

Beton für Meerwasserentsalzungsanlagen

Von Siegbert Sprung, Düsseldorf

Übersicht

Bei steigendem Trink- und Nutzwasserbedarf gewinnt die Entsalzung von Meerwasser zunehmend an Bedeutung. Die Kosten für die Entsalzung sind derzeit relativ hoch. Eine merkliche Kostensenkung ist nur zu erwarten, wenn das Meerwasser in Entsalzungsanlagen mit einer hohen Produktionskapazität aufbereitet wird und wenn für deren Bau kostengünstige Werkstoffe wie Beton verwendet werden können.

In dem am meisten verwendeten Verdampferverfahren wird der Beton mit heißem Meerwasser von mehr als 100 °C und mit sehr weichem Kondensatwasser beansprucht. Während dichter Beton nach DIN 1045 in Meerwasser von normaler Temperatur unabhängig von seiner Zementart beständig ist und den Bewehrungsstahl bei einer Betondeckung von wenigstens 5 cm dauerhaft vor Korrosion schützt, sind bei heißem Meerwasser weitergehende Maßnahmen notwendig. Hierzu sind Zemente mit hohem Sulfatwiderstand erforderlich. Der Zementgehalt sollte mindestens 350 kg/m³ und der Wasserzementwert höchstens 0,50 betragen. Bei längerer Einwirkung des heißen Meerwassers ergaben sich Chlorideindringtiefen von deutlich weniger als 50 mm nur bei Verwendung von hüttensandreichem Hochofenzement.

1. Einleitung

In den kommenden Jahren ist mit einem ständig ansteigenden Bedarf an Trink- und Nutzwasser zu rechnen. Das gilt sowohl für dicht besiedelte und industrialisierte Gebiete wie auch für aride Klimazonen, die erst durch künstliche Bewässerungsanlagen z. B. für eine landwirtschaftliche Nutzung erschlossen werden können. Zur Deckung des entstehenden Wasserbedarfs reichen die natürlichen Quellen häufig nicht mehr aus. Als Folge dieser Entwicklung wird es notwendig sein, auch die Meerwasservorräte mit zur Trinkwasserversorgung heranzuziehen. Unter der Voraussetzung, daß die Kosten für eine konventionelle Trinkwasserversorgung und Wiederaufbereitung weiter steigen, ist damit zu rechnen, daß die Entsalzung von Meerwasser zu einem wirtschaftlich konkurrenzfähigen Verfahren entwickelt werden kann. Das scheint um so eher möglich zu sein, je weiter die Technologie von Entsalzungsanlagen verbessert wird, kostengünstigere Werkstoffe für den Bau verwendet werden und die Durchsatzleistung der Anlagen gesteigert wird [1].

Derzeit kann von einer installierten Gesamtkapazität von mehr als 4 Mio. t Wasser/d ausgegangen werden. Der Erzeugerpreis für Trinkwasser aus Meerwasser (3,5 ‰ Salzgehalt) in Verdampferanlagen betrug nach amerikanischen Untersuchungen in den Jahren 1969/70 etwa 20 c/m³ bei einer Anlagenkapazität von knapp 30 000 m³/d. Aus Kostenstudien auf der Basis der zu der Zeit gültigen Energiepreise ging hervor, daß der mittlere Erzeugerpreis auf weniger als 10 c/m³ gesenkt werden kann, wenn die Anlagenkapazität auf etwa 2 Mio. t Trinkwasser/d erhöht würde [2].

Für die Gewinnung von Trinkwasser aus Meer- und Brackwasser haben im wesentlichen nur die Verdampfer-, Kristallisations- und die Membranverfahren eine technische Bedeutung. Der Anteil der Verdampferverfahren an der Gesamtproduktion betrug dabei 1969 noch etwa 98 ‰ [3]. Beim Neubau von Verdampferanlagen mit einer Kapazität von 18 000 t/d wurde aufgrund eingehender Untersuchungen [4] ein Materialkostenanteil von mehr als 80 ‰ errechnet. Der Kostenanteil für den Verdampfer einschließlich der Einbauten ist dabei mit etwa 60 ‰ der Gesamtkosten am höchsten. Für die Rechnung wurde davon ausgegangen, daß als korrosionswiderstandsfähige Werkstoffe u. a. für das Gehäuse und die Einbauten Kohlenstoffstahl, hochlegierte Stähle und andere Metalllegierungen verwendet werden müssen. Der Kostenanteil des Gehäuses betrug etwa 10 ‰ der Gesamtkosten. Eine Senkung der Produktionskosten insbesondere bei Großanlagen mit einer mehr als zehnfachen Kapazität ist daher nur zu erwarten, wenn der hohe Materialkostenanteil insgesamt gesenkt werden kann. Aus diesem Grund wurde geprüft, den kostengünstigeren Beton als Werkstoff für Verdampfergehäuse einzusetzen.

