

Vermeidung von Korrosionsschäden durch Dosierung von Inhibitoren

Phosphate und Silikate werden seit Jahrzehnten erfolgreich zum Korrosionsschutz im Verteilungsnetz und in der Trinkwasser-Installation eingesetzt. Unter Berücksichtigung ihrer Eigenschaften und der korrosionschemischen Zusammenhänge lassen sich Korrosionsschäden am Werkstoff und am Trinkwasser vermeiden.

Metalle werden unter Einsatz von Energie durch Reduktion aus den natürlich vorkommenden Erzen hergestellt. Sie befinden sich im Vergleich zu diesen thermodynamisch in einem energiereicheren Zustand. Die Metalle sind daher bestrebt, durch Oxidation wieder in einen energieärmeren Zustand überzugehen. Da die Oxidation ein Vorgang ist, bei dem Elektronen abgegeben werden und bei der Reduktion Elektronen aufgenommen werden, findet bei der Korrosion neben einem Stoff- auch ein Ladungsumsatz statt.

Oxidation (Reaktionsort → Anode):
 $Me = Me^{n+} + n \cdot e^{-}$ (1)

Reduktion (Reaktionsort → Kathode):
 $Ox + n \cdot e^{-} = Red^{n-}$ (2)

Aus thermodynamischer Sicht befinden sich Korrosionssysteme nie in einem Gleichgewichtszustand, d. h., die Kinetik der Korrosionsreaktionen bestimmt Art und Ausmaß der Korrosion.

Korrosion führt dann zum Schaden, wenn innerhalb einer vorgegebenen Nutzungsdauer ein Bauteil seine Funktion verliert. Ein Korrosionsschaden liegt aber auch dann vor, wenn das Wasser in seiner Beschaffenheit so verändert wird, dass es seine durch Gesetze und Verordnungen vorgeschriebenen Eigenschaften als Trinkwasser verliert.

Inhibitoren

An der Grenzfläche Metall/Wasser bildet sich eine elektrische Doppelschicht aus. Die Dipolmoleküle des Wassers mit ihrem positiven oder negativen Pol orientieren sich je

nach Oberflächenladung des Metalls in der Doppelschicht bzw. lagern sich an der Oberfläche des Metalls an (Abb. 1). Sowohl Ionen als auch neutrale polare Moleküle werden in dieser elektrischen Doppelschicht spezifisch adsorbiert, d. h. durch chemische Wechselwirkungskräfte gebunden, oder reagieren zu schwerlöslichen Stoffen. Dadurch wird der Potenzialverlauf vor der Elektrode stark verändert. Die Überschussladung auf der Metalloberfläche kann durch die Adsorption oder chemische Reaktion sowohl verstärkt als auch abgeschwächt werden und bestimmt die Struktur der diffusen Doppelschicht. Durch diese Vorgänge auf der Elektrodenoberfläche verändert sich nicht nur die Geschwindigkeit des Durchtritts von Ladungen, sondern auch Kinetik und Mechanismus der Elektrodenreaktion werden beeinflusst.

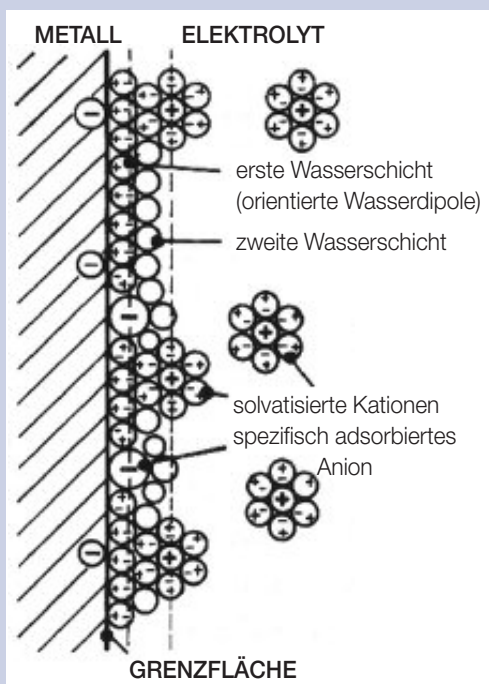


Abb. 1: Grenzfläche Metall/Wasser

Quelle: [1]

