Härtestabilisation reduziert Instandhaltungskosten von Tunneln (I)

Prof. Dr.-Ing. G. Girmscheid, T. Gamisch

Die Härtestabilisation des Bergwassers ist ein präventives Instandhaltungsverfahren für Tunnelentwässerungen, bei dem durch gezielten Eingriff in die Kristallisationsvorgänge die Menge der entstehenden Versinterungen reduziert und deren Festigkeit verringert wird. Durch Einsatz der Härtestabilisation können die Reinigungsintervalle von Tunnelentwässerungen verlängert und weniger aggressive Post-sedimentum-Reinigungsverfahren effizienter eingesetzt werden. Dadurch können Instandhaltungs- und Instandsetzungsaufwand von Tunneln reduziert und die Verfügbarkeit der Verkehrswege erhöht werden.

1 Einleitung

Versinterungen in Entwässerungsleitungen beeinträchtigen die Funktionstüchtigkeit des gesamten Tunnels. Das Dränagewasser kann auf Grund von Aufstauungen aus den Reinigungs- und Kontrollschächten austreten und in den Fahrwegunterbau sickern, welcher infolge der Durchfeuchtung und der dynamischen Belastungen aus dem Verkehr seine Gebrauchstauglichkeit und Tragfähigkeit verlieren kann; dadurch werden die Verkehrssicherheit beeinträchtigt und teure Instandsetzungsarbeiten notwendig. Außerdem kann sich ein Wasserdruck auf die Tunnelschale aufbauen, welcher deren Standsicherheit gefährdet [1].

Die entstehenden Versinterungen müssen also regelmäßig entfernt werden, was jedoch hohe Kosten verursacht, die Nutzung der Bauwerke einschränkt und die Rohre belastet, wodurch bereits in vielen Tunnelentwässerungen viele Schäden inner-

Prof. Dr.-Ing. Gerhard Girmscheid, Professur für Baubetriebswissenschaften und Bauverfahrenstechnik im Institut für Bauplanung und Baubetrieb an der ETH Hönggerberg, Zürich/CH
Dipl.-Ing Tobias Gamisch, Institut für Bauplanung und Baubetrieb an der ETH Hönggerberg, Zürich/CH

Hardness Stabilisation reduces Tunnel Maintenance Costs (1)

Prof. G. Girmscheid, T. Gamisch

Hardness stabilisation of underground water represents a preventive maintenance measure for tunnel drainage systems in the case of which targeted intervention in the crystallisation processes reduces the amount of resultant scale deposits while also diminishing its strength. The cleaning intervals for tunnel drainage systems can be extended by the application of hardness stabilisation and less aggressive post-sediment cleaning methods used more efficiently. As a result, the outlay for maintenance and refurbishment of tunnels can be reduced and the availability of traffic routes enhanced.

1 Introduction

Scale deposits in drainage lines affect the whole tunnel's capacity to function. The drainage water can escape from the cleaning and inspection shafts as a result of it damming up so that it seeps into the carriageway substructure, which can lose its serviceability and carrying capacity owing to moisture and the dynamic loads caused by traffic. This leads to traffic safety being impaired and makes expensive maintenance jobs necessary. In addition, water pressure can affect the tunnel lining so that its stability is jeopardised [1].

The resultant scale must thus be removed at regular intervals, something which, however, is associated with high costs, restricts the use of the structure and place strain on the pipes. This has resulted in many cases of damage occurring in tunnel drainage systems within the course of a relatively short service life – thus calling for expensive maintenance operations [2].

Prof. Gerhard Girmscheid, Professor for Construction Management and Construction Process Technology at the Institute for Construction Engineering and Management at the ETH Hönggerberg, Zurich/CH
Dipl.-Ing. Tobias Gamisch, Institute for Construction Engineering and Management at the ETH Hönggerberg, Zurich/CH

Tabelle 1: Post-sedimentum-Rohrreinigungsverfahren der Abwassertechnik – Eignung zur Entfernung von Versinterungen und ihre Auswirkungen auf die Entwässerungssysteme (qualitativ)

