

1 Einleitung

1.1 Problemstellung

Im Vergleich mit druckwasserhaltenden und druckgeregelten Tunnelbauwerken stellen dränierte Bauwerke zwar in der Bauphase die von allen Varianten deutlich günstigste dar, sie benötigen aber oftmals kostenintensivere Wartungs- und Revisionskonzepte. Zurückzuführen ist dies zumeist auf die so genannten Versinterungen, die einen erheblichen Wartungsaufwand des jeweiligen Entwässerungssystems bedingen. Diese Versinterungen - zum Teil harte bis sehr harte Ablagerungen aus Kalk - müssen, in Abhängigkeit von ihrer Konsistenz, mit hohem mechanischem und logistischem Aufwand aus den Entwässerungssystemen entfernt werden. Verbunden mit den Kosten, die aus den für Reinigungskampagnen nötigen Sperrungen der Bauwerke und etwaigen Verkehrsumleitungen resultieren, entstehen so im Rahmen der Lebensdauer der Tunnelbauwerke beträchtliche Aufwendungen [28].

Aus diesem Grund wird seit mehreren Jahren versucht, die Versinterungsproblematik zu verringern. Hierbei ist zwischen zwei verschiedenen Ansätzen zu unterscheiden, einem konstruktiven und einem verfahrenstechnischen Ansatz. Während einerseits, speziell an der Ruhr-Universität Bochum, konstruktive Verbesserungen der Einzelkomponenten von Entwässerungssystemen erarbeitet wurden, versucht man andererseits durch verfahrenstechnische Neuerungen die Bildung von Kalk in Bergwasserdränagen zu beeinflussen bzw. günstigstenfalls vollständig zu unterbinden. Da Ablagerungen von Kalk in wasserführenden Systemen kein auf den Tunnelbau begrenztes Problem darstellen, liegt es nahe, die Erfahrungen artverwandter Systeme - wie etwa von Kraftwerksentwässerungen - zu nutzen und sofern möglich auf den Tunnelbau zu übertragen. Im Zuge interdisziplinärer Recherchen wurde durch M.C. Wegmüller ein Verfahren patentiert, welches durch Einspeisung von speziellen Wirkstoffen in ein Dränagesystem, so genannten Härtestabilisatoren, eine deutliche Reduzierung des versinterungsbedingten Wartungsaufwandes verspricht [54]. Dieses Verfahren wird bereits seit mehreren Jahren vereinzelt in der Schweiz eingesetzt, drängt über neue Vertriebswege auch auf den deutschen Markt und findet ebenfalls Eingang in die Empfehlungen für optimierte Dränagesysteme der Alp-Transit Strecken [16] sowie in diversen Vorschriften der Schweiz und Österreichs [38][44][46]. Es existierten jedoch bislang keine experimentell abgesicherten Erkenntnisse über Funktionalität, Effektivität und ökologische Verträglichkeit des Verfahrens bzw. der verwendeten Chemikalien, sondern lediglich Erfahrungsberichte der Verfahrensvertreiber. Auch lagen bislang keine Vorgaben hinsichtlich sinnvoller Einsatzbereiche des Verfahrens, angepasster Wirkstoffdosierungen oder sonstiger Einsatzkriterien vor, die eine bauwerksspezifische Prüfung des Wirkungsgrades ermöglichen.

1.2 Ziel der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, anhand durchgeführter Untersuchungen sinnvolle Einsatzspektren des Verfahrens der Härtestabilisierung einzugrenzen. Hierzu sind primär die Aspekte der Funktionalität und der ökologischen Verträglichkeit des Verfahrens im Rahmen der Versuchsauswertungen zu beleuchten und mit den Erfahrungsberichten der Vertreiber zu vergleichen. Anhand eines gemeinsamen wissenschaftlichen Maßstabs sind dann - sofern möglich - effektive Einsatzspektren zu extrapolieren sowie praxisorientierte Vorgaben und etwaige Verbesserungsansätze zu formulieren. Zumindest aber ist ein Untersuchungskonzept zu entwickeln, dessen Umsetzung dem Betreiber eines Bauwerks letztlich sichere Bewertungskriterien liefert, anhand derer die Effektivität einer Härtestabilisierung für das jeweilige Bauwerk messbar gemacht werden kann.