2. Meerwasserverdampfer

Die gebräuchlichen Verdampfungsanlagen arbeiten als mehrstufige Entspannungsverdampfer oder als mehrstufige Verdampfungsanlagen [3], wobei die Entspannungsverdampfung das am häufigsten genutzte Verfahren ist [5]. Entspannungsverdampfer in Turmbauweise erwiesen sich dabei als wirtschaftlich besonders interessante Lösungen, da sie unter Ausnutzung des natürlichen Gefälles in einer Vielzahl von übereinander angeordneten Stufen betrieben werden können und mit einer verhältnismäßig geringen Grundfläche auskommen. Im Prinzip läuft das Verfahren zur Süßwassergewinnung in Entspannungsverdampfern wie folgt ab: Das erhitzte Meerwasser tritt über die Endvorwärmerstufe in der Spitze des Turms in die Verdampferkammern ein, in denen durch eine stufenweise Druckabsenkung eine Teilverdampfung erzwungen wird. Der entstehende Wasserdampf kondensiert an den Kondensatorrohrflächen und gibt die Kondensationswärme im indirekten Wärmetausch an das im Gegenstrom zur Turmspitze gepumpte Rohwasser ab. Das Kondensat wird in Auffangbehältern gesammelt und nach Kühlung über Wärmetauscher den Vorratsbehältern zugeführt [3].

Bei der Planung von Verdampfergehäusen aus Beton sind eine Reihe von Gesichtspunkten zu beachten. Neben den sehr wesentlichen konstruktiven Fragen, die sich z. B. mit der Aufnahme von thermischen Spannungen infolge des Temperaturgefälles von

innen nach außen und von Stufe zu Stufe sowie mit der Vakuumdichtigkeit des Betons in den einzelnen Verdampferstufen zu befassen hätten, spielen vor allem auch die chemische Widerstandsfähigkeit des Betons und der Schutz der Bewehrung vor Korrosion eine wesentliche Rolle. Dieser Beitrag wird sich ausschließlich mit der chemischen Widerstandsfähigkeit des Werkstoffs Beton befassen.

Zur Untersuchung der chemischen Einwirkung von heißem Meerwasser und von entsalztem Wasser auf Beton wurden im Forschungsinstitut der Zementindustrie in Zusammenarbeit mit dem Institut für Stadtbauwesen der Technischen Universität Berlin und den Krupp Maschinenfabriken, Bremen, Untersuchungen an Bohrkernen durchgeführt, die aus Versuchsverdampferanlagen entnommen wurden oder aus Prüfkörpern stammten, die in heißem Meerwasser gelagert worden waren. Die Untersuchungen sollten insbesondere auch Aufschluß darüber geben, wie tief und wie schnell Chloridionen in den Beton eindringen können und unter welchen Voraussetzungen ein ausreichend hoher Korrosionsschutz der Bewehrung gegeben ist. Dabei war im Vergleich mit dem Verhalten von Beton in natürlichem Meerwasser zu prüfen, welchen Einfluß eine auf etwa 110 °C erhöhte Temperatur sowie das salzfreie Kondensat auf die chemische Beständigkeit und den Korrosionsschutz haben können.

3. Beton in kaltem Meerwasser

Das Verhalten von Beton im Meerwasser wurde zuletzt von der Wasser- und Schifffahrtsdirektion Münster an unterschiedlich zusammengesetzten Prüfkörpern untersucht. Das Versuchsprogramm und die Versuchsergebnisse wurden in Heft 252 des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton veröffentlicht [6]. Danach wurde Beton, unabhängig von der Zusammensetzung und der gewählten Zementart, chemisch vom kalten Meerwasser praktisch nicht angegriffen. Zu ähnlichen Ergebnissen führten auch eine Reihe anderer Untersuchungen [7 bis 14].

Daraus kann insgesamt der Schluß gezogen werden, daß dichter, nach DIN 1045, Abschnitt 6.5.7.4, hergestellter Beton chemisch der Einwirkung von Meerwasser mit normaler Temperatur widersteht. Das ist offenbar darauf zurückzuführen, daß das Eindringen von Sulfat und Magnesium durch abdichtende Calcitablagerungen in den oberflächennahen Poren des Betons erschwert wird. Der Calcit bildet sich durch Reaktion der im natürlichen Meerwasser gelösten Hydrogencarbonate mit dem Calciumhydroxid des erhärteten Betons [12].

Die im Meerwasser gelösten, verhältnismäßig hohen Chloridmengen von z. B. etwa 20 g/l im Nordseewasser greifen den Beton chemisch nicht an. Chlorid kann aber mit den Aluminathydraten des Zementsteins unter Bildung des nahezu wasserunlöslichen Friedelschen Salzes ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$) reagieren, das nicht zum Treiben führt. Freies Chlorid liegt vor, wenn das Aluminat-hydrat nach Reaktion mit dem als Erstarrungsverzögerer im Zement bereits enthaltenen Calciumsulfat und mit dem von außen eindringenden Chlorid verbraucht ist. Bereits gebundenes Chlorid

kann in den Bereichen des Betons, in denen der Beton carbonatisiert, wieder in freies Chlorid übergehen [15, 16].

Freies Chlorid beeinträchtigt den Korrosionsschutz der Stahlbewehrung. Das ist darauf zurückzuführen, daß die Chloridionen die Passivschicht an der Stahloberfläche durchbrechen, die sich im Normalfall infolge des hohen pH-Wertes der Porenlösung von über 12 aufbaut und ein Rosten verhindert.

Über die Eindringtiefe von freiem Chlorid und dessen Diffusionsgeschwindigkeit lagen bisher nur wenige Angaben vor. Untersuchungen an wasserdichten Betonen, die mit einem Zementgehalt von etwa 400 kg/m³ und einem Wasserzementwert von 0,50 hergestellt worden waren und die etwa 40 Jahre im Meerwasser lagerten, lassen aber erkennen, daß das Chlorid unter diesen Bedingungen nur etwa 30 mm tief eingedrungen war. Daraus wurde für Betonbauwerke im Meerwasser die Empfehlung abgeleitet, zusätzlich zu den betontechnischen Maßnahmen die Überdeckung der Bewehrung für einen ausreichenden Rostschutz auf mindestens 5 cm zu erhöhen [13].