Reinigungsverfahren	Leistungsfähigkeit	Auswirkung auf Dauerhaftigkeit
Hochdruckspülung mit festen Düsen, mit 150 l/min bei 120 bar an der Düse	Geeignet für schlammige, weiche und mittelharte Ablagerungen geringer bis hoher Menge	Geringes Risiko für Rohrschäden
Hochdruckspülung mit Vibrationsdüsen, mit 150 l/min bis 120 bar an der Düse	Für harte Ablagerungen geringer bis mittlerer Menge (schlammige Abl. bis hohe Menge) über den gesamten Rohrumfang; keine zugesinderten Rohre	Geringes Risiko für Schäden in geeigneten, ausreichend gebetteten Rohren
Hochdruckspülung mit rotierenden Düsen, mit 700 bar (im Extremfall 1000 bar) an der Hochdruckpumpe	Geeignet für harte Ablagerungen geringer Menge auf der Rohrsohle	Hohes Risiko für Aufschneiden der Rohrwandung bei stagnierendem Düsenvorschub
Seil- und Kettenschleudern; Seil- und Kettenräumer	Geeignet für harte Ablagerungen mittlerer Menge über den gesamten Rohrumfang; keine zugesinterten Rohre	Mittleres Risisko für Rohrschäden bei korrektem Einsatz; hohes Risiko für Schäden an nicht runden Rohren sowie bei inkorrektem Einsatz
Bohrfräsen; Schlagbohrfräsen	Geeignet für mittlere und harte Ablagerungen hoher Menge, vor allem für komplett zugesinderte Rohre	Hohes Risiko für Abfräsen und Herausschneiden größerer Teile aus der Rohrwandung

Table 1: Post-sediment pipe cleaning methods in drainage technology – suitability to remove scale and effects on the drainage systems (qualitative)

Cleaning method	Capacity	Effects on service life
High pressure flushing with solid nozzles, with 150 l/min at 120 bar at the nozzle	Suitable for muddy, soft to medium-hard deposits of slight to high quantity	Low risk of pipe damage
High pressure flushing with vibration nozzles, with 150 l/min at 120 bar at the nozzle	For hard deposits of slight to high quantity (muddy deposit to high quantity) over the entire pipe periphery; no completely clogged up pipe	Low risk of damage in suitably, sufficiently bedded pipes
Ultra high pressure flushing with rotating nozzles, with 700 bar (1,000 bar in extreme case) at the high pressure pump	Suitable for hard deposits of low quantity on the pipe floor	High risk of cutting open the pipe wall given stagnating nozzle thrust
Cable and chain scrapers; cable and chain collectors	Suitable for hard deposits of medium quantity over the entire pipe periphery: no completely clogged up pipe	Average risk of pipe damage given correct application; high risk of damage for pipes that are not round as well as given incorrect application
Drill cutter/millers percussion drill cutters/ millers	Suitable for average and hard deposits of high quantity, above all for completely clogged up pipes	High risk of cutting and removing large sections of the pipe wall

halb relativ kurzer Betriebsdauer aufgetreten sind, welche teure Instandsetzungen erfordern [2].

1.1 Stand der Praxis

Zur Reinigung von Tunnelentwässerungsleitungen werden derzeit Verfahren der Abwassertechnik eingesetzt, die jedoch oft nur bedingt geeignet sind, die harten bis sehr harten Versinterungen effizient und schonend zu entfernen (Tabelle 1). Zur effizienten Reinigung der Sickerschlitze im Scheitel von Dränagerohren werden meist Verfahren eingesetzt, welche auch extreme Belastungen auf die Rohrsohle erzeugen, wodurch, abhängig von Rohrmaterial, Rohrform und Ausführungsmängeln etc., Schäden resultieren [3].

Außer einer grundsätzlichen Weiterentwicklung der Entwässerungssysteme [4] kann eine signifikante Reduktion der derzeitigen hohen Instandhaltungskosten durch gezielte „Verringerung der Versinterungsentstehung" und „Beeinflussung der Versinterungseigenschaften" mit präventiven Instandhaltungsverfahren erreicht werden.

1.2 Stand der Forschung

Bereits 1995 wurde das Verfahren der Härtestabilisation mittels flüssiger Härtestabilisatoren patentiert [5], 2004 die Härtestabilisation mittels Depotsteinen [6]. Beide Patente ([5], [6]) sind jedoch mehr als Idee, die Härtestabilisation in Tunnelentwässerungen einzusetzen, zu verstehen; Wegmüller selbst erfand keinen effizienten und ökologisch verträglichen Wirkstoff.

Auf Grund der Fortschritte im Gebiet der Biomineralisation (untersucht die Beeinflussung von Mineralisationsprozessen durch Organismen; z. B. [7] bis [15]) sind heute umweltverträgliche Härtestabili-

1.1 Level reached in Practice

At present, sewage technology methods are applied to clean tunnel drainage lines, which, however, are frequently only suitable to a limited extent for removing hard to very hard scale efficiently and gently (Table 1). Usually methods are applied to effectively clean the seepage slots at the apex of drainage pipes, which also produce extreme loads on the pipe floor. This results in damage regardless of the pipe material, form and flaws in execution [3].

Apart from achieving further progress in the development of drainage systems [4] the current, high maintenance costs can be reduced significantly through "decreasing the formation of scale" and "influencing the sintering properties" by means of preventive maintenance methods.

1.2 Level reached by Research

The hardness stabilisation method using liquid hardness stabilisers was patented in 1995 [5]; hardness stabilisation using tabs [6] in 2004. However, both patents [5, 6] are if anything, to be understood as the concept of applying hardness stabilisation in tunnel drainage systems; Wegmüller himself failed to come up with an efficient and ecologically viable agent.