1.3 Aufbau der Arbeit

Zunächst müssen die chemischen und physikalischen Ursachen für Versinterungen aufgezeigt werden. Diese sind für die tunnelbauspezifischen Randbedingungen zu konkretisieren.

In einem zweiten Schritt werden dann die chemischen Prinzipien der Härtestabilisierung erörtert und ein Überblick über die auf dem Markt befindlichen Härtestabilisatoren und ihre Anwendungsgebiete geliefert. Ergänzend werden die für einen Einsatz im Tunnelbau vorgesehenen Wirkstoffe vorgestellt, ihre von den Vertreibern genannten Grenzen aufgezeigt und ein Überblick über die diesbezügliche Vorschriftenlage dargestellt.

Bisherige Erfahrungen der Vertreiber im Umgang mit dem Verfahren an bestehenden Bauwerken werden hinsichtlich ihrer Aussagekraft analysiert und offene Fragen bezüglich Verfahrenstechnik, Effektivität etc. vor dem Hintergrund des Grundlagenwissens hergeleitet.

Hierbei wird auch die spezifische Nachweismethodik formalisiert, mit deren Hilfe bislang Effektivitäts- und Funktionalitätsnachweise von Härtestabilisatoreinsätzen verifiziert wurden.

Diese Nachweismethodik ist hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Grundlagen zu prüfen. Vor allem aber ist vor dem Hintergrund tunnelbauspezifischer Entwicklung der Bergwasserhydrochemie und der Ablagerungsbildung, eine mögliche Falsifizierung der Aussage zu prüfen, dass besagte Nachweismethodik einen eindeutigen kausalen Schluss zulässt.

Auf Basis dieser Erkenntnisse wird ein modifiziertes, problem- und bauwerksspezifisches Versuchskonzept vorgestellt, mit dessen Hilfe Härtestabilisatoren am Tunnel Saupf hinichtlich ihrer Funktionalität untersucht und die verschiedenen Nachweisverfahren gegenübergestellt werden. Ziel ist die Falsifizierung der ursprünglichen Methodik im Vergleich zur dann gegebenenfalls erweiterten Methodik.

Abschließend werden durch Bewertung der Versuchsergebnisse und Vergleich der Methoden, allgemeine Bewertungskriterien für Härtestabilisatoreinsätze an Tunnelbauwerken erarbeitet und in ein allgemeines, schlüssiges und problemorientiertes Untersuchungskonzept überführt.

2 Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Hydrochemische Aspekte der Versinterungsbildung

2.1.1 Löslichkeit von Feststoffen in Wasser

Wird ein löslicher Feststoff in Wasser eingebracht, so werden durch den Kontakt der dipolaren Wasser-Moleküle mit der Kristallstruktur des Feststoffs sukzessive Ionen aus eben dieser Struktur ausgelöst (elektrolytische Dissoziation). Die dipolaren Wassermoleküle lagern sich dabei an der Kristallstruktur an, schwächen die Integrität des Gitters, lösen bei Überschreiten der strukturellen Bindungsenergie Ionen aus dem Verbund und umschließen diese mit einer Hülle aus Wassermolekülen (Hydratation).

Der Lösungsprozess verläuft so lange, bis entweder alle Ionen des Feststoffs aufgebraucht sind oder keine weiteren Ionen mehr hydratisiert werden können, die Lösung also gesättigt ist. Hierbei findet keine chemische Reaktion zwischen Wassermolekülen und den Bestandteilen des Feststoffs statt. Man spricht daher von einer „physikalischen“ Lösung. Die Konzentrationen der beteiligten Spezies lassen sich dabei anhand der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten quantifizieren, die wie folgt definiert ist:

$$K = \frac{c(A^+) \cdot c(B^-)}{c(AB)} \quad (\text{Gl. 2.1})$$

mit:	K	thermodynamische Gleichgewichtskonstante
	$c(A^+)$	Konzentration der Ionenspezies A^+
	$c(B^-)$	Konzentration der Ionenspezies B^-
	$c(AB)$	Konzentration des zusammengesetzten Stoffes AB

