

**Widerstandsfähigkeit von Rohrleitungsteilen gegen
wassergefährdende Flüssigkeiten**

**von Dipl.-Chem. M. Boysen und Dipl.-Phys. Egon Barth
in krv-Nachrichten 1/1990**

Copyright verbleibt beim Herausgeber!

Widerstandsfähigkeit von Rohrleitungsteilen für oberirdisch verlegte Rohrleitungen aus Thermoplasten gegen wassergefährdende Flüssigkeiten

Dipl.-Chem. M. Boysen *) Dipl.-Phys. E. Barth **)

1. Einleitung

Durch das Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (WHG) [1] wird deutlich gemacht, daß Wasser ein schützenswertes Gut ist. Danach ist jedermann verpflichtet, „bei Maßnahmen, mit denen Einwirkungen auf ein Gewässer verbunden sein können, die nach den Umständen erforderliche Sorgfalt anzuwenden, um eine Verunreinigung des Wassers oder eine sonstige nachteilige Veränderung seiner Eigenschaften zu verhüten“. Deshalb verlangt der § 19 g des WHG: „Anlagen zum Lagern, Abfüllen, Herstellen und Behandeln wassergefährdender Stoffe sowie Anlagen zum Verwenden wassergefährdender Stoffe im Bereich öffentlicher Einrichtungen müssen so beschaffen sein und so eingebaut, aufgestellt, unterhalten und betrieben werden, daß eine Verunreinigung der Gewässer und eine sonstige nachteilige Veränderung ihrer Eigenschaften nicht zu besorgen ist. Das Gleiche gilt für Rohrleitungsanlagen, die den Bereich eines Werksgeländes nicht überschreiten“. Solche Anlagen nach § 19 g, 1 und 2, und damit auch Rohrleitungen und -teile, bedürfen nach § 19 h WHG einer gewerblichen Bauartzulassung oder eines baurechtlichen Prüfzeichens.

Die bisher geübte Praxis der Eignungsfeststellung im Einzelfall kann künftig durch Erteilung eines Prüfzeichens ersetzt werden, nachdem das Institut für Bautechnik nun auch die „Bau- und Prüfgrundsätze für oberirdisch verlegte Rohrleitungen aus Thermoplasten“ fertiggestellt hat. [2]

Im Rahmen dieser Veröffentlichung ist es nicht möglich, auf alle Einzelheiten, Ausnahmeregelung usw. der Gesetzgebung einzugehen, weshalb zur entsprechenden Information auf die Literaturangaben [3–8] verwiesen wird.

Die Veröffentlichung soll lediglich auf die Möglichkeiten zur Prüfung der Widerstandsfähigkeit thermoplastischer Rohrwandwerkstoffe gegen den Angriff wassergefährdender Flüssigkeiten hinweisen und die Grundlagen zur Beurteilung dieser Widerstandsfähigkeit darlegen.

Als Beispiel für die Vielzahl der in Frage kommenden Angriffsmittel ist das Verhalten der Rohrwandwerkstoffe PE-HD und PVC-U gegen die Einwirkung aromatischer (AKW) und chlorierter Kohlenwasserstoffe (CKW) beschrieben. Diese Kohlenwasserstoffe sind sehr gute Lösungsmittel für Fette und Öle, preiswert und leicht flüchtig. Sie werden deshalb nicht nur in der Industrie, sondern auch im Gewerbe und Haushalt häufig eingesetzt. Da sie in die Wassergefährdungskategorie 2 und 3 [9] eingeordnet sind, sind beim Umgang mit diesen Kohlenwasserstoffen die Anforderungen des WHG voll zu beachten. Das bedeutet, daß Rohrleitungsteile gegen die Einwirkung der transportierten Medien widerstandsfähig sein müssen.

2. Einflußfaktoren auf die Widerstandsfähigkeit

Für die Beurteilung der Widerstandsfähigkeit eines Werkstoffes gegen Chemikalieneinwirkung sollte bedacht werden, daß diese von vielen Faktoren abhängig ist. Wesentliche Einflußfaktoren auf die chemische Widerstandsfähigkeit von Rohrwandwerkstoffen sind

- die Temperatur,
 - die Einwirkungszeit,
 - die mechanische Spannung und
 - die Konzentration des Mediums,
- die im folgenden einzeln betrachtet werden.

2.1 Temperatur

Da alle für die Widerstandsfähigkeit relevanten chemischen und physikalischen Prozesse mit steigender Temperatur schneller verlaufen, nimmt damit die Widerstandsfähigkeit mit steigender Temperatur in der Regel mehr oder weniger deutlich ab. Dieses Verhalten kann deshalb auch für die Voraussage des Langzeitverhaltens genutzt werden. Liegen Lagerungsversuchsergebnisse bei höheren als der gesuchten Temperatur vor, so kann man daraus abschätzen, wie das Verhalten bei Langzeiteinwirkung bei der gesuchten niedrigeren Temperatur sein wird.

Eine sprunghafte Änderung der Widerstandsfähigkeit eines Rohrwandwerkstoffes mit steigender Temperatur tritt immer dann ein, wenn der Kunststoff seine Erweichungstemperatur erreicht. Da die zulässige obere Betriebstemperatur für ein Rohrleitungssystem immer deutlich unterhalb der Erweichungstemperatur des verwendeten Kunststoffes liegt, kann man diesen Fall hier ausschließen.

2.2 Einwirkungszeit

Mit zunehmender Einwirkungszeit nimmt die chemische Widerstandsfähigkeit in der Regel ab. Abweichend von dieser Regel gilt dies nicht für diejenigen Medien, die in Kontakt mit dem Kunststoff bei der gegebenen Temperatur – den Kunststoff chemisch nicht angreifen und – nur eine begrenzte Löslichkeit in dem Kunststoff haben.