Neuere Untersuchungen an meerwassergelagerten Betonprüfkörpern ergaben weitere Aufschlüsse über das Verhalten des Chlorids im Beton [6, 17]. Danach waren zementreichere und mit Wasserzementwerten von weniger als 0,50 unter sonst gleichen Bedingungen hergestellte Betone dichter und wiesen infolgedessen einen höheren Diffusionswiderstand auf als zementärmere und mit einem höheren Wasserzementwert hergestellte Betone. Als vorteilhaft erwies sich dabei die Verwendung von Zement mit Hüttensandgehalten von über 70 Gew.-% oder von Portlandzement, dessen Gehalt an Tricalciumaluminat größer als 8 Gew.-% ist. Außerdem ging aus den Untersuchungen hervor, daß eine Betondeckung des Bewehrungsstahls von 50 mm offenbar ausreicht, um den Bewehrungsstahl auch bei jahrelanger Meerwassereinwirkung vor Korrosion zu schützen.

Aus der Tatsache, daß Betone, die in ihrer Zusammensetzung den heutigen Anforderungen der DIN 1045 nahekommen und die unabhängig von der gewählten Zementart jahrzehntelang unter Meerwassereinwirkung ohne nach außen sichtbare Korrosionserscheinungen genutzt wurden, kann der Schluß gezogen werden, daß das Eindringen von freiem Chlorid in seiner Bedeutung für die Dauerhaftigkeit eines schlaff bewehrten Bauwerks nicht überbewertet werden sollte. Hierfür sprechen verschiedene Gründe. Voraussetzung für eine Lochfraßkorrosion, die durch Chlorid auch bei pH-Werten über 12 ausgelöst wird, ist eine ausreichende Menge des in der Porenlösung gelösten Sauerstoffs. Das Ausmaß der Korrosion ist dabei aufgrund von korrosionschemischen Untersuchungen [18] dem Sauerstoffgehalt der Lösung direkt proportional. Der wirksame Sauerstoffgehalt in der Lösung hängt davon ab, wie schnell der Sauerstoff verbraucht wird und wieder nachgeliefert werden kann. Bei einem dichten Beton und/oder bei einer höheren Überdeckung des Stahls durch dichten Beton ist daher anzunehmen, daß beide Maßnahmen die Sauerstoffdiffusion behindern und infolgedessen auch ein Rosten des Stahls verlangsamen können, obwohl die Passivierung der Stahloberfläche durch Chlorid lokal aufgehoben wurde.

Ein weiterer Grund für eine geringere Auswirkung des freien Chlorids auf das Rosten und auf eine Schädigung des Bauwerks teils könnte auch noch darin liegen, daß die Festigkeit des Betons bei der Überdeckung der Bewehrung von mehr als 5 cm höher ist als der Sprengdruck des Rostes auf dem Bewehrungsstahl.

Anders ist dagegen die Wirkung von Chlorid auf Spannstahl zu bewerten, da Spannstahl gegenüber dem üblichen Betonstahl zusätzlich durch Spannungsrißkorrosion gefährdet würde. Vorgespannte Bauwerksteile wie z. B. in Meerwasserbauwerken oder Meerwasserentsalzungsanlagen, die mit chloridhaltigem Wasser in Berührung stehen, müßten daher so bemessen werden, daß der Zutritt von Chlorid zum Spannstahl in jedem Fall dauerhaft vermieden wird.

4. Beton für Meerwasserentsalzungsanlagen

4.1 Chemische Widerstandsfähigkeit

4.1.1 Salzlösungen

Die bei der Lagerung und Nutzung von Beton in natürlichem Meerwasser gesammelten Erfahrungen lassen sich nicht ohne weiteres auf Beton übertragen, der als Werkstoff in Meerwasserentsalzungsanlagen verwendet wird und dort mit Meerwasser höherer Temperatur in Berührung kommt. Als Folge der Temperaturerhöhung verändert sich die Zusammensetzung des Wassers. So können z. B. die gelösten Carbonate als Kesselstein ausgefällt und die löslichen Salze durch teilweises Verdampfen des Wassers erheblich angereichert werden. Es ist daher erforderlich, erhitztes Meerwasser als eine Salzlösung zu betrachten, deren Angriffsgrad nach DIN 4030 aufgrund der Konzentration betonangreifender Stoffe zu beurteilen ist.

Zu den betonangreifenden Stoffen zählt in erster Linie das Sulfat (SO_4^{2-}), dessen Konzentration z. B. im Nordseewasser etwa 2800 mg/l beträgt. Bei der Wahl betontechnischer Maßnahmen nach DIN 1045 muß daher ein Zement mit hohem Sulfatwiderstand nach DIN 1164 verwendet werden. Als solche gelten Portlandzement mit weniger als 3 Gew.-% C_3A sowie Hochofenzement mit mindestens 70 Gew.-% Hüttensand. Mit diesen Zementen ist ein dichter Beton mit einem Wasserzementwert von weniger als 0,50 herzustellen, dessen Zuschlag eine besonders gute Sieblinie aufweisen muß.