| Tabelle 1: Korrosionsinhibitoren zur Trinkwasserbehandlung | | | |
|--|-------------------------------|---|---------------|
| Inhibitorklasse | Bezeichnung | Summenformel | DIN EN Normen |
| Orthophosphate | Mononatriumdihydrogenphosphat | NaH_2PO_4 | 1198 |
| | Dinatriummonohydrogenphosphat | Na_2HPO_4 | 1199 |
| | Trinatriumphosphat | Na_3PO_4 | 1200 |
| | Monokaliumdihydrogenphosphat | KH_2PO_4 | 1201 |
| | Dikaliummonohydrogenphosphat | K_2HPO_4 | 1202 |
| | Trikaliumphosphat | K_3PO_4 | 1203 |
| | Monocalciumphosphat | $Ca(H_2PO_4)_2$ | 1204 |
| Diphosphate | Dinatriumdihydrogendiphosphat | $Na_2H_2P_2O_7$ | 1205 |
| | Tetranatriumdiphosphat | $Na_4P_2O_7$ | 1206 |
| | Tetrakaliumdiphosphat | $K_4P_2O_7$ | 1207 |
| Tripolyphosphate | Natriumtripolyphosphat | $Na_5P_3O_{10}$ | 1210 |
| | Kaliumtripolyphosphat | $K_5P_3O_{10}$ | 1211 |
| Langkettiges Polyphosphat | Natriumpolyphosphat | $Na_{n+2}[PnO_{3n+1}]$ $Na_n[H_2P_nO_{3n+1}]$ $n = 4 \text{ bis } 32$ | 1212 |
| Silikate | Natriumsilikat | Molverhältnis SiO_2/Na_2O ca. 1,5 ... 4,0 | 1209 |

Quelle: Nüssing

Nach DIN EN ISO 8044 [2] sind Inhibitoren chemische Substanzen, die in der elektrochemischen Grenzschicht wirksam werden, den Stoff- oder Ladungsumsatz vermindern und die Korrosionsgeschwindigkeit verringern. Da es sich um eine Reaktion an der Metalloberfläche handelt und der Inhibitor durch spezifische Adsorption die Oberfläche nur in einer oder wenigen Moleküllagen belegt, genügen bereits geringe Mengen an wirksamer Substanz, meist in Mengen von 10^{-2} mmol/l. Die Konzentration eines korrosiven Angriffsmittels, z. B. gelöstes Kohlenstoffdioxid, soll durch den Zusatz der Inhibitoren nicht wesentlich verändert werden. Stoffe, die zur Veränderung des pH-Wertes oder der Sauerstoffkonzentration zugesetzt werden, sind keine Korrosionsinhibitoren.

Inhibitoren in der Trinkwasserversorgung

Die Inhibitoren werden im Wasserverteilungsnetz und in der Trinkwasser-Installation eingesetzt. Die zugesetzten Stoffe müssen den Anforderungen des § 11 der Trinkwasserverordnung [3] entsprechen. Tabelle 1 zeigt die im Bereich der Wasserversorgung eingesetzten Inhibitoren.

Das Verteilungsnetz besteht zu großen Anteilen aus unlegierten Eisenwerkstoffen, wie Stahl und Guss. Vielfach sind diese Rohrleitungen durch Auskleidungen und die Armaturen durch Beschichtungen vor Korrosion geschützt. Daneben ist ein erheblicher Anteil – insbesondere ältere Verteilungsnetze – ohne Korrosionsschutz. In der Trinkwasser-Installation dagegen befindet sich eine Vielzahl von metallenen Werkstoffen für Bauteile und Apparate, z. B. schmelztauchverzinkter Stahl, nichtrostender Stahl, Kupfer und Kupferlegierungen. Außerdem unterscheiden sich die Betriebsbedingungen in Versorgungsnetzen und in der Trinkwasser-Installation wesentlich voneinander. Versorgungsleitungen werden ständig und nahezu gleichmäßig durchströmt. Dagegen stagniert das Trinkwasser in Trinkwasser-Installationen vorwiegend. Nur durch Entnahmen zu verschiedenen Zeiten und von unterschiedlicher Dauer findet ein Durchfluss mit Wasseraustausch statt.