Die begrenzte Löslichkeit macht sich im zeitlichen Verlauf der Massezunahme durch das Auftreten eines Sättigungsgrades bemerkbar. Wenn dieser Sättigungswert relativ niedrig ist, wie dies z. B. bei den Rohrwandwerkstoffen für das Medium Wasser und seine Lösungen von Salzen, Säuren und Basen niedriger Konzentration der Fall ist, so verhält sich der Kunststoff chemisch widerstandsfähig gegenüber diesen Medien, da sich seine Eigenschaften auch bei langjähriger Einwirkungszeit nicht wesentlich ändern.

2.3 Mechanische Spannungen

Viele Materialien, einschließlich der Kunststoffe, zeigen in Abhängigkeit von den Einsatzbedingungen Spannungsrißbildung. Zugbelastung eines Kunststoffes in Luft oberhalb einer bestimmten Spannung bzw. Dehnung, die aber unterhalb seiner Streckgrenze im Kurzzeitversuch liegt, kann Risse im Material verursachen. Diese Risse, die unter Umständen erst nach einer sehr langen Zeit entstehen, werden als Spannungsrisse bezeichnet.

Die diese Risse auslösenden Spannungen sind entweder Eigenspannungen als Folge von Verarbeitungsbedingungen oder äußere Spannungen als Folge äußerer mechanischer Beanspruchung oder eine Überlagerung von

beiden Spannungsarten. Eine gleichzeitige Einwirkung bestimmter chemischer Medien kann die Zeitspanne bis zur Rißbildung unter Umständen drastisch verkürzen. Diese Erscheinung bezeichnet man als „umgebungsbedingte Spannungsrißbildung“ (environmental stress cracking, ESC) oder abgekürzt „Spannungsrißbildung“.

Die Spannungsrisse können die Wand eines Kunststoffteils vollständig durchdringen und damit zu Bruchflächen werden, oder sie können zur Ruhe kommen, sobald sie Gebiete mit genügend niedrigen Spannungen bzw. Dehnungen oder mit anderen Materialstrukturen erreichen.

Eine klare und eindeutige, für alle Fälle der Spannungsrißbildung zutreffende Erklärung gibt es nicht. Man weiß, daß z. B. polare Flüssigkeiten, wäßrige Lösungen von oberflächenaktiven Substanzen oder etherische Öle Spannungsrisse auslösen können, wenn ein Kunststoffteil unter ihrer Einwirkung steht und gleichzeitig starke innere Spannungen hat oder beispielsweise durch Zug- oder Biegespannung belastet ist. Diese Medien, die die Spannungsrißbildung begünstigen, haben aber nichts Gemeinsames, was man als Ursache ansehen kann. Spannungsrisse können nicht nur durch sehr unterschiedliche Substanzen ausgelöst werden, was sich durch verschiedenartige chemische Reaktionen oder zwischenmolekulare Wechselwirkungen erklären ließe, sondern auch durch Medien, die chemisch von so ähnlicher Art sind, daß man auf eine ähnliche Wirkung schließen möchte. Diese wirken jedoch bezüglich der Spannungsrißbildung durchaus nicht gleich.

Das bedeutet, daß auch der Chemiker ohne vorherige Prüfung nicht weiß, ob ein Medium Spannungsrißbildung auslöst oder nicht.

Theorien, worauf die Spannungsrißbildung allgemein und im Einzelfall beruht, gibt es etliche. Mit keiner dieser Theorien ist aber allgemeingültig die Frage zu beantworten, ob eine Kombination von Werkstoff und Medium spannungsrißempfindlich ist.

Neben der Zeitstand-Innendruckprüfung von Kunststoffrohren mit verschiedenen Medien als Füllgut zur Ermittlung von Resistenzfaktoren zur Abminderung der Rechenwerte für Kunststoff-Rohrleitungen und -Apparate bei Gebrauchsbeanspruchung, gibt es mehrere andere Prüfverfahren zur Ermittlung des Widerstandes gegen Spannungsrißbildung.

In dem für Polyethylen seit langem üblichen und für dieses auch aussagekräftigen einstufigen Bell-Telephone-Test (nach ASTM D 1693) [10] werden 10 mittig längs gekerbte Probekörper U-förmig gebogen in eine Schiene eingespannt und in eine Tensid-Prüfflüssigkeit von 50 °C gestellt. Gemessen wird die Zeitspanne, bis zu der 5 Probekörper Spannungsrisse zeigen.

Ein weiterer aufwendiger einstufiger Test ist das Zeitstand-Zugversuch-Verfahren nach

*) Dipl.-Chem. M. Boysen
Deutsche Solway-Werke GmbH
Anwendungstechnik Kunststoffe, 4134 Rheinberg 1

**) Dipl.-Phys. E. Barth
Qualitätswesen / Stoff- und Systemprüfung,
Hülse Trolsdorf AG, 5210 Trolsdorf

DIN 53 449 Teil 2 bzw. ISO 6252 [11]. Bei diesem Verfahren wird ein Probekörper bei Einwirkung eines Prüfmediums und bei konstanter Prüftemperatur durch eine ruhende, während des Versuchs gleichbleibende Prüfspannung, die kleiner als die Streckspannung bei der Prüftemperatur im Medium Luft ist, beansprucht. Die Beanspruchungsdauer bis zum Bruch des Probekörpers wird gemessen. Aus der Zeitbruchkurve des Zeitstand-Diagramms wird die 100-Stunden-Zeitstandfestigkeit bestimmt.