Die Berechtigung dieser Forderung wurde durch Untersuchungen bestätigt, die an Bohrkernen aus der Wand eines Meerwassersiedebehälters durchgeführt wurden. Die Zusammensetzung des Betons geht aus der Tafel 1 (obere Zeile) hervor. Danach wurde zu dessen Herstellung ein PZ 275 (DIN 1164, Ausgabe 1958) mit weniger als 3 Gew.-% C_3A verwendet. Der Zementgehalt betrug 350 kg/m³ und der Wasserzementwert 0,60. Der Beton war im unteren Teil des Behälters 521 Tage (d) einem künstlichen Meerwasser mit einem Salzgehalt von etwa 80 g/l bei Temperaturen bis zu 110 °C ausgesetzt.

Bild 1 zeigt das Ergebnis der Untersuchungen. Die auf den trockenen und nicht hydratisierten Zement bezogenen Chlorid-, Sulfat- und Magnesiumoxidgehalte sind in Abhängigkeit von der Bohrkerntiefe dargestellt. Daraus geht hervor, daß sich Sulfat, Magne-

Tafel 1 Zusammensetzung des Betons und Lagerungsbedingungen

Beton	Zementart	Zementgehalt kg/m ³	W/Z	Lagerung	
				Dauer d	Temp. °C
Behälterwand	PZ 275 ¹⁾ -HS	350	0,60	521	50 bis 110
Hauptversuch					
Beton 08	PZ 275 ¹⁾ -HS	350	0,45	119	110
Beton 09	HOZ 350L-NW/HS ²⁾	350	0,45	bis	
Beton 10	HOZ 350L-NW/HS ²⁾	350	0,45	420	

¹⁾ Nach DIN 1164, Ausgabe 1958

²⁾ Nach DIN 1164, Ausgabe 1970

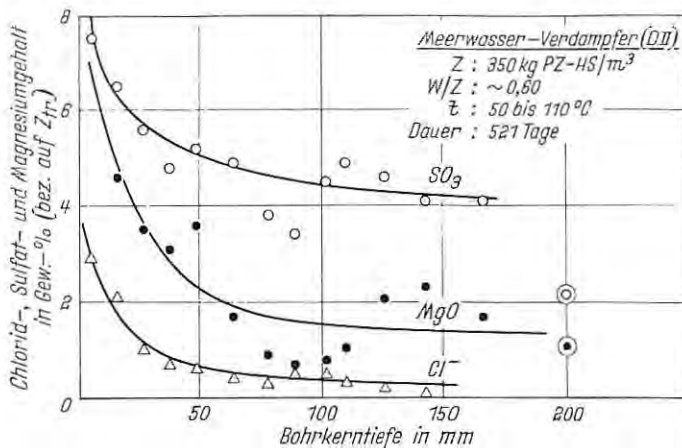


Bild 1 Eindringtiefe von Sulfat, Magnesium und Chlorid in weniger dichten Beton aus der Wand eines Meerwasserverdampfers

sium und auch Chlorid an der Innenfläche der Behälterwand erheblich angereichert haben. Ihre Konzentration fällt mit zunehmender Bohrkern-tiefe ab und erreicht im Fall des MgO bei etwa 100 mm Bohrkern-tiefe den ursprünglich im Zement vorhandenen MgO-Gehalt. SO₃ hat sich bis zu einer Tiefe von 150 mm gegenüber dem Gehalt im Zement beträchtlich angereichert, ohne daß aber diese Anreicherung innerhalb des Prüfzeitraums zu nachweisbaren Schäden geführt hat. Der Chloridgehalt fällt im Vergleich dazu schneller ab. Die Eindringtiefe, bei der die Cl⁻-Konzentration 0,4 Gew.-% unterschreitet, beträgt etwa 100 mm; siehe dazu Abschnitt 4.2, 3. Absatz.

Im Vergleich dazu drangen Magnesium und Sulfat in einen Beton mit einem dichteren Gefüge praktisch nicht mehr ein. Dieser Beton war auch mit 350 kg PZ-HS/m³, aber mit einem W/Z-Wert von nur 0,45 hergestellt worden und lagerte 420 d unter heißem Meer-

wasser von 110 °C. Auf die Chloriddiffusion hatte die höhere Betondichtigkeit dagegen nicht in allen Fällen einen positiven Einfluß.

Das Untersuchungsergebnis bestätigt amerikanische und japanische Erfahrungen [19 bis 21]. Danach widerstanden ähnlich zusammengesetzte Betone mit etwa 335 kg Zement/m³ (ASTM-Typ V) und einem W/Z-Wert von 0,44 dem Sulfatangriff heißer Meerwasserlösungen innerhalb eines Versuchszeitraums von zwei Jahren. Erst bei Wassertemperaturen über 120 °C und bei weniger dichten Betonen, die mit W/Z-Werten über 0,50 bis 0,60 hergestellt worden waren, stellten sich Festigkeitsverluste durch Rißbildung und Gefügauflockerungen ein. Die Schäden beruhten im wesentlichen auf der Bildung und der Sprengwirkung von Gips in dem Porenraum des Betons, verursacht durch eindringendes Sulfat.