Art und Ausmaß der Korrosion werden durch die geschilderten Vorgänge an der Phasengrenzfläche Metall/Wasser bestimmt, wobei sich Deckschichten aus Korrosionsprodukten auf der Werkstoffoberfläche bilden. Von Schutzschichten spricht man, wenn die Deckschichten die Metalloberfläche lückenlos und möglichst poren- bzw. fehlerstellenfrei überziehen und damit den Stofftransport an die Phasengrenze

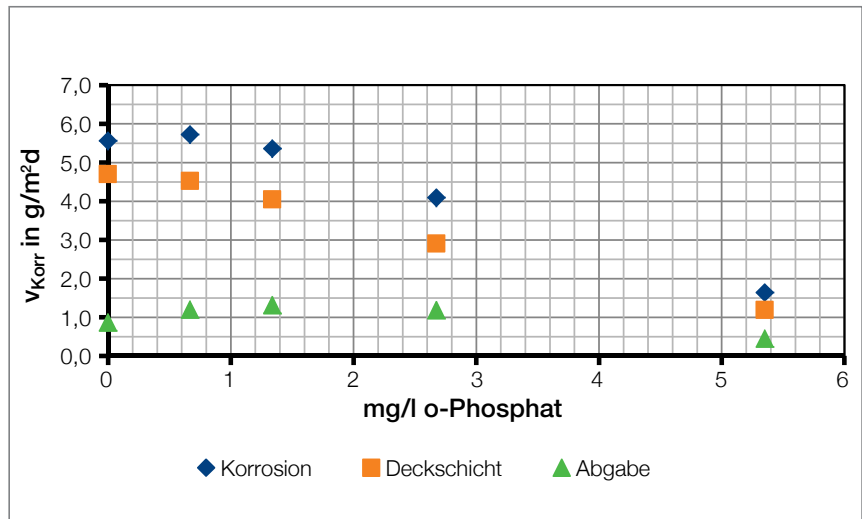


Abb. 2: Dosierung von Orthophosphat, mittelhartes Talsperrenwasser, rotierende Scheiben: 50 Upm; Betriebszeit: 50 Tage

Quelle: Nissing

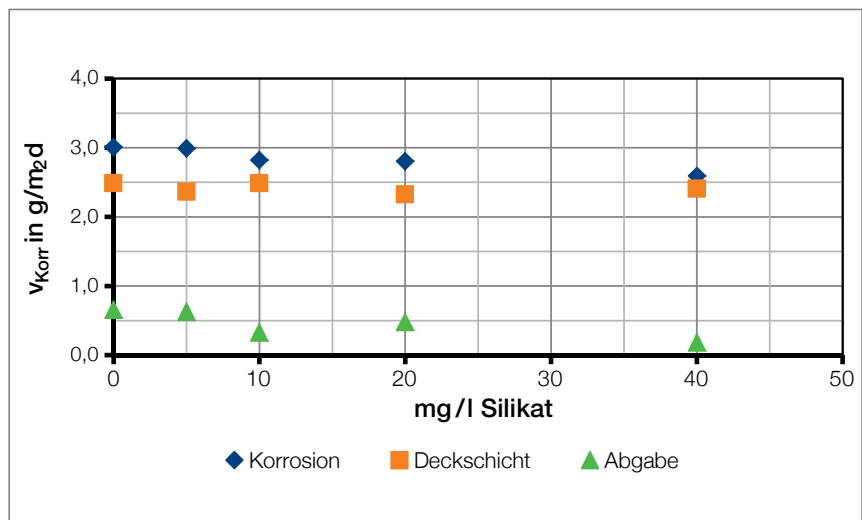


Abb. 3: Dosierung von Natriumsilikat, weiches Grundwasser, rotierende Scheiben: 50 Upm; Betriebszeit: 50 Tage