Im Stifteindrückverfahren (DIN 53 449 Teil 1 bzw. ISO 4600) [12] werden durch Eindrücken von Stiften mit definiertem Übermaß in ein in den Probekörper gebohrtes Loch und im Biegestreifenverfahren (DIN 53 449 Teil 3 bzw. ISO 4599) [13] durch Aufspannen des Probekörpers auf eine Biegeschablone Spannungen erzeugt, unter denen der Probekörper eine definierte Zeit dem Prüfmedium ausgesetzt ist. In der zweiten Stufe des Prüfverfahrens wird die ESC-Schädigung durch Bestimmung der Rest-Festigkeit oder -Bruchdehnung nach der Lagerung ermittelt.



2.4 Konzentration

Bei Lösungen von zwei Medien, von denen das eine den betreffenden Kunststoff angreift und das andere sich inert verhält, nimmt im allgemeinen mit steigendem Anteil des aggressiven Mediums im neutralen Medium die chemische Widerstandsfähigkeit des betreffenden Kunststoffes ab, wie z. B. im Fall von Schwefelsäure-Wasser-Gemischen. In solchen Fällen untersucht man die chemische Widerstandsfähigkeit in abgestuften Konzentrationen des aggressiven Mediums im neutralen Medium.

3. Prüfung und Beurteilung der chemischen Widerstandsfähigkeit

Bei der Ermittlung der chemischen Widerstandsfähigkeit sind die beschriebenen Einflussfaktoren zu berücksichtigen, um zu einer realistischen Bewertung zu kommen. Die Frage nach der „Beständigkeit“ der thermoplastischen Kunststoffe, d. h. ihres Verhaltens gegen Chemikalieneinwirkung, wurde schon bald nach der Aufnahme der industriellen Produktion der Kunststoffe vor etwa 50 Jahren gestellt. Die Ermittlung der „Beständigkeit“ begann in Anlehnung an die Untersuchung der Korrosion an Metallen mit Immersionsversuchen. Zunächst wurde als erstes Kriterium die Massenänderung der im Angriffsmittel eingelagerten Proben in Abhängigkeit von der Einlagerungszeit und Temperatur bestimmt und visuell erkennbaren Veränderungen der Proben registriert. Sehr schnell wurde aber erkannt, daß die Angriffsvorgänge bei Kunststoffen nicht immer mit der Korrosion der Metalle, die im wesentlichen nur an der Grenzfläche zwischen Angriffsmittel und Metall, d. h. an dessen Oberfläche erfolgt, übereinstimmt. Schon Buchmann [14] erkannte, daß wegen der geringeren zwischenmolekularen Bindungskräfte (van der Waalsche Kräfte) die kleinen Gas- und Flüssigkeitsmoleküle in den Verband der Makromoleküle des Kunststoffes eindringen können und damit ein Angriff im gesamten Volumen des Kunststoffes erfolgen kann. Deshalb wurden neben Massen- und Volumenänderungen schon bald andere meßbare Eigenschaftsänderungen mit erfaßt und zur Beurteilung herangezogen.

Auch eine Schädigungsgrenze für PVC-U wurde schon definiert. Bereits weniger als 10 Jahre nach Beginn der industriellen Polymerisation waren so die wichtigsten Angaben zur „chemischen Beständigkeit“ des PVC ermittelt.

3.1 Immersionsversuch

Während der nächsten Jahrzehnte blieb der Immersionsversuch, bei dem Probekörper so in das Medium eingelagert werden, daß ihre gesamte Oberfläche vollständig davon benetzt ist, die maßgebende Methode zur Ermittlung des Verhaltens von Kunststoffen gegen Chemikalieneinwirkung. Diese bildeten neben den im praktischen Einsatz gewonnenen Erfahrungen auch die Grundlage für die Vielzahl der „Beständigkeitstabellen“ der Polymer- und Halbzeughersteller bis hin zu den Tabellen der Beiblätter 1 zu DIN 8061 für PVC-U, zu DIN 8075 für PE-HD, zu DIN 8078 für PP und der neuesten ISO-Tabelle [15, 16].

Leider erfolgten diese Versuche nicht immer unter gleichen Bedingungen, sondern sowohl mit wechselnden Einwirkungszeiten als auch unter Anwendung verschiedener Schädigungskriterien und unterschiedlicher Schädigungsgrenzen.

Erst relativ spät wurde mit der Erarbeitung von Normen zur einheitlichen Durchführung von Immersionsversuchen begonnen [17]. Und erst seit wenigen Jahren stehen DIN- und ISO-Normen für die systematische Durchführung von Immersionsversuchen und die Beurteilung der chemischen Widerstandsfähigkeit von Rohrwandwerkstoffen zur Verfügung [18].

Darin sind, wie in der DIN 16 888 Teil 1 für Rohre aus Polyolefinen und der DIN 16 888, Teil 2 (Entwurf) für Rohre aus PVC-U, die Prüfbedingungen, Einlagerungszeiten und Probekörperabmessungen harmonisiert. Als Beurteilungskriterien werden für diese Rohrwandwerkstoffe die relative Massenänderung und die Veränderung der Eigenschaften im Zugversuch herangezogen. Unterschiedlich sind jedoch die Schädigungsgrenzen für die beiden Werkstoffgruppen festgelegt, siehe Tabellen 1 und 2. Bemerkenswert sind bei dieser Prüfung, daß die Einwirkungszeit bis zu 112 Tage betragen kann und ein auf die Oberflächen der eingelagerten Probekörper bezogenes Mindestvolumen des Angriffsmittels festgelegt ist, welches regelmäßig zu erneuern ist.