Geht man von einem vollständig dissoziierten Elektrolyten aus, also davon, dass der Feststoff im Lösungsmittel vollständig gelöst ist, so lässt sich für das Gemisch aus gelöstem Feststoff und Lösungsmittel das so genannte Löslichkeitsprodukt wie folgt formulieren:

$$K_L(AB) = a(A^+) \cdot a(B^-) \quad (\text{Gl. 2.2})$$

mit:	$K_L(AB)$	Löslichkeitsprodukt des Stoffes AB
	$a(A^+)$	wirksame (aktive) Konzentration der Ionenspezies A^+
	$a(B^-)$	wirksame (aktive) Konzentration der Ionenspezies B^-

Die Ionenaktivität a einer Ionenart definiert dabei allgemein den aktiven, an der chemischen Reaktion partizipierenden Anteil dieser Ionengruppe. Auf Grund interionischer Interferenzen und Wechselwirkungen sind bei wässrigen Lösungen zumeist nicht alle Ionen der jeweiligen Gruppe verfügbar. Die Aktivität gibt dann den aktiven, wirklich wirkenden Teil der Ionengruppe an.

Dieses sich in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und dem Lösungsmittel im Allgemeinen ergebende Produkt steht in direktem Zusammenhang mit dem chemischen Begriff der Löslichkeit und fließt in dessen Bestimmung mit ein. Die Löslichkeit l , also die bei den gegebenen Bedingungen maximal lösbare Menge des Feststoffs $A_m B_n$ ergibt sich zu:

$$l = \sqrt[m+n]{\frac{K_l}{m^m \cdot n^n}} \quad (\text{Gl. 2.3})$$

mit:	l	Löslichkeit des des Feststoffs $A_m B_n$
	K_l	Löslichkeitsprodukt nach Gl. 2-2
	m^m	Anteil des Stoff A am Feststoff $A_m B_n$
	n^n	Anteil des Stoff B am Feststoff $A_m B_n$

Ändern sich Temperatur und Druck nicht, so bleibt das Löslichkeitsprodukt einer gesättigten Lösung konstant. Dabei bedeutet „gesättigt“ nicht, dass durch das Lösungsmittel keine weiteren Feststoffe mehr in Lösung gebracht werden können, sondern es bezieht sich immer auf den gerade betrachteten Feststoff an sich.

2.1.2 Löslichkeit von Gasen in Wasser

Treten Gase mit wässrigen Lösungen in Kontakt, so entstehen an der Kontaktfläche zwischen Gasphase und Flüssigkeit Absorptionsprozesse, die zu Gleichgewichtsreaktionen zwischen den im Wasser gelösten Inhaltsstoffen, dem Wasser selbst und dem Gas führen. Nach dem Gesetz von Henry-Dalton lässt sich dieser Zusammenhang in Form einer Gleichgewichtsbeziehung wie folgt darstellen:

$$c(i) = K_H \cdot p(i) \quad (\text{Gl. 2.4})$$

mit:	$c(i)$	Konzentration eines Gas i in Wasser
	K_H	Henry-Konstante
	$p(i)$	Partialdruck des Gases i in der Gasphase

Die so genannte Henry-Konstante K_H wird dabei in Abhängigkeit vom jeweiligen Gas und Lösungsmittel - hier Wasser - formuliert und sinkt spezifisch mit steigender Temperatur. Dies ist gleichbedeutend mit einer erhöhten Lösungskapazität des flüssigen Mediums, bzw. Bindungsfähigkeit bereits gelösten Gases innerhalb der Flüssigkeit bei geringeren Umgebungstemperaturen. Auch Kohlendioxid (CO_2) genügt dieser Gesetzmäßigkeit wie anhand von Bild

2.1 nachvollzogen werden kann. Für Temperaturen von 0 °C bis 60 °C ist hier die lösliche Menge an CO₂ in 1 Liter Wasser aufgezeichnet. Klar zu erkennen ist die stete Abnahme der Löslichkeit des CO₂ in Abhängigkeit von der Zunahme der Temperatur des Wassers.