Als Schlußfolgerung ergibt sich aus allen Versuchen, bei denen der Beton heißem Meerwasser ausgesetzt war, daß es zum Schutz vor chemischen Angriffen in erster Linie darauf ankommt, ein dichtes Gefüge zu erzielen. Die Dichtigkeit muß so groß sein, daß möglichst wenig Fremdstoffe von außen eindringen und mit Bestandteilen des Zementsteins reagieren können. Die Senkung des W/Z-Werts auf Werte deutlich unter 0,50 sowie die Verwendung von mindestens 335 bis 350 kg eines sulfatwiderstandsfähigen Zements je m³ Beton waren die wesentliche Voraussetzung für einen hinreichend hohen Sulfatwiderstand des Betons. Die Feststellung gilt offenbar auch noch für Sulfatkonzentrationen von mehr als 3000 mg/l, wie sie in eingedickten Meerwasserlösungen vorkommen können. Ein zusätzlicher Schutz der Betonoberfläche, wie er nach DIN 1045 für Sulfatkonzentrationen über 3000 mg SO₄/l vorgeschrieben ist, scheint demnach nicht unbedingt erforderlich zu sein.

4.1.2 Weiches Wasser

Betonbauteile können im Kondensationsbereich von Meerwasserentsalzungsanlagen auch mit entsalztem Wasser in Berührung kommen. Dabei handelt es sich meistens um Auffangwannen für Kondensat, das Temperaturen von 30 bis 120 °C haben kann. Der Restsalzgehalt ist gering. Er beträgt etwa 1 bis 50 mg/l (0,1 bis 5 °dH). Das sehr weiche Wasser kann je nach Temperatur größere Mengen CO₂ lösen, das bei der Zersetzung der im natürlichen Meerwasser enthaltenen Hydrogencarbonate frei wird. Der pH-Wert des Kondensats liegt dementsprechend je nach Restsalzgehalt häufig zwischen 4,5 bis 6,8 [4].

Nach DIN 4030 müßte das Kondensatwasser aufgrund seines pH-Wertes als schwach bis stark angreifend angesehen werden. Erschwerend kommt hinzu, daß der Härtegrad gering ist und das weiche Wasser ständig über die Anlagenteile fließt. Die Wirkung von weichem Wasser auf Beton wird z. T. unterschiedlich beurteilt. Nach amerikanischen Erfahrungen [19] soll die Auslaugung von dichtem Beton (ca. 335 kg PZ Typ V-ASTM/m³, W/Z = 0,44) durch entsalztes Wasser mit steigender Temperatur zunehmen. Umfangreiche japanische Langzeitmessungen an sehr dichten Betonen mit einem W/Z-Wert von weniger als 0,40 und mit 400 kg/m³ Portland- bzw. Flugaschezement lassen dagegen erkennen, daß die Auslaugung durch bis zu 92 °C heißes und fließendes Kondensat

praktisch ohne große Bedeutung ist. Sie entspricht bei einem Beton mit 450 kg Zement/m³ und bei einer Temperatur des Destillats von 80 °C einer Abtragung von 0,15 mm Zementstein je Jahr [22]. Das Untersuchungsergebnis würde auch der Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitsgleichgewichts von Calciumhydroxid entsprechen, wonach die Löslichkeit bei 20 °C 1,18 g Ca (OH)₂/l Wasser beträgt und sich bei 100 °C auf 0,52 g Ca (OH)₂/l Wasser vermindert [23].

Es ist nicht auszuschließen, daß die beobachteten Unterschiede durch unterschiedliche pH-Werte hervorgerufen wurden. Eine verhältnismäßig geringfügige Einwirkung von weichen und leicht sauren Wässern auf Beton zeigt sich auch bei normalen Wassertemperaturen. Nach etwa 30 Jahren Lagerung in sehr weichem, mit 2 m/s fließendem Gebirgswasser (0 bis 3,4 °dH), das 2 bis 17 mg kalklösende Kohlensäure je Liter enthielt und pH-Werte von 5,5 bis 7,0 aufwies, wurde aber selbst bei weniger dichten Betonen (Z = 300 kg/m³, W/Z = 0,50 bis 0,82) nur eine Abtragung des Feinmörtels auf eine Tiefe von 1 bis 3 mm gemessen [24].

Aus den Untersuchungsergebnissen kann der Schluß gezogen werden, daß sehr dichte Betone mit Zementgehalten über 330 bis 350 kg/m³ und W/Z-Werten deutlich unter 0,50 auch gegenüber weichem Wasser mit Temperaturen bis 92 °C praktisch als beständig anzusehen sind. Bei der Beurteilung der chemischen Widerstandsfähigkeit ist jedoch auch der pH-Wert des Wassers zu beachten. Ein Säureangriff auf den Beton sollte in Meerwasser-verdampfungsanlagen durch Entgasung und Neutralisation unbedingt ausgeschlossen werden.

4.2 Verhalten gegenüber Chlorid

Wie bei natürlichem Meerwasser ist auch bei erhitzten Meerwasserlösungen nicht mit einem chemischen Angriff der Chloride auf den Beton zu rechnen. Das gilt offenbar auch für verhältnismäßig konzentrierte Meerwasserlösungen mit Cl⁻-Gehalten über 20 g/l, in denen das Chlorid vorwiegend als NaCl gelöst vorliegt [25]. Über das Eindringen von Chlorid in den Beton und insbesondere über den Einfluß der Temperatur ist dagegen anscheinend nur wenig bekannt.