Quelle: Nissing

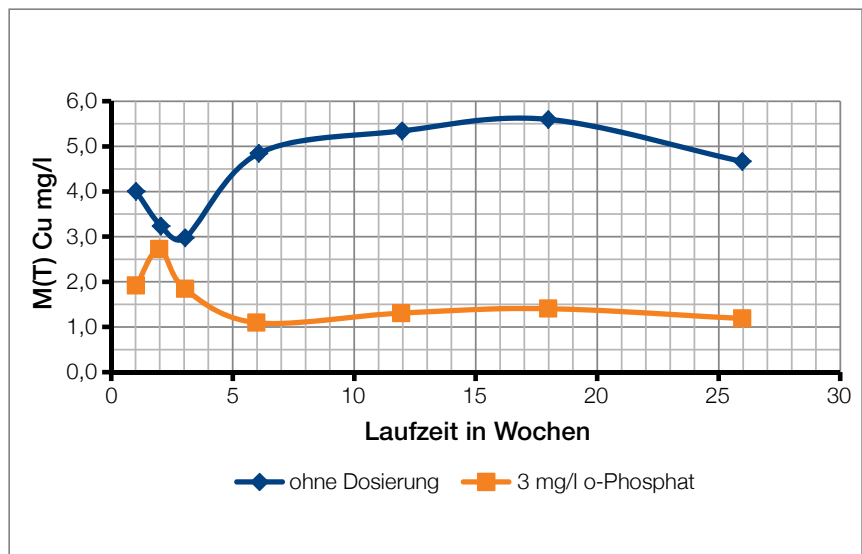


Abb. 4: Einfluss von Orthophosphat auf die Kupferlöslichkeit
Grundwasser: pH 7,4; $K_{S4,3} = 4,4$ mmol/l; Summe Erdalkalien = 3,9 mmol/l; Chlorid 50 mg/l; Sulfat 134 mg/l

Quelle: Nissing [8]

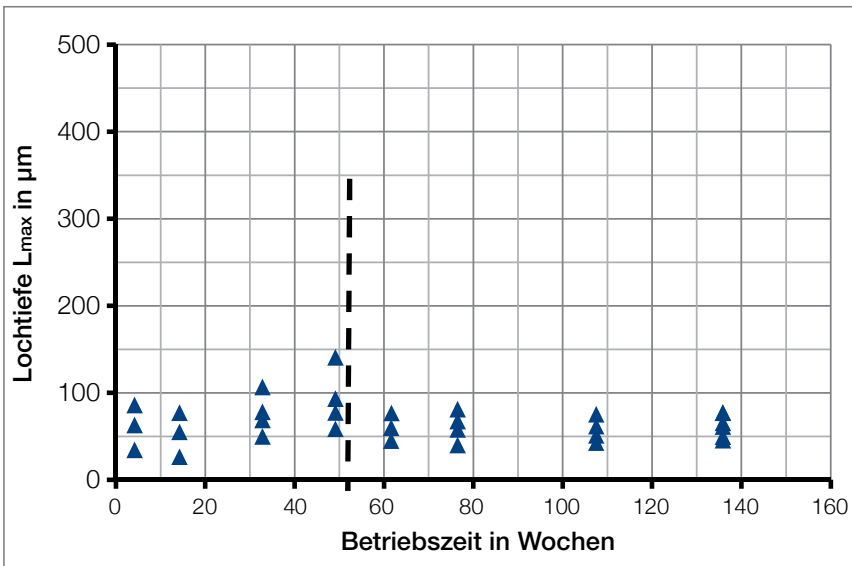


Abb. 5: Wirkung von Orthophosphat auf die Lochkorrosion – maximale Lochtiefe

Quelle: Nüssing; [11]

Metall/Wasser behindern. Durch Zusatz von Inhibitoren kann gezielt die Bildung von Schutzschichten gefördert werden. Dadurch können Korrosionsschäden weitgehend vermieden werden.

Der Korrosionsschaden in Verteilungsnetzen aus ungeschützten Eisenwerkstoffen ist normalerweise der „Schaden am Trinkwasser“, der sich als Trübung und Braunfärbung äußert. Schäden durch örtliche Korrosion sind seltener und vielfach auf Korrosionselemente durch Ablagerungen zurückzuführen.

Orthophosphate besitzen eine ausgezeichnete Korrosionsschutzwirkung gegenüber eisengebundenen Werkstoffen, wie Guss und Stahl. Durch die Bildung von stabilen, deckschichtverbessernden Korrosionsprodukten des Eisens wird die Korrosionsgeschwindigkeit erheblich herabgesetzt und der Eintrag von Korrosionsprodukten in das Trinkwasser erheblich vermindert. Abbildung 2 zeigt den Einfluss einer Dosierung von Orthophosphat zu einem mittelharten Talsperrenwasser auf die Korrosionsgeschwindigkeit, die Ablagerung von Korrosionsprodukten in der Deckschicht und den Eintrag von Eisen in das Trinkwasser [4].