Da für die Widerstandsfähigkeit der Kunststoffe ein wesentliches Kriterium ist, ob die Aufnahme des Angriffsmittels einem Sättigungswert zustrebt oder (bei solvatisierenden) Angriffsmitteln mit der Einwirkungszeit ständig zunimmt, was bei stark solvatisierenden Lösungsmitteln bis zur vollständigen Auflösung führen kann, ist die Massenänderung die Basis der Beurteilung beim Immersionsversuch. Wertet man dabei die Massenänderung graphisch mit Hilfe eines Bewertungsdiagrammes aus (Bild 1), kann man bereits nach relativ kurzer Einwirkungszeit das Verhalten eines Kunststoffes gegen spezielle Angriffsmittel abschätzen.

Insgesamt haftet dem Immersionsversuch der Nachteil an, daß die Probekörper der Einwirkung der Angriffsmittel frei von äußeren Spannungen ausgesetzt sind. Aus diesem Grunde erfolgt nur eine qualitative Beurteilung der

Tabelle 1: Bewertungsmaßstab für das Verhalten von Polyolefin-Rohren beim Immersionsversuch mit spannungsfreien Probekörpern nach DIN 16 888 Teil 1

„widerstandsfähig“ falls	„bedingt widerstandsfähig“ falls	„nicht widerstandsfähig“ falls
$-2\% \leq \bar{M} \leq +10\%$ und $Q \geq 80\%$ und $\bar{\epsilon}_{R_1} \geq 0,9 \bar{\epsilon}_{S_1}$ und $\bar{\epsilon}_{S_2} \leq 2 \bar{\epsilon}_{S_1}$	$-2\% \leq \bar{M} \leq +10\%$ und $80\% > Q > 46\%$ und $\bar{\epsilon}_{R_1} \geq 0,9 \bar{\epsilon}_{S_1}$ und $\bar{\epsilon}_{S_2} \leq 2 \bar{\epsilon}_{S_1}$ und $-2\% \leq \bar{M} \leq +10\%$ und $Q \geq 80\%$ und $2 \bar{\epsilon}_{S_1} \leq \bar{\epsilon}_{R_2} \leq 0,9 \bar{\epsilon}_{S_2}$ und $\bar{\epsilon}_{S_2} \leq 2 \bar{\epsilon}_{S_1}$	$\bar{M} > 10\%$ oder $\bar{M} < -2\%$ und $Q \leq 46\%$ und $\bar{\epsilon}_{R_1} < 0,9 \bar{\epsilon}_{S_1}$ und $\bar{\epsilon}_{S_2} > 2 \bar{\epsilon}_{S_1}$ und $-2\% \leq \bar{M} \leq +10\%$ und $80\% > Q > 46\%$ und $2 \bar{\epsilon}_{S_1} \leq \bar{\epsilon}_{R_2} \leq 0,9 \bar{\epsilon}_{S_2}$ und $\bar{\epsilon}_{S_2} \leq 2 \bar{\epsilon}_{S_1}$

Erläuterungen:

\bar{M}	relative mittlere Massenänderung	$\bar{\sigma}_S$	Mittelwert der Streckspannungen
Q	$\bar{\sigma}_S / \bar{\sigma}_{S_1} \cdot 100$	Index 1	in Luft aufbewahrte Proben
$\bar{\epsilon}_S$	Mittelwert der Streckdehnungen	Index 2	im Medium gelagerte Proben
$\bar{\epsilon}_R$	Mittelwert der Reißdehnungen		

Tabelle 2: Beurteilungsmaßstab nach DIN 16888 Teil 2 (Entwurf). Prüfung von Rohren aus Kunststoffen. Bewertung der chemischen Widerstandsfähigkeit von Rohren aus PVC

Eigenschaft	Klassifizierungskriterien		
	widerstandsfähig	bedingt widerstandsfähig	nicht widerstandsfähig
relative Massenänderung	$\leq +3,6$ $\leq -0,8$	$> +3,6$ bis $+10$ $> -0,8$ bis -2	$> +10$ > -2
Quotient der Reißfestigkeit	≥ 80	< 80 bis 46	< 46
Quotient der Reißdehnung	≤ 125 bis 50	< 50 bis 30 > 125 bis 150	< 30 > 150

Widerstandsfähigkeit in den drei Stufen „widerstandsfähig“, „bedingt widerstandsfähig“ und „nicht widerstandsfähig“.



Bild 1: Massenänderung von PVC-U und PP während der Lagerung in Mischsäure (48 % H₂SO₄, 96 % ig + 50 % HNO₃, 50 % ig + 2 % H₂O) bei 40 °C

3.2 Zeitstand-Innendruck-Versuch

Wie bereits unter 2.3 beschrieben, wird die Widerstandsfähigkeit jedoch durch mechanische Spannungen beeinflusst. Dieser Tatsache wurde bereits sehr früh Rechnung getragen, indem auch unter Biege- oder Zugspannung stehende Proben im Angriffsmittel mit eingelagert wurden [19]. Durch solche, unter äußeren Spannungen stehende Proben, wird der Aufwand für Immersionsversuche deutlich größer, ohne daß dabei exakte quantitative Angaben gewonnen werden konnten. Diese aber braucht der Konstrukteur für die wirtschaftliche Planung von z. B. druckbelasteten Anlagen und Rohrleitungen.