Zur Untersuchung der Chloriddiffusion wurden unterschiedlich zusammengesetzte Betone als 30 cm-Würfel bis zu 420 d unter heißer Meerwasserlösung von 110 °C gelagert. Der Beton hatte die in Tafel 1 (untere Zeile) angegebene Zusammensetzung. Wegen des hohen Sulfatgehalts der Lösung wurden ein PZ und zwei HOZ mit hohem Sulfatwiderstand (HS) verwendet. Der Zementgehalt betrug 350 kg/m³. Der W/Z-Wert wurde aufgrund der Untersuchungsergebnisse über die chemische Widerstandsfähigkeit von 0,60 auf 0,45 vermindert. Der als Zuschlag verwendete Weserkies mit einem Größtkorn von 15 mm wies eine stetige Sieblinie im besonders günstigen Bereich der Sieblinienbilder nach DIN 1045 auf. Aus den Prüfkörpern wurden nach Lagerungszeiten von 119 bis 420 d Bohrkern entnommen und auf ihren SO₃- und Cl⁻-Gehalt untersucht.

Das Ergebnis der Chloriduntersuchung geht aus Bild 2 hervor. Darin ist der zeitliche Verlauf der Eindringtiefe von Chlorid dar-

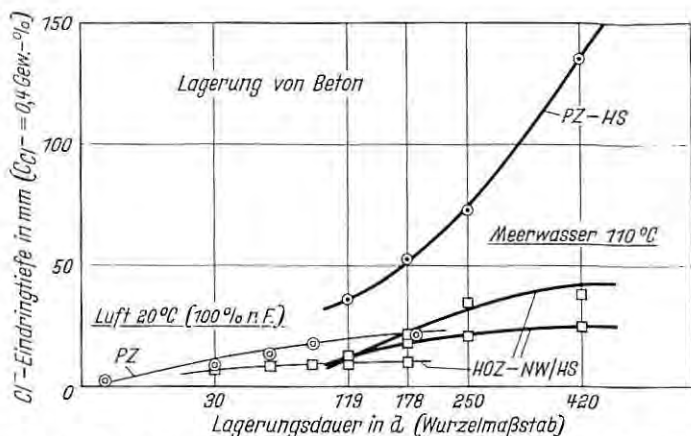


Bild 2 Eindringtiefe von freiem Chlorid in dichten Beton während der Lagerung in heißem Meerwasser von 110 °C und an feuchter Luft von 20 °C

gestellt. Unter Eindringtiefe ist dabei der Abstand in mm von der Bohrkernoberfläche bis zu der Bohrkerntiefe zu verstehen, bei der die festgestellte Cl-Konzentration gleich oder kleiner 0,4 Gew.-%, bezogen auf den trockenen Zement, ist. Eine Chloridmenge bis zu 0,4 Gew.-% wird in jedem Fall chemisch im Zementstein als Friedelsches Salz gebunden [16]. In dem Bild werden Betone bei unterschiedlichen Lagerungsbedingungen verglichen. Im rechten Bildteil (stark ausgezogene Linien) ist das Ergebnis der Lagerungsversuche in heißer Meerwasserlösung dargestellt, die an den drei Betonen nach Tafel 1 durchgeführt wurden. Die runden Symbole gelten für den Beton aus PZ-HS, die viereckigen für die zwei Betone aus HOZ-HS. Die beiden Kurven im linken Bildteil stellen die Lagerung von vollständig durchfeuchtetem Beton an Luft von 20 °C und bei 100 % relativer Feuchtigkeit dar (schwach ausgezogene Linien). Die Betone waren vor der Auslagerung dem Angriff von Salzsäuredampf ausgesetzt, wodurch sich an ihrer Oberfläche eine stärkere Schicht von Calciumchlorid bildete. Von dort aus wanderte das Chlorid in die tieferen Bereiche des Betons. Die Betone enthielten 440 kg Zement/m³ bei einem W/Z-Wert von 0,50. Als Zemente wurden ein Portlandzement 275 (offene Kreise) und ein Hochofenzement 275-HS mit mehr als 70 Gew.-% Hüttensand (offene Vierecke) verwendet [26].

Aus der Darstellung geht hervor, daß die Betone einen unterschiedlich großen Diffusionswiderstand gegenüber Chlorid aufwiesen. Bei gleicher Zusammensetzung drang das Chlorid nach 420 d Lagerung unter heißer Meerwasserlösung in Betone aus HOZ-HS nur 25 bis 41 mm tief ein. Der Kurvenverlauf deutet dabei an, daß die Eindringtiefe einem Endwert zustrebt, der unter 50 mm liegt.

Im Gegensatz dazu ergab sich bei dem untersuchten Beton aus PZ-HS sonst gleicher Zusammensetzung nach 420 d Lagerung eine Eindringtiefe von etwa 125 mm. Der Kurvenverlauf läßt darauf

schließen, daß die Chloriddiffusion in diesem Fall anscheinend keinem Endwert zustrebt. Für eine endgültige Klärung sind aber noch weitere Untersuchungen erforderlich. Ergebnisse japanischer Versuche [27] führten in der Tendenz aber zu ähnlichen Schlußfolgerungen.