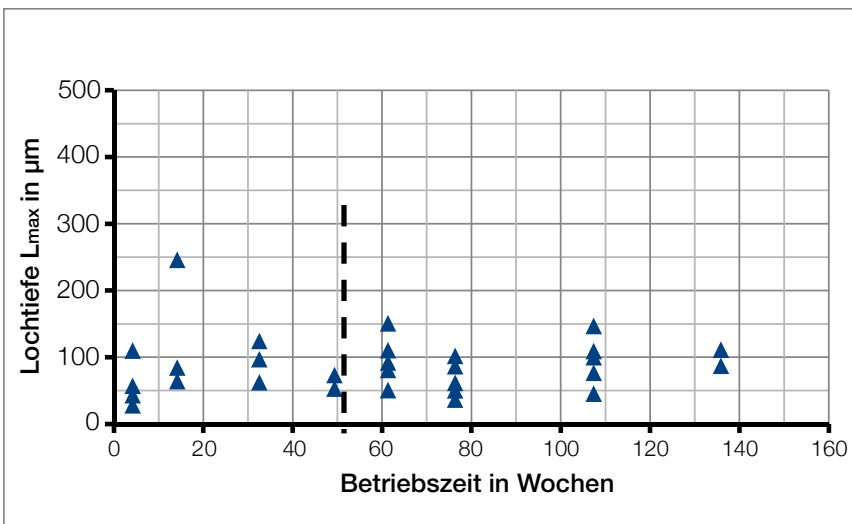


Abb. 6: Wirkung von Silikat auf die Lochkorrosion maximale Lochtiefe

Quelle: Nüssing; [11]

Der Inhibitor beeinflusst im Wesentlichen die kathodische Teilreaktion. Durch die Reduktion des Sauerstoffs entstehen an der Kathode Hydroxyl-Ionen (OH⁻), die mit den Calcium-Ionen des Wassers und den Phosphat-Ionen des Inhibitors Deckschichten aus schwerlöslichen Calciumhydroxylapatit Ca₅(PO₄)₃(OH) bilden. Aus den Korrosionsprodukten an der Anode entstehen schützende Deckschichten, die einen Eintrag von Eisen in das Trinkwasser stark vermindern. Dieser Effekt ist auch bei bereits vorliegenden Korrosionsprodukten, wie Rostschichten und Rostknollen, zu beobachten, wo durch die Bildung von Eisenphosphat-Deckschichten eine mit der Zeit dichte Deckschicht des weiß bis gelblich gefärbten Eisen(3)-phosphats (FePO₄) aufwächst. Hierdurch wird die Abgabe von Eisen an das Wasser weitgehend unterdrückt und damit die Verunreinigung des Wassers mit ausflockendem Eisenrost („Rostwasserbildung“) vermieden.

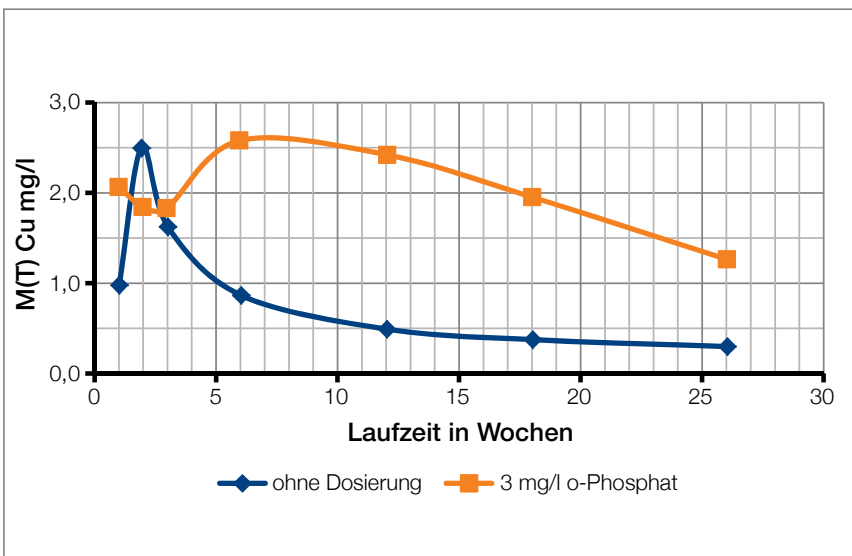


Abb. 7: Einfluss von Orthophosphat auf die Kupferlöslichkeit
Grundwasser: pH 7,9; K_{S4,3} = 3,0 mmol/l; Summe Erdalkalien = 2,2 mmol/l; Chlorid 49 mg/l; Sulfat 130 mg/l