Einen deutlichen Fortschritt in dieser Richtung brachten erst Zeitstand-Innendruck-Versuche mit Rohren (Bild 2), bei denen die übliche Wasserfüllung durch entsprechende Angriffsmittel



Bild 2: PVC-U-Rohre im Zeitstand-Innendruckversuch mit gleichzeitiger Chemikalieneinwirkung bei 60 °C

ersetzt waren [20]. Diese Versuche wurden inzwischen durch die ISO 8584 Teil 1 und DIN 16 889 Teil 1 zumindest für Polyolefinrohre institutionalisiert [21]. Danach wird das Zeitstandverhalten von Rohren, die mit einem Angriffsmittel gefüllt sind, mit dem Zeitstandverhalten des gleichen Rohres, aber mit Wasserfüllung, verglichen. Aus dem unterschiedlichen Verlauf der Zeitstandkennlinien lassen sich chemische Resistenzfaktoren

$f_{CRt} = t_M/t_W$ bzw. $f_{CR\sigma} = \sigma_M/\sigma_W$ mit t Standzeit, σ Bruchspannung, M Medium und W Wasser ermitteln (Bilder 3a und 3b), aus denen sich direkt entsprechende Abminderungsfaktoren angeben lassen.

Solche Zeitstand-Innendruck-Versuche sind in der Regel Langzeitversuche. Insbesondere dann, wenn Rohrwerkstoffe wie z. B. PVC-U geprüft werden, die auch nach langjährigen Prüfzeiten noch kein bilineares Verhalten mit einem Knickpunkt und anschließendem Steilabfall der Zeitstandkennlinie erkennen lassen. Um auch für solche Rohrwandwerkstoffe chemische Resistenzfaktoren ermitteln zu können, wird z. Z. in der ISO/TC 138/SC 3 ein Vorschlag ISO DTR 8584-2 erarbeitet [22], der die Bestimmung von f_{CR} -Faktoren mittels Drucksteigerungsversuchen in erträglichen Zeiten ermöglichen soll (Bild 4). Es liegen zwar schon einige, mit dieser Methode gewonnene, Prüfergebnisse an Rohren aus PVC-U und PVDF vor (Bild 5), jedoch ist deren Umfang z. Z. nicht ausreichend, um eine abschließende Bewertung der Versuchsmethode vornehmen zu können.

4. Untersuchungsergebnisse

Bei dem hier beschriebenen Beispiel einer KRV-Studie für Abwasserkanalrohrleitungen aus weichmacherfreiem PVC (PVC-U) und Polyethylen hoher Dichte (PE-HD) wurde auf die Durchführung von Immersionsversuchen zurückgegriffen, da solche Rohre als Freispiegelleitungen in der Regel frei von Innendruck sind.

Diese Untersuchungen wurden im Zusammenhang mit dem „CKW-Leitfaden“ des Ministeriums für Umwelt, Baden-Württemberg [23], durchgeführt, der auf einem Forschungsbericht des TÜV Stuttgart basiert und durch eine Vielzahl von Grundwasserschadensfällen mit CKW und AKW veranlaßt wurde [24]. Es ist bekannt, daß die beiden Rohrwerkstoffe PE-HD und PVC-U gegenüber technisch reinen Chlorkohlenwasserstoffen und aromatischen Kohlenwasserstoffen nicht widerstandsfähig

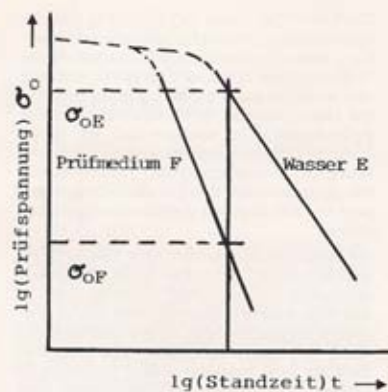


Bild 3a): Schematische Darstellung zur Ermittlung der zeitabhängigen f_{CR} -Faktoren aus dem Zeitstandversuch von Polyolefinrohren gegen Wasser und Angriffsmittel

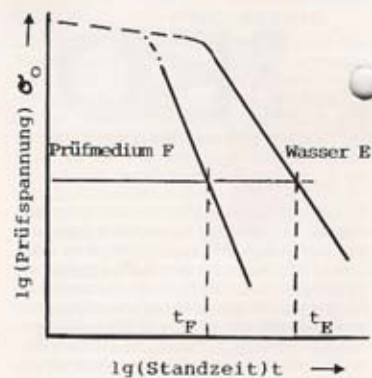


Bild 3b): Schematische Darstellung zur Ermittlung der spannungsabhängigen f_{CR} -Faktoren aus dem Zeitstandversuch von Polyolefinrohren gegen Wasser und Angriffsmittel

sind. Wegen der häufigen Anwendung ist nicht auszuschließen, daß solche Kohlenwasserstoffe – wenn auch in hoher Verdünnung – Abwasser enthalten sein können. Im Rahmen dieser KRV-Studie wurde in den Prüflaboratorien der Fa. Hoechst AG in Frankfurt-Höchst an dem Rohrwerkstoff PE-HD nach DIN 8075 und in denen der Fa. Deutsche Solvay-Werke GmbH in Rheinberg an dem Rohrwerkstoff PVC-U nach DIN 8061 Untersuchungen nach ISO 4433 „Widerstandsfähigkeit von Polyolefin-Rohren gegen chemische Durchflußstoffe;