On account of the progress made in the field of bio-mineralization (examines the influence of organisms on mineralization processes; e.g. [7] to [15] nowadays environmentally compatible hardness stabilisers are available – such as polyaspartic acid, which permit the application of hardness stabilisers without any worries about harming the ecology.

Polyaspartic acid is suitable for influencing sintering in a targeted manner, as it possesses a

satoren wie die Polyasparaginsäure verfügbar, die einen ökologisch unbedenklichen Einsatz der Härtestabilisation erlauben.

Polyasparaginsäure eignet sich zur gezielten Beeinflussung der Versinterungen, da sie eine starke Neigung zur Adsorption an mineralischen Oberflächen aufweist [16]. Sie spielt in vielen biologischen Mineralisationsprozessen ([17] bis [21]) eine wesentliche Rolle, lässt sich relativ einfach und umweltschonend herstellen [22, 23] und ist sehr gut biologisch abbaubar [19], weshalb sie in den letzten Jahren ein bedeutender Inhibitor bzw. ein Dispergiermittel in vielen Anwendungsgebieten wurde [24].

Viele Arbeiten über die Wirkung von Polyasparaginsäure untersuchen die Auflösung von bestehenden Ablagerungen mit bekannter Zusammensetzung unter bekannten Umweltbedingungen, da sie meistens in idealisierten Versuchen im Labor durchgeführt wurden (z. B. [17, 19, 20, 21, 25, 26, 27]). Weiterhin existieren zahlreiche Arbeiten zur Vermeidung von Ablagerungen in industriellen Kühlwasserkreisläufen (z. B. [28, 29]). Zur Wirkung von Polyasparaginsäure in Tunnelentwässerungen mit schwankenden Rahmenparametern existiert bisher lediglich eine phänomenologische Untersuchung, welche unabhängig, parallel zu den Untersuchungen der ETH Zürich, durchgeführt wurde [30, 31].

1.3 Forschungslücke und -ziele

Obwohl die Härtestabilisation mit Polyasparaginsäure bereits seit einigen Jahren in Tunneln, vor allem in der Schweiz und Österreich, angewendet wird, wurde die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens bisher nur fallweise untersucht. Aus diesem Grund wird die Härtestabilisation derzeit in Deutschland teilweise noch sehr kritisch betrachtet [31] und nur selten zur präventiven Instandhaltung eingesetzt.

Die Untersuchungen der ETH Zürich fokussierten auf der Erklärung der Wirkungsmechanismen von Polyasparaginsäure – allgemein und in Tunnelentwässerungssystemen – und der Prüfung dieser Erkenntnisse in realen Tunnelbauwerken. Aufbauend auf den Praxistests wurden Prognosen über den zukünftigen Instandhaltungsaufwand aufgestellt.

1.4 Forschungsmethodik

Der Forschungsansatz entspricht dem Ansatz für Bauproduktionswissenschaften am Institut für Bauplanung und Baubetrieb der ETH Zürich [32] und umfasst zwischen Realität und Theorie eine Modellebene, auf der die komplexe Realität abstrahiert reproduziert [33] und theoretisiert wurde [34, 35]. Die Erkenntnisse wurden sowohl induktiv [36] als auch deduktiv [37] erarbeitet. Mittels Induktion (theoretische Verallgemeinerung spezieller Beobachtungen) wurden komplexe reale Probleme strukturiert [38]. Neue wissenschaftliche Erkenntnisse wurden deduktiv theoriegeleitet geschlussfolgert [37, 39].

2 Verfahren der Härtestabilisation

Die Polyasparaginsäure zur Härtestabilisation wird synthetisch hergestellt; ihr Monomer – die Asparaginsäure – ist jedoch eng verwandt mit der natürlichen Asparaginsäure, die in der Melasse von Zuckerrüben/Zuckerrohr sowie in vielen natürlichen Eiweißen vorhanden ist. Die natürliche Asparaginsäure kommt auch im Harnstoffzyklus von Organis-

strong proclivity towards adsorption on mineral surfaces [16]. It plays an important role in many mineralization processes [17] to [21] and can be produced relatively simply without causing harm to the environment [22, 23] and is biologically degradable [19]. This is why it has emerged as a significant inhibitor or dispersion agent in many fields of application in recent years [24].

Many papers on the effect of polyaspartic acid examine the dissolution of existing deposits with known compositions under known environmental conditions, as they mostly were carried out in idealised tests in the lab (e.g. [17, 19, 20, 21, 25, 26, 27]). Furthermore there are numerous papers on avoiding deposits in industrial cooling water circuits (e.g. [28, 29]). But as far as the effect of polyaspartic acid in tunnel drainage systems with fluctuating marginal parameters is concerned, there has so far only been one phenomenological investigation, which was undertaken independently parallel to the investigations carried out by the ETH Zurich [30, 31].