Quelle: Nüssing; [8]

Anders verhalten sich Silikate, die aus technischen Gründen als alkalische Lösungen eingesetzt werden und daher nur für die Behandlung weicher und saurer Wässer geeignet sind. Wegen der alkalisierenden Eigenschaft der Produkte wird ihre Wirksamkeit durch die Anhebung des pH-Wertes unterstützt. Unter Berücksichtigung des pH-Einflusses kann man nachweisen, dass Silikate vorwiegend als anodische Inhibito-

ren wirken. Dies zeigen Ergebnisse, die bei Dosierung eines Silikat-Inhibitors zu einem weichen Grundwasser erhalten wurden [5] (**Abb. 3**). An der Anode entstehen Deckschichten aus Silikaten und Kieselsäurefilmen, die den Abtransport von Korrosionsprodukten behindern. Die Verminderung der Korrosionsgeschwindigkeit war nur gering, d. h., die Verringerung des Eintrags von Eisen in das Trinkwasser wird nur durch die entstandene Deckschicht bewirkt.

Die bevorzugte Wirkung von Phosphat als anodischer und Silikat als kathodischer Inhibitor lässt sich durch elektrochemische Messungen (Stromdichte-Potenzial-Kurven) nachweisen [6]. Polyphosphat allein hat bei unlegierten Eisenwerkstoffen keine korrosionsverhindernde Wirkung. Häufig nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit zu, die Deckschichtbildung wird negativ beeinflusst und die Trinkwasserbeschaffenheit wird durch Eintrag von Korrosionsprodukten (trübes und braunes Wasser) verschlechtert [7]. Dagegen zeigen Kombinationsprodukte aus Ortho- und Polyphosphaten mit überwiegendem Orthophosphat-Anteil sowie Mischungen aus Orthophosphat, Polyphosphat und Silikat in vielen Fällen eine ausgezeichnete korrosionsschützende Wirkung. Die gilt insbesondere für härtere Trinkwässer.

Ungeschützte Eisenwerkstoffe werden wegen der ungünstigen Betriebsbedingungen in der Trinkwasser-Installation nicht verwendet. Schmelztauchverzinkte Eisenwerkstoffe bestehen aus einem Überzug aus Zink und Eisen-Zink-Legierungsphasen. Diese werden durch Korrosion mit unterschiedlicher Geschwindigkeit abgetragen und es entstehen eisenoxidhaltige Deckschichten. Orthophosphat erniedrigt die Korrosionsgeschwindigkeit des Überzugs und bildet dichte Schutzschichten. Zusätzlich wird durch Phosphat-Inhibitoren die Abgabe von Blei und Cadmium, die im Zinküberzug technisch bedingt enthalten sind, deutlich verringert. Die dichten Deckschichten auf der Metalloberfläche vermindern außerdem das Ausmaß örtlicher sowie selektiver Korrosion. Beispielsweise hat sich die Dosierung von Ortho- und Polyphosphat-Mischungen (mit überwiegender Orthophosphat-Komponente) zur Sanierung von Installationen, in denen Zinkgeriesel und „Rostwasser“ auftraten, bewährt. Dagegen lässt sich die selektive Korrosion in erwärmten Trinkwässern durch Inhibitoren nicht verhindern (z. B. Blasenbildung).

In Trinkwasser-Installationen aus Kupfer begünstigen Orthophosphate die Bildung

schützender Kupfer(1)-oxid-Deckschichten. Hierdurch kann die Löslichkeit von Korrosionsprodukten so weit vermindert werden, dass die Grenzwerte der Trinkwasserordnung deutlich unterschritten werden [8]. In **Abbildung 4** sind die Ergebnisse der Dosierung von 3 mg/l Orthophosphat zu einem harten, neutralsalzhaltigen Grundwasser auf die Kupferlöslichkeit dargestellt. Bereits nach drei Wochen unterschreitet der gewichtete Wochenmittelwert die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung.