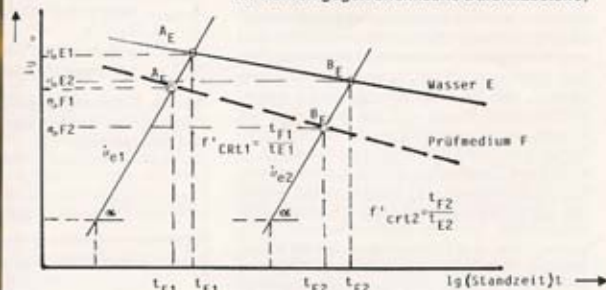


Bild 4: Schematische Darstellung zur Ermittlung von f_{CR} -Faktoren aus Drucksteigerungsversuchen an Rohren aus halogenierten Polymeren

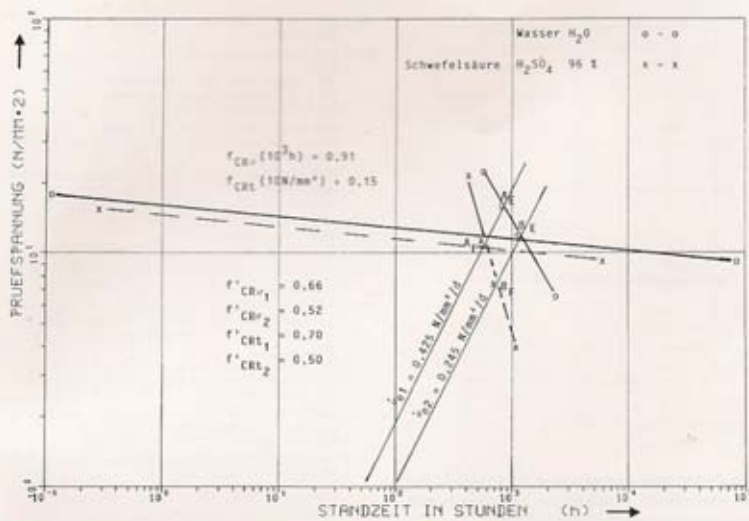


Bild 5: Ermittlung der f_{CR} - und f_{CR-F} -Faktoren von PVDF-Rohren gegen Schwefelsäure von 96 % bei 100 °C, aus Zeitstand-Innendruckversuchen mit konstantem Innendruck sowie mit Drucksteigerung

Lagerung im Durchflußstoff; Orientierende Klassifikationsmethode* bzw nach DIN 16 888 Teil 2, mit bei Raumtemperatur gesättigten wäßrigen Lösungen folgender Kohlenwasserstoffe durchgeführt:

Tabelle 3: Untersuchte Kohlenwasserstoffe

Kohlenwasserstoff	Konzentration (mg/l)	Wasser-gefährdungs-Klasse
Dichlormethan	CKW 20 000	2
1,1,1-Trichlorethan	CKW 1 300	3
Trichlorethen	CKW 1 000	3
Tetrachlorethen	CKW 200	3
Toluol	AKW 500	2
Xylol	AKW 200	2

Nach 112 Tagen (16 Wochen) Lagerung der 2 mm dicken Probekörper in den wäßrigen Lösungen bei 23 °C (und mit PE-HD auch bei 40 °C) wurde die Zunahme der Masse und die Änderung der Zugversuchseigenschaften (Ausgangswerte vor der Lagerung = 100%) bestimmt.

Tabelle 4: Rohrwerkstoff PE-HD, gelagert bei 23 °C

Lösung von	Massezunahme in %	Änderung in % von		
		Streckspannung	Reißfestigkeit	Reißdehnung
Dichlormethan	5,5	89,9	99,8	110,6
1,1,1-Trichlorethan	8,0	91,7	101,2	108,6
Trichlorethen	8,0	88,4	98,9	108,8
Tetrachlorethen	3,1	83,6	94,8	110,6
Toluol	9,5	86,1	87,4	99,8
Xylol	6,0	89,8	98,2	108,1

Der Verlauf der Massenänderung geht aus Bild 6 hervor.

krv-nachrichten 1'90 - Industrieleitungen

Wie aus den Versuchsergebnissen der Tabelle 6 für die Lösungen von Toluol und Xylol hervorgeht, wurden insbesondere die Zugversuchseigenschaften der Probekörper aus PVC-U sehr stark verändert. Eine Streckgrenze trat nach 112tägiger Lagerung nicht mehr auf. Diese Ergebnisse zeigen, daß PVC-U gegenüber diesen wäßrigen Lösungen von aromatischen Kohlenwasserstoffen nicht widerstandsfähig ist. In einer weiteren Versuchsreihe wurden die Lagerungen mit kleineren Konzentrationen wiederholt.

Die dann verwendeten Lösungen hatten dabei nur noch die halbe Konzentration wie die Lösungen bei der ersten Lagerung:

- Toluol mit einer Konzentration von 250 mg/l
- Xylol mit einer Konzentration von 100 mg/l.

Die Ergebnisse mit diesen Lösungen sind in Tabelle 7 aufgeführt. Die graphische Auswertung der Massenänderung ist in Bild 7 gegeben.

GÜTEZEICHEN



KUNSTSTOFFROHRE

Tabelle 5: Rohrwerkstoff PE-HD, gelagert bei 40 °C

Lösung von	Massezunahme in %	Änderung in % von		
		Streckspannung	Reißfestigkeit	Reißdehnung
Dichlormethan *)	2,4	90,2	96,5	107,8
1,1,1-Trichlorethan	1,4	96,3	101,5	103,6
Trichlorethan	2,5	93,6	99,2	103,8
Tetrachlorethen	1,4	90,1	97,1	113,6
Toluol	1,9	94,1	101,9	122,6
Xylol	2,4	94,0	100,8	127,6

*) bei 35 °C gelagert, da Dichlormethan bei 40 °C siedet.