1.3 Gaps in Research and Targets

Although hardness stabilisation using polyaspartic acid has been used in tunnels for some years now, especially in Switzerland and Austria, the method's economy has so far only been examined from case to case. As a consequence, hardness stabilisation is still appraised most critically in Germany to some extent [31] and seldom used for preventive maintenance.

The RTH Zurich's investigations are geared to explaining the working mechanisms of polyaspartic acid – in general and in tunnel drainage systems – and testing these findings in actual tunnels. Forecasts on the future amount of maintenance necessary are provided based on these practical tests.

1.4 Research Methods

The research approach corresponds to that for construction production sciences at the Institute for Construction Engineering and Management at the ETH Zurich [32] and embraces a model level between reality and theory, at which complex reality was reproduced [33] and theorised in an abstract manner [34, 35]. The recognitions were processed both inductively [36] as well as deductively [37]. Complex real problems were structurised by means of induction (theoretical generalisation of special observations) [38]. New scientific recognitions were concluded accompanied by deductive theory [37, 39].

2 Hardness Stabilisation Methods

The polyaspartic acid used for hardness stabilisation is produced by synthetic means; its monomer – aspartic acid – is, however, closely linked with natural aspartic acid, which exists in the molasses of sugar beet/sugar cane as well as in many natural proteins. Natural aspartic acid is also present in the urea cycle of organisms and particulates in the formation of DNS molecules (hereditary substance); its biological significance is emphasized through its use in parenteral infusion solutions for artificial nutrition.

The monomer aspartic acid only possesses slight inhibiting properties. These are first felt when the aspartic acid is incorporated in polymer chains such as polyaspartic acid or proteins rich in aspartic acid. The inhibiting properties of polymer aspartic acid compositions are e.g. made use of by crustaceans and

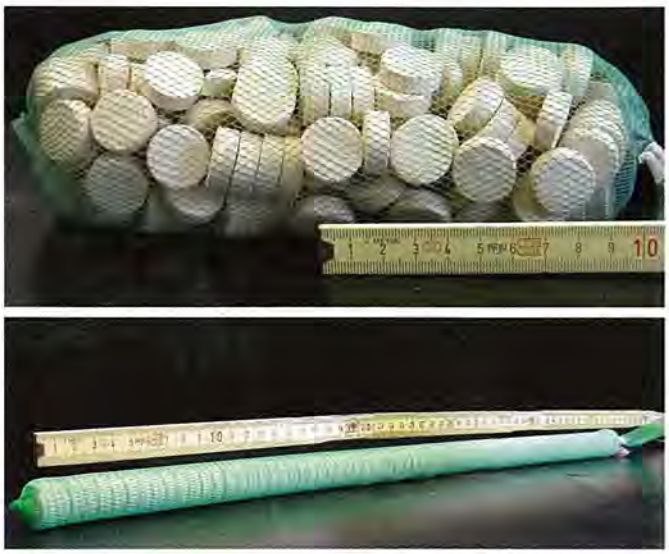
men vor und ist am Aufbau von DNS-Molekülen (Erbsubstanz) beteiligt; ihre biologische Bedeutung wird durch die Verwendung in parenteralen Infusionslösungen zur künstlichen Ernährung unterstrichen.

Das Monomer Asparaginsäure besitzt nur geringe inhibierende Eigenschaften; diese kommen erst zum Tragen, wenn die Asparaginsäure in Polymerketten wie Polyasparaginsäure oder asparaginsäurereichen Proteinen eingebaut ist. Die inhibierenden Eigenschaften von polymeren Asparaginsäureverbindungen werden z.B. von Schalentieren und Korallen bei ihrem Gerüstaufbau genutzt ([7, 9, 11, 13, 14, 16]). Ohne den Einbau von asparaginsäurereichen Proteinen würden Muscheln und Korallen im Wasser unkontrolliert verkalken.

2.1 Untersuchungsgegenstand – marktübliche Härtestabilisationsverfahren

Derzeit werden auf dem Markt die Flüssigkonditionierung und die Konditionierung mit Depotsteinen angeboten.

Bei der Flüssigkonditionierung wird der Wirkstoff an zentraler Stelle (bevorzugt am Beginn der Entwässerungsstrecke) mittels Dosierpumpen zum Dränagewasser zugegeben. Hierzu ist eine 40 %ige Polyasparaginsäurelösung, weltweit in verschiedenen Modifikationen, erhältlich; in Deutschland, der Schweiz und Österreich wird eine Lösung des Natriumsalzes der Polyasparaginsäure (Natriumpolyaspartat) angewendet.