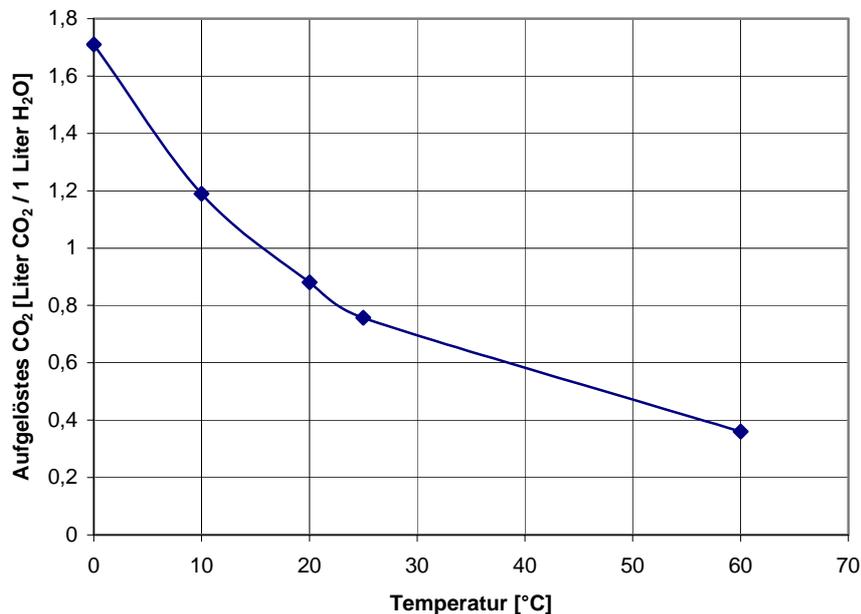


Bild 2.1: Abhängigkeit der Löslichkeit von CO₂ in Wasser von der Temperatur [40]

Als weitere Abhängigkeit ergibt sich bei Betrachtung der Gleichung 2.4 ein Zusammenhang zwischen dem Lösungsverhalten des Gases und seinem Partialdruck $p(i)$. Als Partialdruck wird dabei der alleinige Druck des Gases definiert, also der Druck, den das betrachtete Gas einnehmen würde, sofern es allein im betrachteten Raum aufträte. Hierbei gilt, dass Mischungen idealer, nicht miteinander reagierender Gase als Gesamtdampfdruck die Summe der Einzeldrücke der an der Mischung beteiligten Einzelgase einnehmen. Dies lässt sich z.B. am Wasserdampf verdeutlichen, dessen Partialdruck sich als Maß für die relative Luftfeuchtigkeit darstellen lässt. Allgemein lässt sich der Partialdruck daher wie folgt definieren:

$$p(i) = p_{ges} \cdot \frac{V(i)}{V_{ges}} \quad (\text{Gl. 2.5})$$

mit: $p(i)$ Partialdruck des Gases i in der Gasphase
 p_{ges} Gesamtdruck aller an der Gasphase beteiligten Gase
 $\frac{V(i)}{V_{ges}}$ Volumen von Gas i im Verhältnis zur gesamten Gasphase

Nach dem Henry-Daltonschen Gesetz gilt also bei konstanter Temperatur T ein proportionaler Verlauf des Lösungsverhaltens eines Gases in Abhängigkeit von seinem Partialdruck. Zu beachten ist bei diesen Betrachtungen, dass die dargestellten Gesetzmäßigkeiten nicht un-

eingeschränkt unter allen Bedingungen gelten. Prinzipiell ist von einer höheren Genauigkeit der Darstellung auszugehen, je näher sich das betrachtete Gas einem „idealen“ Gas annähert, je geringer also seine molare Masse und sein Siedepunkt sind. Hinzu kommt, dass bei Gasen, die chemische Reaktionen mit dem Lösungspartner eingehen, das Lösungsverhalten durch das Gesetz von Henry-Dalton nur noch näherungsweise abgebildet werden kann. Dies gilt u.a. auch für Kohlendioxid, welches bei Kontakt mit Wasser, in einer chemischen Reaktion, Kohlensäure bildet. Zur Verdeutlichung dieses Zusammenhangs sei die Differenz zwischen einer linearen Zunahme des löslichen CO_2 mit zunehmendem Gasdruck und den sich tatsächlich einstellenden Verhältnissen in Bild 2.2 dargestellt. Hier liefert die blaue Linie den tatsächlichen Verlauf bei Drücken von 1, 5, 15, 25 und 30 bar, wohingegen die rote Linie einen idealisiert linearen Verlauf vergegenwärtigt.