Im Vergleich zur Lagerung in heißem Meerwasser dringt Cl^- bei einer Lagerungstemperatur von 20°C offensichtlich langsamer in den Beton ein. Das geht aus den Kurven im linken Bildteil hervor, die die Chlordiffusion nach einem Salzsäureangriff auf Beton wiedergeben. Die insgesamt geringere Chlorideindringtiefe von nur 10 mm nach 178 d beim HOZ-Beton bzw. von nur 22 mm bei PZ-Beton ist nicht nur auf die gegenüber den Meerwasserversuchen verkürzte Versuchszeit zurückzuführen, sondern offenbar auch auf die Temperatur. Die Verlängerung der Kurven über 178 d hinaus läßt vermuten, daß die Eindringtiefe bei 20°C Lagerungstemperatur einen geringeren Endwert erreicht als bei einer Lagerungstemperatur von 110°C . Nach dem Kurvenverlauf scheint PZ-Beton einen etwas geringeren Diffusionswiderstand aufzuweisen als Beton aus hüttensandreichem HOZ. Im Vergleich mit Beton aus PZ-HS bei 110°C erreicht die Cl^- -Diffusion bei Verwendung von C_3A -reicherem PZ bei 20°C Lagerungstemperatur aber offenbar einen Endwert.

Als Schlußfolgerung ergibt sich aus den Untersuchungen, daß bei einem Einsatz von Beton als Werkstoff für Meerwasserentsalzungsanlagen zu dessen Herstellung Zemente mit hohem Sulfatwiderstand verwendet werden müssen. Das ist notwendig, weil sich Zusammensetzung und Eigenschaften des erhitzten Meerwassers gegenüber dem natürlichen Meerwasser verändern. Erhitztes Meerwasser ist als eine Salzlösung zu betrachten, die u. a. einen hohen Sulfatgehalt aufweist. Um eine ausreichend hohe chemische Widerstandsfähigkeit zu erreichen, könnten zur Betonherstellung alle genormten HS-Zemente verwendet werden. Zum Schutz der Bewehrung vor Korrosion kommt es jedoch zusätzlich darauf an, einen Beton mit möglichst hohem Widerstand gegen das Eindringen von Chlorid herzustellen. Anstrichstoffe haben sich nach bisherigen Erfahrungen unter diesen Bedingungen als nicht beständig erwiesen [19, 20]. Die Forderung nach einem hohen Diffusionswiderstand gegenüber Cl^- kann nach den bisher vorliegenden Versuchsergebnissen nur von einem dichten Beton nach DIN 1045 erfüllt werden, der unter Verwendung von Hochofenzement mit mindestens 70 Gew.-% Hüttensand hergestellt werden müßte.

5. Zusammenfassung

5.1 Zur Senkung der Herstellungskosten für Trinkwasser aus Meerwasser wird der Bau von Großanlagen für die Meerwasserentsalzung erwogen, wobei als Werkstoff u. a. auch Beton eingesetzt werden soll.

5.2 Neben einer Reihe von konstruktiven Fragen sollte insbesondere der Frage nachgegangen werden, welche Anforderungen an die chemische Widerstandsfähigkeit von Beton und an den Schutz der Bewehrung vor Korrosion durch Chloridionen zu stellen sind.

5.3 Systematische Untersuchungen über das Verhalten von Beton in natürlichem Meerwasser zeigten, daß dichter Beton nach DIN 1045 im Meerwasser beständig ist. Zu seiner Herstellung können alle Zemente nach DIN 1164 verwendet werden. Voraussetzung für eine hohe Widerstandsfähigkeit sind ein ausreichend hoher Zementgehalt, ein W/Z-Wert von weniger als 0,50 und eine günstig aufgebaute Zuschlagsieblinie.

5.4 Zementreichere und mit kleineren W/Z-Werten als 0,50 hergestellte Betone weisen einen höheren Diffusionswiderstand gegenüber Chlorid auf als zementärmere Betone. Zum Schutz der Bewehrung vor Korrosion reicht offenbar eine Betonüberdeckung von 50 mm aus. Die Bedeutung des Chlorids für die Korrosion von schlaffer Bewehrung sollte nicht überbewertet werden, da auch die Nachlieferung des hierfür notwendigen Sauerstoffs anscheinend durch ein dichtes Betongefüge und eine erhöhte Überdeckung verzögert wird.

5.5 Erhitztes Meerwasser ist als betonangreifende Salzlösung anzusehen und zu beurteilen. Beton ist bis zu Temperaturen von 110 bis 120 °C chemisch beständig gegen heißes Meerwasser, wenn HS-Zemente nach DIN 1164 verwendet werden und der Zementgehalt mindestens 350 kg/m³ bei einem W/Z-Wert von höchstens 0,45 beträgt.

5.6 Dichte Betone mit Zementgehalten über 330 bis 350 kg/m³ und W/Z-Werten kleiner als 0,50 sind auch gegenüber salzarmem Kondensat beständig. Der pH-Wert von fließendem und weichem Wasser sollte aber nicht kleiner als 5,5 sein.

5.7 Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß bei heißem Meerwasser ein tieferes Eindringen von Chlorid verhindert wird, wenn zur Herstellung des Betons HOZ-HS verwendet wird. Ein Überdeckungsmaß von 50 mm würde danach ausreichen, um den Bewehrungsstahl dauerhaft vor Korrosion zu schützen. Eine Versiegelung der Betonoberfläche durch imprägnierende Anstriche erwies sich bisher als nicht beständig gegenüber heißen Salzlösungen.