1 Depotsteine aus Polysuccinimid (ca. 90 % Wirkstoff, 10 % Bindemittel) – Baypure® DSP Tabs 130 – im 500-g-Netz (oben) und im 190-g-Schlauchnetz (unten) (UCM Heidelberg GmbH)

1 Tabs made of polysuccinimide (approx. 90 % active substance, 10 % binder) – Baypure® DSP Tabs 130 – in 500 g net (above) and in 190 g tubular netting (below) (UCM Heidelberg GmbH)

Wegen der zentralen Dosierstelle und der sehr guten biologischen Abbaubarkeit der Polyasparaginsäure ergeben sich jedoch einige Einschränkungen für den Einsatz der Flüssigkonditionierung bzw. Anforde-

added to the drainage water at some central point (preferably at the start of the drainage section) using dosing pumps. Towards this end a 40 % polyaspartic solution is available worldwide in various modifications. In Germany, Switzerland and Austria, a solution of sodium salt from polyaspartic acid (sodium polyaspartate) is used.

On account of the central dosing point and the extremely good decomposability of polyaspartic acid, there are, however, a number of restrictions pertaining to the use of liquid conditioning as well as demands on the drainage system:

- dosing unit and supply tank require space in the tunnel, outside of the clearance profile
- continuous, uninterrupted water guidance through the conditioning drainage section is always necessary in order to transport the substance with the drainage water
- it is essential that the amount of water is not reduced to any great extent, either through scheduled or unscheduled diversions (leakages) so that the amount of active substance is not reduced in remote areas
- the tunnel has to be as constant as possible regardless of the daily water quantity and the amount of drainage water on a seasonal basis as currently it is

corals in building up their organic matrix [7, 9, 11, 13, 14, and 16]. Without the presence of proteins rich in aspartic acid, shellfish and corals would calcify to an uncontrolled extent in water.

2.1 Object of Investigation – conventional Hardness Stabilisation Methods

At present liquid conditioning and conditioning with tabs are available on the market.

In the case of liquid conditioning the active substance is

rungen an das Entwässerungssystem:

- Dosieranlage und Vorratstank erfordern Raum im Tunnel, außerhalb des Lichtraumprofils
- Der Transport des Wirkstoffs mit dem Dränagewasser erfordert stets eine durchgängige, ununterbrochene Wasserführung durch die zu konditionierende Entwässerungsstrecke
- Um die Wirkstoffmenge in abstromigen Bereichen nicht zu verringern, darf weder durch planmäßige noch durch unplanmäßige Ableitungen (Leckagen) die Wassermenge maßgeblich reduziert werden
- Der Tunnel muss tagwasserunabhängig und die Dränagewassermenge (jahres-)zeitlich weitestgehend konstant sein, da derzeit keine Regelung der Wirkstoffzugabe abhängig von der Wassermenge möglich ist und ansonsten Unter- bzw. Überkonditionierung auftreten
- Auf lokale Versinterungsschwerpunkte/-anomalien kann mit einer Flüssigstabilisationsanlage in der Regel nicht reagiert werden (mehrere Dosieranlagen sind, abhängig vom Entwässerungsregime, meist nur in sehr langen Tunneln wirtschaftlich)
- Auf Grund sehr guter biologischer Abbaubarkeit kann bei hoher Wirkstoffkonzentration, z. B. an der Dosierstelle, ein biologischer Befall des Härtestabilisators erfolgen (Nährboden)
- Um die Konzentration an Wirkstoff an der Dosierstelle zu beschränken, ist die Zunahme der Dränagewassermenge über die zu konditionierende Entwässerungsstrecke limitiert

not possible to regulate the addition of the active substance related to the amount of water and as otherwise under or overconditioning can occur

- generally speaking it is not possible to react to local sintering aspects/anomalies with a liquid stabilisation plant (several dosing units depending on the drainage regime are usually only economic in very long tunnels)
- on account of extremely good decomposability, the hardness stabiliser can be affected by biological infection (breeding ground) given a high concentration of the substance, i.e. at the dosing point
- in order to restrict the concentration of the substance at the dosing point the increase in the drainage water amount over the drainage section to be conditioned is limited
- based on existing practical experiences the amount of drainage water at the dosing point should be at least 3 l/s [40, Chapter VII, Table 3].

When tabs are used for conditioning the substance is distributed decentrally at all accessible points in the drainage system in tablet form (Fig .1). The tablets consist of polysuccinimide, a precursor substance during the synthetic manufacture of polyaspartic acid. Polysuccinimide is (in contrast to polyaspartic acid salts) practically insoluble in water, which is why the tiniest amounts of binder (= max. amount of active substance) suffice in PSI tabs. The active substance released from polysuccinimide tabs not only takes place via pure dissolution but also via a conversion reaction [21, 22]; the substance polyas-

Tabelle 2: Analyse von Sinterproben auf ihre Hauptelemente im Silikatprogramm [47]