Tabelle 6: Rohrwerkstoff PVC-U, gelagert bei 23 °C

Lösung von	Massezunahme in %	Änderung in % von		
		Streckspannung	Reißfestigkeit	Reißdehnung
Dichlormethan	0,50	96	95	71
1,1,1-Trichlorethan	0,10	100	100	72
Trichlorethan	0,42	93	90	51
Tetrachlorethen	0,22	100	95	61
Toluol	4,31	-	34	450
Xylol	2,70	-	29	305

Tabelle 7: Rohrwerkstoff PVC-U, 112 Tage eingelagert bei 23 °C

AKW-Lösung	Konzentration mg/l	Massezunahme in %	Änderung in % von		
			Streckspannung	Reißfestigkeit	Reißdehnung
Toluol	250	0,08	98	103	92
Xylol	100	0,08	100	100	82

Nach der Bewertung von ISO 4433 bzw. Entwurf DIN 16 888 Teil 2 „Bewertung der chemischen Widerstandsfähigkeit von Rohren aus weichmacherfreiem Polyvinylchlorid“ sind die Rohrwerkstoffe PE-HD und PVC-U gegenüber



Bild 6: Massenänderung von PE-HD bei der Immersion in wäßrigen Lösungen von Kohlenwasserstoffen bei 23 °C

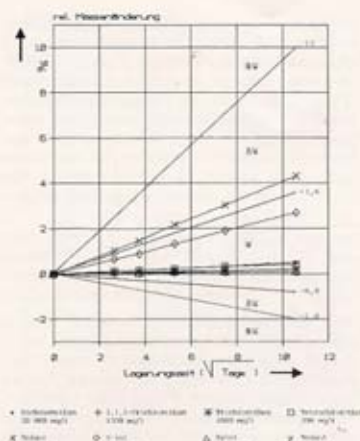


Bild 7: Massenänderungen von PVC-U bei der Immersion in wäßrigen Lösungen von Kohlenwasserstoffen bei 23 °C

Tabelle 8: In öffentlichen Kanalisationen erlaubte Kohlenwasserstoff-Konzentrationen

Kohlenwasserstoffe	erlaubte Konzentration (mg/l)			
	a)	b)	c)	
Dichlormethan			(6,0)	
1,1,1-Trichlorethan	0,2/0,5	0,5	(6,3)	
Trichlorethan	0,2/0,5		5	(6,2)
Tetrachlorethan	0,2/0,5		(5,8)	

- a) Musterverordnung der Ländergemeinschaft Wasser (LAWA), Ausgabe 2. 5. 1985, genehmigungspflichtig/genehmigungsfähig
- b) Arbeitsblatt A 115 der Abwassertechnischen Vereinigung (ATV), Ausgabe Januar 1983 (siehe auch DIN 1986 Teil 3, Ausgabe Juli 1982)
- c) Richtlinie Baden-Württemberg (GABL. S. 995), Ausgabe Dezember 1984
- * auf Cl bezogen, in Klammern die sich daraus ergebenden, auf den Stoff bezogenen Werte.

den in Tabelle 4 bis 6 aufgeführten wäßrigen Lösungen von Chlorkohlenwasserstoffen und den in Tabelle 7 aufgeführten aromatischen Kohlenwasserstoffen als „widerstandsfähig“ zu bewerten.

Die Konzentration für chlorhaltige und aromatische Kohlenwasserstoffe, gegen die PE-HD und PVC-U-Kanalrohrleitungen widerstandsfähig sind, erscheinen relativ niedrig (z. B. für Xylol mit 100 mg/l). Vergleicht man sie aber mit der maximal zulässigen Konzentration von 20 mg/l für die Gesamtmenge von Kohlenwasserstoffen, die bei der Einleitung in öffentliche Abwasseranlagen erlaubt sind (Tabelle 8), ist leicht zu erkennen, daß die erlaubten Konzentrationen von Kohlenwasserstoffen in Rohrleitungen aus PE-HD und PVC-U ohne Probleme transportiert werden können und deren Widerstandsfähigkeit gegen die untersuchten Lösungsmittel auch bei Konzentrationen gewährleistet ist, welche die zulässigen um Faktoren von ca. 30 bis 3000 übersteigen.

Literatur und Veröffentlichungen

- [1] Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz – WHG) Fassung vom 23. 9. 1986 (BGBl. 1 S. 1520) berichtigt 8. 10. 86 (BGBl. 1 S. 1654)
- [2] Bau- und Prüfungsätze für den Gewässerschutz Schriften des Instituts für Bautechnik – IBT – Reihe B Teil 1: Januar 1989 Teil 2: September 1987 Teil 3: Januar 1985
- [3] G. Cyris: Bauaufsichtliche Prüfzeichen für Baustoffe und Bauteile von Anlagen zum Lagern wasserführender Flüssigkeiten Mitteilung des IBT, Jahrgang 13, Nr. 5, 1982
- [4] E. Wölfel: Risiken und Risikovororge bei der Lagerung wasserführender Flüssigkeiten Mitteilung des IBT, Jahrgang 13, Nr. 5, 1982
- [5] Verordnung über prüfzeichnenspflichtige Baustoffe, Bauteile und Einrichtungen – Prüfzeichenverordnung – (Prüfz. VO) – Fassung März 1982 – Muster Mitteilung des IBT, Jahrgang 13, Nr. 5, 1982
- [6] Vorläufige Grundsatzanforderungen an prüfzeichnenspflichtige Anlagen und Anlagenteile zum Lagern wasserführender Flüssigkeiten (GAWF) (Fassung August 1982) Mitteilungen des IBT, Jahrgang 13, Nr. 5, 1982
- [7] Bub: Aus der Arbeit der Sachverständigenausschüsse Mitteilungen des IBT, Jahrgang 13, Nr. 5, 1982
- [8] IBT Seminar: Lagerung wasserführender Flüssigkeiten, Darmstadt, 12./13. März 1986
- [9] Katalog wasserführender Stoffe