SCHRIFTTUM

- [1] U.S. Departm. of the Interior — Office of Saline Water: Saline Water conversion report 1970/71 — Executive Summary, Washington D. C. 1971.
- [2] Anderson, R. T., H. L. Sturza und J. J. Strobel: Chem. Engng. Progr. Symp. Ser. 107 (1971) Nr. 67, S. 170/177.
- [3] Rautenbach, R., und H. Hoeck: Die Gewinnung von Süßwasser aus dem Meer — Gegenwärtiger Stand und Entwicklungstendenzen. Chemie-Ing.-Techn. 44 (1972) Nr. 20, S. 1145/1151.
- [4] Wangenick, K.: Die Auswahl kostengünstiger Werkstoffe für Meerwasserentsalzungsanlagen. Techn. Mitt. Krupp-Werksberichte 30 (1972) H. 4, S. 175/185.
- [5] Bericht CV 15-71 des Bundesministeriums für Forschung und Technologie: Meerwasserentsalzungsanlagen aus Beton in Turmbauweise; Bearbeiter K.-H. Kupka, H. Westermeyer, W.-H. Hentze, Bonn 1973.

- [6] Schröder, H. T., O. Hallauer und W. Scholz: Beständigkeit verschiedener Betonarten im Meerwasser und in sulfathaltigem Wasser. Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, Heft 252, Berlin 1975.
- [7] Locher, F. W., und H. Pisters: Beurteilung betonangreifender Wässer. Zement-Kalk-Gips 17 (1964) H. 4, S. 129/136.
- [8] Bonzel, J.: Beurteilungsgrundsätze und technologische Maßnahmen für Beton in angreifenden Wässern. Betonstein-Zeitung 29 (1963) H. 11, S. 633/636.
- [9] Kuenning, W. H.: Resistance of Portland Cement mortar to chemical attack. Highway Research Records (1969) H. 113, S. 43/87.
- [10] Locher, F. W.: Chemischer Angriff auf Beton. beton 17 (1967) H. 1, S. 17/19, und H. 2, S. 47/50; ebenso Betontechnische Berichte 1967, Beton-Verlag, Düsseldorf 1968, S. 19/34.
- [11] Bonzel, J., und F. W. Locher: Über das Angriffsvermögen von Wässern, Böden und Gasen auf Beton — Anmerkungen zu den Normentwürfen DIN 4030 E und DIN 1045 E. beton 18 (1968) H. 10, S. 401/404; ebenso Betontechnische Berichte 1968, Beton-Verlag, Düsseldorf 1969, S. 127/144.
- [12] Locher, F. W.: Influence of chloride and hydrocarbonate on the sulfate attack. Suppl. Paper III/124 Proc. 5th Intern. Symp. on the Chemistry of Cement, Tokyo 1968, S. 328/335.
- [13] Locher, F. W.: Untersuchung des Betons von Uferschutzbauten auf Helgoland. beton 18 (1968) H. 2, S. 47/50, und H. 3, S. 82/84; ebenso Betontechnische Berichte 1968, Beton-Verlag, Düsseldorf 1969, S. 33/48.
- [14] Guide to Durable Concrete — Aggressive chemical exposure, Bericht ACI Committee 201, ACI-Journal December 1977.
- [15] Tätigkeitsbericht 1967/1968 Verein Deutscher Zementwerke e. V. — Forschungsinstitut der Zementindustrie, S. 39.
- [16] Richartz, W.: Die Bindung von Chlorid bei der Zement erhärtung. Zement-Kalk-Gips 22 (1969) H. 10, S. 447/456.
- [17] Mehta, P. K.: Effect of cement composition on corrosion of reinforcing steel in concrete. Symp. Chloride Corrosion of Steel in Concrete, ASTM Spec. Techn. Publ. 629 (1977) S. 12/19.
- [18] Herbsleb, G.: Korrosionsschutz von Stahl. Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1977.
- [19] Graham, J. R., und J. E. Backstrom: Influence of hot saline and distilled water on concrete. ACI Publication SP 47 (1975) S. 325/335.
- [20] U.S. Dep. of the Interior — Office of Saline Water: Evaluation of concrete and related materials for desalination plants. Res. and Dev. Progr. Rep. No. 345, 1968.
- [21] Kondo, W., M. Kaneko, K. Fujū, Y. Tazawa, K. Koseki und T. Okakura: Corrosion Resistance of Cement Mortar and Concrete in hot Sea Water Brine at 80 °C. Rev. 28th Gen. Meet. Cem. Ass. Jap., Tokyo 1974, S. 88/90.
- [22] Kondo, W., und K. Fujii: Leaching action of distilled water on cement mortar. Rev. 26th Gen. Meet. Cem. Ass. Jap., Tokyo 1972, S. 82/84.
- [23] Synowietz, C.: Chemikerkalender, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1974, S. 500/501.
- [24] Walz, K., und E. Hartmann: Witterungsbeständigkeit von Beton — 2. Bericht. Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, Heft 274, Berlin 1977.
- [25] Smolczyk, H. G.: Concrete in Strong Chlorid Solutions. RILEM Symp. Durability of Concrete — 1969, Preliminary Report, Bd. II, Prag 1969, C-113/126.
- [26] Locher, F. W., und S. Sprung: Einwirkung von salzsäurehaltigen PVC-Brandgasen auf Beton. beton 20 (1970) H. 2, S. 63/65, und H. 3, S. 99/104; ebenso Betontechnische Berichte 1970, Beton-Verlag, Düsseldorf 1971, S. 33/55.
- [27] Kobayashi, W., und S. Okabayashi: Study on chloride resistance of various types of cement. Rev. 29th Gen. Meet. Cem. Ass. Jap., Tokyo 1975, S. 51/53.