Röntgendiffratometrische Phasenanalysen von Hauptspurenelementen in Versinterungsproben		**0 = Restkonzentration nach Glühen bei 1030 °C**			
		Leinebusch-Tunnel 1	Leinebusch-Tunnel 2	Leinebusch-Tunnel 3	Krieberg-Tunnel 1
Zustand		feste Versinterung	feste Versinterung	Weich-ablagerungen	feste Versinterung
SiO_2	%	< 0,10	< 0,10	0,22	0,34
TiO_2	%	0,005	0,005	0,006	0,009
Al_2O_3	%	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,07
Fe_2O_3	%	0,01	0,01	0,04	0,04
MnO	%	0,001	0,002	0,002	0,002
MgO	%	0,47	0,30	0,33	0,29
CaO	%	54,40	55,69	55,08	54,51
Na_2O	%	0,03	< 0,01	0,05	0,02
K_2O	%	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01
P_2O_5	%	0,007	0,038	0,010	0,126
(SO_3)	%	0,18	1,02	1,12	0,20
(Cl)	%	< 0,001	0,002	0,004	0,004
(F)	%	0,066	0,055	0,055	0,070
Glüh-verlust*	%	44,53	42,60	42,90	44,12
Summe	%	99,70	99,72	99,82	99,81
Ergebnis		Calcium-carbonat	Calcium-carbonat mit Spuren von Gips	Calcium-carbonat mit Spuren von Gips und Quarz	Calcium-carbonat mit Spuren von Quarz

* Calciumcarbonat zerfällt beim Glühen über 1000 °C in Calciumdioxid (CaO) und Kohlendioxid, welches als Gas entweicht und einen Glühverlust von 44 M.-% verursacht.

Table 2: Analysis of scale samples to determine their main elements in the silicate programme [47]

X-ray diffractometric phase analysis of main trace elements in scale samples		**0 = residual concentration at 1,030° C**			
		Leinebusch Tunnel 1	Leinebusch Tunnel 2	Leinebusch Tunnel 3	Krieberg Tunnel 1
State		solid scale	solid scale	soft deposit	solid scale
SiO_2	%	< 0.10	< 0.10	0.22	0.34
TiO_2	%	0.005	0.005	0.006	0.009
Al_2O_3	%	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.07
Fe_2O_3	%	0.01	0.01	0.04	0.04
MnO	%	0.001	0.002	0.002	0.002
MgO	%	0.47	0.30	0.33	0.29
CaO	%	54.40	55.69	55.08	54.51
Na_2O	%	0.03	< 0.01	0.05	0.02
K_2O	%	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01
P_2O_5	%	0.007	0,038	0.010	0.126
(SO_3)	%	0.18	1.02	1.12	0.20
(Cl)	%	< 0.001	0.002	0.004	0.004
(F)	%	0.066	0.055	0.055	0.070
Ignition Loss*	%	44.53	42.60	42.90	44.12
Total	%	99.70	99.72	99.82	99.81
Result		calcium carbonate	calcium carbonate with traces of gypsum	calcium carbonate with traces of gypsum and quartz	calcium carbonate with traces of quartz

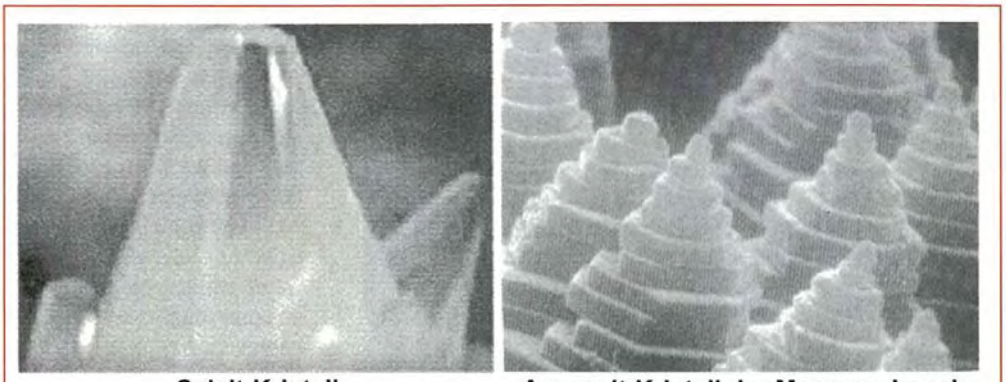
* Calcium carbonate disintegrates into calcium oxide (CaO) and carbon dioxide when it ignites at over 1,000° C – it escapes as a gas and results in an ignition loss of 44 %

■ Basierend auf bisherigen praktischen Erfahrungen, sollte die Dränagewassermenge an der Dosierstelle mindestens 3 l/s betragen [40, Kap. VII, Tabelle 3]

Bei der Konditionierung mit Depotsteinen wird der Wirkstoff in Tablettenform an allen zugänglichen Stellen dezentral im Entwässerungssystem verteilt (Bild 1). Die Tabletten bestehen aus Polysuccinimid, einer Vorläufersubstanz bei der synthetischen Herstellung von Polyasparaginsäure. Polysuccinimid ist (im Gegensatz zu Polyasparaginsäure-Salzen) nahezu unlöslich in Wasser, weshalb in PSI-Depotsteinen geringste Mengen an Bindemittel (= max. Wirkstoffmenge) ausreichen. Die Wirkstofffreisetzung aus Polysuccinimid-Depotsteinen erfolgt nicht nur durch reine Auflösung, sondern zusätzlich über eine Umwandlungsreaktion [21, 22]; in Kontakt mit Wasser entwickelt sich langsam der Wirkstoff Polyasparaginsäure.