Silikate haben nur einen geringen Einfluss auf die Kupferlöslichkeit und wirken erst bei hohen Dosiermengen. Praktisch bewährt haben sich Mischungen aus Ortho- und Polyphosphat (Verhältnis etwa 3:1) und Mischungen Phosphat und Silikat mit überwiegendem Phosphat-Anteil [9].

Die Schwermetallabgabe von Kupferlegierungen – Messing und Rotguss – kann durch Orthophosphat, Mischungen aus Ortho- und Polyphosphat (Verhältnis etwa 3:1) und Mischungen Phosphat und Silikat mit überwiegendem Phosphat-Anteil so weit herabgesetzt werden, dass die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung eingehalten werden [10].

Neben hygienisch bedenklich hohen Kupferkonzentrationen ist die Lochkorrosion eine gefürchtete Korrosionsart. Diese tritt nur dann auf, wenn sich keine schützende Kupfer(1)-oxid-Deckschicht ausbilden kann oder wenn diese durch Fehlstellen gestört ist. Durch Zugabe eines Inhibitors, der aus einer Mischung aus Ortho- und Polyphosphat (Verhältnis etwa 3:1) bestand, konnten Lochfraßstellen repassiviert werden, d. h., das Lochwachstum wurde stark gehemmt. Allerdings sind hierzu recht hohe Dosiermengen (ca. 4,5 mg/l) erforderlich [11]. **Abbildung 5** zeigt die repassivierende Wirkung von Orthophosphat bei Kupfer in Kontakt mit einem harten Grundwasser. Dargestellt ist die maximale Lochtiefe. Die Dosierung erfolgte nach einem Jahr Betrieb mit unbehandeltem Wasser (gestrichelte Senkrechte). Die Wirkung der Phosphate wurde auch bei Enthärtung des Grundwassers beobachtet: Der Hemmung des Lochfraßes folgte eine Repassivierung.

Anders als Phosphate verhalten sich dagegen Silikate. Abhängig von der Wasserbeschaffenheit können Silikate das Lochwachstum in unterschiedlicher Intensität aktivieren. Während in dem harten Grundwasser das Lochwachstum stabilisiert wird und Lochfraß auftritt (**Abb. 6**), durchläuft die örtliche Korrosion mehrere Teilschritte:

Instabiles Lochwachstum → Hemmung des Lochwachstums → Stabilisierung des Lochwachstums → Lochkorrosion

Mischungen aus Phosphat und Silikat bewirken in dem harten Grundwasser eine Repassivierung, während im enthärteten Wasser eine Stabilisierung des Lochwachstums und Lochkorrosion beobachtet wird.

Die örtliche Korrosion von Kupferlegierungen lässt sich durch Orthophosphat sowie Mischungen aus Ortho- und Polyphosphat verhindern. Die an Bauteilen aus Standardmessing CuZn40Pb2 in einem neutralsalzreichen Grundwasser mit hohen Sulfat-Konzentrationen beobachtete Entzinkung konnte durch Dosierung von ca. 2 mg/l Orthophosphat deutlich vermindert werden [10]. An den entzinkungsbeständigen Messingarten CuZn36Pb2As und CuZn36Pb1As war dieser Effekt wegen der relativ geringen Entzinkungstiefe nicht erkennbar.

Bei der Dosierung in Verteilungsnetzen muss die Auswirkung der Inhibitoren auf die Werkstoffe der Trinkwasser-Installation beachtet werden. Beispielsweise kann in Kupferinstallationen, in denen bei dem ursprünglich verteilten Trinkwasser die Kupferlöslichkeit gering ist, durch eine Dosierung von Phosphat zum Korrosionsschutz im Rohrnetz die Kupferkonzentration erhöht werden [8]. **Abbildung 7** zeigt den Verlauf der Kupfer-Konzentration in einem enthärteten Wasser ohne Dosierung und mit Zusatz von 3 mg/l Orthophosphat. Werden Silikate zum Korrosionsschutz des Verteilungsnetzes dosiert, so kann dies zu verstärktem Lochfraß in Trinkwasser-Installationen aus Kupfer führen [11].

