III-oxidhydrat gegenüber metallischem Eisen als Oxidationsmittel wirkt, erfolgt darüber hinaus im unmittelbaren Grenzbereich der Wandung eine (abschließende) Korrosion unter gleichzeitiger Reduktion zu Magnetit, mit festem Verbund zur Wandung, so daß auf diese Weise eine fest anhaftende, dichte Korrosionsschutzschicht aufgewachsen ist.

Die gleichmäßige Ausbildung dieser Deckschicht setzt jedoch ein fließendes Wasser voraus, wobei geringe Turbulenzen durchaus erwünscht sind, um den für

die Sekundärreaktion erforderlichen Sauerstoff in ausreichendem Maße an die Rohrwandung heranzubringen. Derartige Voraussetzungen werden in Rohren des Versorgungsnetzes der Wasserwerke in der Regel durchaus erfüllt, nicht jedoch in Hausinstallationen mit z. T. relativ langen Stillstandzeiten. Bei Verwendung von ungeschützten Stahlrohren wären hier also ungleichmäßig ausgebildete Deckschichten mit der Tendenz zur Loch- bzw. Muldenkorrosion die zwangsläufige Folge.

Aus diesem Grund werden Stahlrohre für Trinkwasserhausinstallationen mit einer Zinkschutzschicht versehen. In Verbindung mit karbonathaltigem Wasser überzieht sich die Zinkschicht sehr schnell mit einer wasserundurchlässigen Schicht von basischem Zinkcarbonat und Eisen-III-oxidhydrat, die jede weitere Korrosion unterbindet und im Gegensatz zu der sich in den Eisenrohren bildenden Schutzschicht auch noch in schwach übersäuertem Wasser wirksam bleibt.

Kupfer wird im Gegensatz zu Eisen von Kohlensäure nicht angegriffen, wohl aber von Sauerstoff. In einem sauerstofffreien Wasser würde also keine Korrosion zu befürchten sein. Sauerstoff ist aber u. a. zur Ausbildung einer Schutzschicht in den gußeisernen Versorgungsleitungen auf jeden Fall erforderlich, so daß zwangsläufig auch in die kupfernen Hausinstallationen ein mehr oder weniger sauerstoffgesättigtes Wasser eingespeist wird. Die kupferne Rohrwandung wird demzufolge von dem im Wasser gelösten Sauerstoff oxidiert und zunächst mit einer festanhaftenden Schicht von Kupfer-I-oxid überzogen, der durchaus bereits eine Schutzfunktion beizumessen ist. Im Gegensatz zur Schutzschicht bei Gußeisen und Stahlrohren ist diese Schicht jedoch noch reaktiv, so daß sie unter gegebenen Umständen – bei gleichzeitiger Neubildung von Kupfer-I-oxid – in Kupfer-II-oxid und dieses durch die im Wasser gelösten Salze in entsprechende (basische) Verbindungen vornehmlich der Kohlensäure umgewandelt wird. Es bildet sich also in der Regel im Laufe der Zeit eine aus Kupfersalzen bestehende, zusammenhängende Deckschicht, deren Zusammenhalt darüber hinaus noch durch in geringem Umfang ausgeschiedene Karbonathärte verstärkt wird.

## Literatur

DIN Taschenbuch Nr. 12, Normen über Wassergewinnung und Wasseraufbereitung, insbesondere

DIN 2000, Leitsätze für Anforderungen an Trinkwasser

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, insbesondere DIN 38 404 Teil 10 – Calciumcarbonatsättigung eines Wassers –