Wegen der dezentralen Anordnung der Depotsteine im Entwässerungssystem wird im Tunnel kein Raum für Installationen benötigt. Nahezu jedes Entwässerungssystem kann, abhängig von seinem individuellen Versinterungsverhalten, konditioniert werden. Unterstützt wird die angepasste Wirkung durch die Autodosierung der Wirkstoffabgabe, abhängig von versinterungsrelevanten Wasserparametern (vgl. [41]). Deshalb ist das Einsatzspektrum von Polysuccinimid-Depotsteinen deutlich größer als das der Flüssigkonditionierung.

Die folgenden Erkenntnisse zur Wirkungsweise der Härtestabilisation gelten sowohl für die Polysuccinimid-Depotsteine als auch für die Flüssigkonditionierung mit Polyasparaginsäurelösung, da der gleiche Wirkstoff zur Anwendung kommt. Verfahrensspezifische Unterschiede werden an entsprechender Stelle benannt; Teilhydrolysate treten z. B. nur bei Verwendung von Polysuccinimid-Depotsteinen auf.



Calcit-Kristall
Ausbildung trigonaler Kristalle

Aragonit-Kristall der Meeresschnecke
Ausbildung hexagonaler Kristalle durch Adsorption von Polyasparaginsäure an der Grundfläche {001} und den Seitenflächen, z.B. {110}, {1$\bar{1}$0}, von Calciumcarbonat-Kristallen

2 Mögliche Veränderungen der Kristallmorphologie von Calciumcarbonat durch Polyasparaginsäure [vgl. 16]

2 Possible changes in the crystal morphology of calcium carbonate through polyaspartic acid [please also see 16]

Erste Versuche zur Härtestabilisation in Tunneln Mitte der 1990er-Jahre wurden vorrangig mit Produkten der Gruppe der Polycarboxylate (Polyacrylate bzw. deren Copolymere) durchgeführt, welche sich jedoch auf Grund von Problemen bei der Wirkstoffdosierung [30, 42, 43] und stark eingeschränkter biologischer Abbaubarkeit [44, 45, 46] nicht durchsetzen konnten; auf diese Produkte sind die folgenden Ausführungen nicht übertragbar.

3 Mineralische Zusammensetzung von Versinterungen

Zur Untersuchung der Eignung und Wirkungsweise von Polyasparaginsäure wurde zuerst die Zusammensetzung der Versinterungen in Tunnelentwässerungen festgestellt. Alle Sinterproben aus Tunneln im Einflussbereich deszendenten Sicker- bzw. Grundwassers bestehen praktisch zu 100 % aus Calciumcarbonat (siehe Tabelle 2). Als Konsequenz daraus kann sich die Untersuchung der Wirksamkeit von Polyasparaginsäure auf deren Einfluss auf Lösungs- und Kristallisationsprozesse von Calciumcarbonat beschränken.

4 Wirkungsweise von Polyasparaginsäure zur Härtestabilisation

Entscheidend für die Einflussnahme der Polyasparaginsäure auf die Entwicklung von Versinterungen ist ihre Adsorption an Calciumcarbonat-Kristallen. Dabei kommt es zu einer Veränderung der Kristallmorphologie, d. h. der Kristallform und -größe. Bild 2 zeigt diese Veränderungen am Beispiel von Calcit und Aragonit.

Die Adsorption der Polyasparaginsäure an Calciumcarbonat-Kristallen ist abhängig von der Konzentration der Polyasparaginsäure und der Calciumionen in der Lösung. Mit steigender Konzentration an Polyasparaginsäure und sinkender Konzentration an Calciumionen nimmt die Adsorption zu. Die Adsorption ist weiterhin abhängig von der Kristallfläche, an der sie stattfindet. Sie ist an der Grundfläche {001} des Calcits am größten, an den Seitenflächen {110} und {1$\bar{1}$0} am geringsten. Die Adsorption an der Grundfläche {001} ist dabei um ca. 2 Größenordnungen größer als an den Seitenflächen {110} und {1$\bar{1}$0}.

Die Adsorption der Polyasparaginsäure an Calciumcarbonat-Kristallen ist reversibel. Sie ist jedoch nicht sofort reversibel, sondern es vergeht eine gewisse Zeit, bis sich ein Gleichgewicht zwischen adsorbierter und gelöster Polyasparaginsäure einstellt. Dies ist ein Grund dafür, dass Polyasparaginsäure in Kontakt mit Wasser nur langsam ihre Wirkung entfaltet.