Härtestabilisierung

Zur Vermeidung von Ablagerungen von Calciumcarbonat (Kalk) aus harten Trinkwässern, die zu Funktionsstörungen an Bauteilen der Trinkwasser-Installation (wie Armaturen, Strahlregler, Trinkwassererwärmer, Duschen etc.) führen, werden häufig Polyphosphate dosiert. Polyphosphat behindert die Bildung von Kristallkeimen und verzögert die Wachstumsgeschwindigkeit von Calciumcarbonat-Kristallen. Durch die dispergierende Wirkung wird eine Haftung der Kristalle an der Werkstoffoberfläche beeinflusst und teilweise verhindert. Andererseits fördert das Polyphosphat durch seine komplexierende Wirkung die Löslichkeit von Schwermetallen. Bei der Dosierung von Polyphosphaten ist zu überprüfen, ob die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung eingehalten werden. Bei der Planung von Trinkwasser-Installationen ist neben der Werk-

stoffauswahl auch das Minimierungsgebot der Trinkwasserverordnung zu beachten.

Nachweis der Wirksamkeit

Vielfach liegen bei den Herstellern von Inhibitoren und den Anwendern Erfahrungen über die Wirksamkeit der Inhibitoren vor. In bestimmten Fällen ist es jedoch erforderlich, die Wirksamkeit nach DIN 50934 [12] zu prüfen und nachzuweisen.

Literatur:

- [1] Tostmann, K.-H.: Korrosionsschutz von Solaranlagen durch Inhibitoren; In: Korrosion in Kalt- und Warmwassersystemen der Hausinstallation, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e. V., Oberursel, 1984
- [2] DIN EN ISO 8044 – Korrosion von Metallen und Legierungen – Grundbegriffe und Definitionen (ISO 8044:1999).
- [3] Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001; BGBl. I (2001) S. 959.
- [4] Nissing, W.: Zentrale Dosierung von Phosphaten – Ergebnisse und ihre Bewertung; DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 39, Zentrale Phosphat-Dosierung, Eschborn 1984.
- [5] Nissing, W.: Versuche zur Vermeidung der Bildung von Rostwasser in einem ungeschützten Rohrnetz aus Guss und Stahl; unveröffentlicht.
- [6] Becker, A., Ruhrberg, U., Jentsch, T. und Kruse, C.-L.: Potentiale elektrochemischer Messverfahren für Korrosionsuntersuchungen; Berichte aus dem IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung; Band 48, Mülheim an der Ruhr, 2009, 53-67.
- [7] Wagner, I.: Inhibitoren zum Korrosionsschutz im Trinkwasserbereich; DVGW energie | wasser-praxis 11/2005, 16-21.
- [8] Johannsen, K. und Dartmann, J.: Verminderung der Flächenkorrosion von Kupferleitungen in Trinkwasserinstallationen – Einfluss von Aufbereitungsmaßnahmen – DVGW F& E-Vorhaben W 5/01/01, Februar 2005.
- [9] Overath, H., Becker, A. und Patzelt, T.: Untersuchungen zur Verminderung der Abgabe von Kupfer aus Kupferhausinstallationen durch den Einsatz von Inhibitoren; bbr 6/2000; 51. Jahrgang, 25-33.
- [10] van Loyen, D., Schubert, I. und Nissing, W.: Armaturen vor Ihrem Einsatz testen – Einfluss von Neutralsalzen auf Schwermetallmigration und Korrosion – SHT Sanitär+Heizungstechnik 72 (2007); Heft 10 S. 75-79, Heft 11 S. 62-65; SHT Sanitär+Heizungstechnik 73 (2008); Heft 1 S. 44-47.
- [11] Becker, A.: Untersuchungen zum Einfluss von Inhibitoren auf die Lochkorrosion Typ I in Trinkwasser-Installation aus Kupfer; Dissertation RWTH Aachen, Februar 2009.
- [12] DIN 50934; Korrosion der Metalle; Verfahren zur Beurteilung der Wirksamkeit von Wasserbehandlungsmaßnahmen zum Korrosionsschutz, Teile 1 bis 4.

Autoren:

Dipl.-Ing. Werner Nissing
Elchgraben 12, 46535 Dinslaken
Tel.: 0175 1558-499
Fax: 0201 861-4848
E-Mail: w_nissing@t-online.de

Dr. Andreas Dülberg
AQUADOSIL Wasseraufbereitung GmbH
Grasstraße 11, 45356 Essen
Tel.: 0201 861-4832
Fax: 0201 861-4848
Mail: duelberg@aquadosil.de
Internet: www.aquadosil.de