- [10] ASTM D 1693: Environmental Stress Cracking of ethylene-plastics
- [11] DIN 53 499: Beurteilung der Spannungsgrüßbildung ESC Teil 1: Kugel- oder Stifteindruck-Verfahren Teil 2: Zeitstandversuch-Verfahren Teil 3: Biegestreifen-Verfahren ISO 6252-1981: Plastics – Determination of environmental stress cracking (ESC) – Constant tensile stress method
- [12] ISO 4600-1981: Plastics – Determination of environmental stress cracking (ESC) – Ball or pin impression method
- [13] ISO 4599-1981: Plastic – Determination of environmental stress cracking (ESC)
- [14] W. Buchmann: Eigenschaften von Polyvinylchlorid-Kunststoff, JF Lehmann Verlag München – Berlin 1944 W. Buchmann: Kunststoffe Bd. 30, 1940 S. 357
- [15] Beiblatt 1 zu DIN 8061: Röhre aus weichmacherfreiem Polyvinylchlorid – Chemische Widerstandsfähigkeit von Röhren und Rohrleitungen aus PVC-U.
- [16] Beiblatt 1 zu DIN 8075: Röhre aus Polyethylen hoher Dichte (HDPE) – Chemische Widerstandsfähigkeit von Röhren und Rohrleitungsteilen Beiblatt zu DIN 8078: Röhre aus Polypropylen (PP) – Chemische Widerstandsfähigkeit von Röhren und Rohrleitungsteilen ISO TR 10358: Unified Tables of chemical resistance of plastic pipes and fittings Firmenspezifische „Beständigkeitstabellen“
- [17] DIN 53 476 (DIN ISO 175): Bestimmung des Verhaltens gegen flüssige Chemikalien einschließlich Wasser
- [18] ISO 4433: Resistance of polyolefin pipes to chemical fluids-immersion test method – system for preliminary classification DIN 16 888, Teil 1: Bewertung der chemischen Widerstandsfähigkeit von Röhren aus Thermoplast-Röhre aus Polyolefinen. DIN 16 888, Teil 2 E: Bewertung der chemischen Widerstandsfähigkeit von Röhren aus Thermoplasten – Röhre aus weichmacherfreiem Polyvinylchlorid
- [19] E. Barth: Zeitschrift für Werkstofftechnik, 17, 1986, S. 66 + 98
- [20] J. Ehrbar: Kunststoffe 53, 1963, S. 845 J. Ehrbar, von Melsenbug CH: Zeitschrift für Werkstofftechnik 1976, Nr. 7, S. 429 E. Gaube: Kunststoffe 49, 1959 E. Gaube, W. Müller, G. Diedrich: Kunststoffe 56, 1966, Nr. 10 E. Gaube, W. Müller, G. Diedrich: Kunststoffe 66, 1976 G. Dietrich, D. Kempe, K. Graf: Kunststoffe 69, 1978
- [21] ISO DIS 8584 Teil 1: Polyolefin pipes under pressure for industrial applications – Calculation of the dimensions – Determination of the chemical resistance factor f_{CR} and the basic stress σ_B DIN 16 889 Teil 1: Bestimmung der chemischen Resistenzfaktoren an Röhren aus Thermoplasten – Röhre aus Polyolefinen B. Kempe: Zeitschrift für Werkstofftechnik 15, 1984 und Lit. 13 DVS 2205 Teil 1: Berechnung von Behältern und Apparaten aus Thermoplasten.
- [22] ISO DTR 8584-2: Thermoplastics Pipes for industrial applications under pressure – Determination of the chemical resistance factor and of the basic stress. Part 2: Pipes of halogenated polymers.
- [23] Leitfaden „Umgang mit leichtflüchtigen chlorierten und aromatischen Kohlenwasserstoffen“ (CKW-Leitfaden) Ministerium für Umwelt, Baden-Württemberg, Postfach 10 34 39, 7000 Stuttgart 10
- [24] Forschungsbericht: „Wasserwirtschaftliche Aspekte beim Umgang mit Lösemitteln, insbesondere chlorierten u. aromatischen Kohlenwasserstoffen“, TÜV-Stuttgart e. V. und Baden e. V. H. Homel: Gefährdung des Grundwassers durch undichte Abwasserkanäle und Anlagen der Grundstücksentwässerung. Korrespondenz Abwasser 30, Nr. 12, 1983, S. 896 H. Keune: Haushaltschemikalien in öffentlichen Abwasseranlagen Wb-Handbuch Umwelttechnik 1984/85 S. 63 V. Neumayer: Zum Problem lokaler und diffuser Grundwasserbeeinträchtigungen durch chlorierte Lösemittel aus Abwasserkanalsystemen: Korrespondenz Abwasser 31, Nr. 6, 1984, S. 493 M. Boysen: Verhalten einiger Thermoplaste bei Immersion in Chlorkohlenwasserstoffen Plastverarbeiter Nr. 10, 1983 H. Haendel: Diffusionsverhalten von chlorierten Kohlenwasserstoffen gegenüber Kanalrohrwänden: Korrespondenz Abwasser 34, Nr. 10, 1987, S. 1041

Impressum: Redaktion und Herausgeber Kunststoffrohrverband e. V., Bonn Druck und Verlag: Industrie-Werkstätten GmbH Bochum 6 Layout Horst Hajeck Düsseldorf