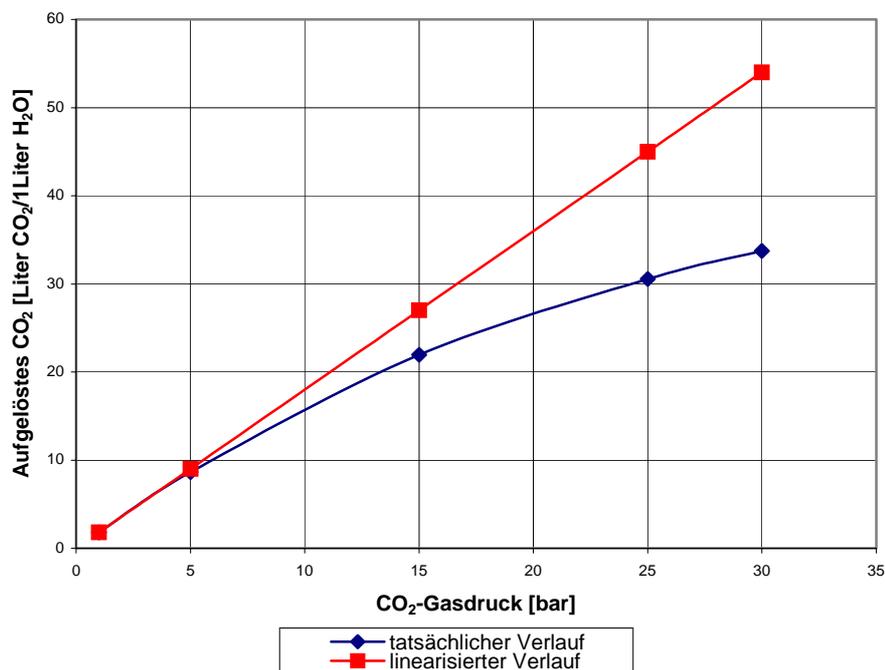


Bild 2.3: Darstellung der Zunahme an gelöstem CO_2 mit Erhöhung des Gasdrucks nach [40]

Die dargestellte Diskrepanz zwischen einer linearen Annahme und dem tatsächlichen Verlauf liegt darin begründet, dass die Bildung von Kohlensäure bei höheren Drücken stagniert und Kohlendioxid weiterhin nur noch „physikalisch“ gebunden werden kann.

Kombiniert man diese Erkenntnisse und überträgt sie auf das Kohlendioxid im Kontakt mit Wasser, so lassen sich zusammenfassend einige wichtige und für das Verständnis der Versinterungsentstehung grundlegende Erkenntnisse formulieren:

- Mit steigendem Partialdruck nimmt das Lösungsvermögen des Bergwassers zu
- Daraus folgt, dass mit Erreichen tieferer Gebirgsschichten auf Grund höherer Umgebungsdrücke mehr Kohlendioxid in Bergwasser gelöst werden kann
- Sinkt der Druck wieder, so sinkt das Lösungsvermögen des Wassers und das überschüssige CO_2 muss ausgasen
- Sinkt die Temperatur, so steigt das Lösungsvermögen des Wassers im gleichen Maße, in dem die Henry-Konstante ansteigt

- Umgekehrt sinkt das Lösungsvermögen des Wassers bei steigenden Temperaturen, und eine Erwärmung des Bergwassers führt demnach zur Ausgasung überschüssiger Kohlensäure

Neben den hier beschriebenen Gesetzmäßigkeiten nach Henry-Dalton wurden z.B. von Ostwald und Bunsen auch noch andere Löslichkeitskoeffizienten definiert, die jedoch an bestimmte Messverfahren gebunden sind und daher hier nicht weiter betrachtet werden sollen.

2.1.3 Entstehung und Dissoziation von Kohlensäure

Wasser, welches in einem offenen System mit freiem Kohlendioxid in Kontakt tritt, beginnt chemisch zu reagieren und Kohlensäure zu bilden. Die hierfür signifikante Reaktionsgleichung lautet:

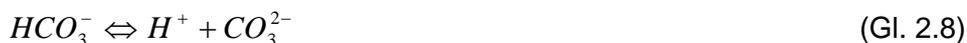


Hierbei gelten die unter 2.1.2 dargelegten Gesetzmäßigkeiten des Henry-Daltonschen Gesetzes hinsichtlich der äußeren Bedingungen und der Löslichkeit der Kohlensäure im Wasser. Aufgrund der Besonderheiten des Wassermoleküls sind dabei im Falle der Sättigung rund 99% des CO_2 physikalisch gelöst, und nur etwa 1% mit Wassermolekülen nach oben dargestellter Gleichung zu Kohlensäure reagiert [40]. Die gebildeten H_2CO_3 -Moleküle dissoziieren jedoch umgehend und „zerfallen“ in Hydroniumionen (H_3O^+ oder vereinfacht H^+), Hydrogen-carbonationen (HCO_3^-) und Carbonationen (CO_3^{2-}). Die ablaufenden Reaktionen lauten im Einzelnen:

1. Dissoziationsstufe:

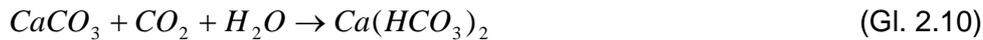


2. Dissoziationsstufe:



Die so gebildeten Hydroniumionen stellen in der Chemie die für Säuren signifikante Verbindung dar. Auf Grund ihrer im Vergleich zum Hydrogencarbonat geringeren Löslichkeit bilden sich reine Carbonate erst bei pH-Werten $>8,7$ [20]. Da sich, wie bereits erläutert, nur ein geringer Teil des gelösten Kohlendioxids wirklich zu Kohlensäure verbindet, bleibt die Anzahl der durch Dissoziation gebildeten Hydroniumionen gering. Aus diesem Grund stellt Kohlensäure eine nur schwache Säure dar.

Die leichter löslichen Hydrogencarbonate bilden sich auch bei Kontakt bereits entstandener Carbonate mit Kohlendioxid:



Das sich so bildende Calciumhydrogencarbonat ist dabei deutlich leichter wasserlöslich als reines Calciumcarbonat und dissoziiert umgehend:



In Abhängigkeit von Temperatur, Druck, pH-Wert und Sättigung stellt sich nun das sogenannte Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht ein. In Abhängigkeit von der Menge gelösten Kohlendioxids und somit freier Kohlensäure, kann das Wasser weiteres Calciumcarbonat lösen, solange, bis auch hier seine Sättigung erreicht ist.

Werden nun durch äußere Einflüsse Parameter des Gleichgewichtszustandes verändert, z.B. durch Änderung der Temperatur oder des Drucks, so verschieben sich nach den oben dargelegten Gesetzmäßigkeiten die jeweiligen Gleichgewichtszustände.

Allgemein spricht man hier vom Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, welches sich bei Vorhandensein dieser Stoffe einstellt und bei einer Betrachtung der Lösungssättigung eine Aussage über Ausfällungstendenzen des Kalks im wasserführenden System zulässt.

2.1.5 Zusammenfassung wichtiger hydrochemischer Einflüsse auf den Gleichgewichtszustand zwischen Kalk und Kohlensäure unter der Berücksichtigung der Versinterungsproblematik bei Tunnelbauwerken

Die Erläuterungen der Löslichkeiten von Gasen und Feststoffen in Wasser und die Darstellungen zur Dissoziation von Kohlensäure legen nahe, dass äußere Einflüsse – wie z.B. Änderungen der Temperatur, des pH-Wert oder des Partialdrucks – teilweise erheblichen Einfluss auf das chemische Gleichgewicht einer Lösung haben. Dies gilt ebenfalls für das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht. In Abhängigkeit von der geänderten Randbedingung lassen sich daher nachfolgende Einflüsse und ihre Auswirkung auf im Wasser gelöstes Calcit festhalten:

a) Änderung des pH-Werts

Wird durch Zugabe von Säuren oder Basen eine Veränderung des sich einstellenden pH-Werts bewirkt, so verschieben sich auch die chemischen Gleichgewichte der im Wasser befindlichen Inhaltsstoffe. Fügt man z.B. eine Base hinzu und erhöht damit den pH-Wert, so verringert sich der Anteil der Hydroniumionen am Gesamtsystem. Zum Ausgleich werden daher vermehrt Kohlensäuremoleküle aufgebraucht und somit mehr Carbonationen gebildet. Da das Löslichkeitsprodukt des Calcits bei unveränderter Temperatur und gleichem Druck nach Definition von 2.1.1 konstant bleiben muss, sinkt in Folge der Zunahme der Carbonate die Menge an löslichem Calciumcarbonat und der „Überschuss“ des in Lösung befindlichen