There is scarcely any need for installations in the tunnel on account of the decentralised arrangement of the tabs in the drainage system. Practically every drainage system can – regardless of its individual sintering behaviour – be conditioned. The adapted effect is supported by the automatic dosing of the active substance – regardless of water parameters that relate to sintering (please see [41]). As a result the range of application for polysuccinimide tabs is substantially larger than for the liquid conditioner.

The following recognitions relating to the method of working of hardness stabilisation apply both to the polysuccinimide tabs as well as to the liquid conditioner with polyaspartic acid solution, as the same active substance is made use of. Process-specific differences are mentioned at the appropriate place; e.g. part hydrolysates only occur when polysuccinimide tabs are used.

Initial tests on hardness stabilisation in tunnels in the mid-1990s were primarily carried out with products from the polycarboxylate group (polyacrylates or their copolymers). These were unable to make headway owing to problems in dosing the active substance [30, 42, 43] and greatly restricted biological decomposability [44, 45, 46]; the following deliberations are not applicable to these products.

3 Mineral Composition of Sintering

In order to investigate the suitability and way of working of polyaspartic acid it was first necessary to determine the composition of the sintering in tunnel drainage systems. All sinter samples from tunnels in the sphere of influence of descending seepage or groundwater practically all consisted of calcium carbonate (please see Table 2). As a consequence, the investigation of the efficacy of polyaspartic acid could be confined to its effect on dissolution and crystallisation processes of calcium carbonate.

4 Way of Working of Polyaspartic Acid for Hardness Stabilisation

Decisive for polyaspartic acid's effect on the develop-

standen fast ausschließlich aus Calciumcarbonat (vgl. Tabelle 2). Deshalb konnte die Untersuchung der Wirksamkeit von Polyasparaginsäure auf ihre Wirkung bei Auflösungs- und Kristallisationsprozessen von Calciumcarbonat eingeschränkt werden.

4 Wirkungsweise von Polyasparaginsäure bei der Härtestabilisation

Entscheidend für die Wirkung von Polyasparaginsäure auf die Versinterungsentstehung in Entwässerungssystemen ist ihre Adsorption an Kristalloberflächen [16]. Die Adsorption kann sowohl an Kristallen im Dränagewasser als auch an der Oberfläche von bestehenden Versinterungen stattfinden.

Die Adsorption von Polyasparaginsäure an Kristallen im Dränagewasser stört das Hinzutreten weiterer Gitterionen und hemmt, verzögert oder verhindert so das Weiterwachsen von Kristallkeimen bzw. Kristallen, was letztendlich zu deren Wiederauflösung oder Dispergierung (In-Schwebe-Halten) im Dränagewasser führt [19, 24, 48, 52]. Die im Wasser gebildeten Kristalle können sich nicht mehr absetzen und zu harten Versinterungen verbacken.

Die Adsorption von Polyasparaginsäure an Kristallen von bestehenden Versinterungen stört ebenfalls das Hinzutreten weiterer Gitterionen und hemmt, verzögert oder verhindert so das weitere Wachstum der Versinterungen. Die Kristalle vorhandener harter Ablagerungen können nicht weiterwachsen und sedimentierte Kristalle aus dem Wasser können sich nicht mehr mit den bestehenden Versinterungen verbacken.

Die Bindungsenergie von Polyasparaginsäure an den Kristalloberflächen hängt unter anderem von dem Mineral und der Kristalloberfläche [24, 49, 50] ab. Durch Adsorption an unvollständigen Kristallflächen können sehr hohe Bindungsenergien erreicht werden [24]. Sogar eine Substitution von Carbonat-Gitterionen des Kristalls mit funktionellen Carboxyl-Gruppen des Inhibitors scheint möglich [51], wodurch irreversible Bindungen entstehen können [24].

Auf Grund der hohen Adsorptionsenergien von Polyasparaginsäure an bestimmten Kristallflächen von Calciumcarbonat waren in den Praxistests Veränderungen der Kristallmorphologie zu erwarten, welche sich in veränderten, beobachtbaren Eigenschaften der Versinterungen widerspiegeln. In Biomineralisationsprozessen sind diese Veränderungen vielfach beobachtet worden (Bild 2).

Die Wirkung von Polyasparaginsäure auf die Versinterungsentstehung in Tunnelentwässerungssystemen basiert hauptsächlich auf direkten Eingriffen in Kristallisationsvorgänge und der Dispergierung von Einzelkristallen in der Lösung. Basierend auf theoretischen Überlegungen, Beobachtungen in der Natur und Laborversuchen anderer unabhängiger Forschungsinstitute waren in den Praxisversuchen zur Härtestabilisation mit Polyasparaginsäure in Tunnelentwässerungssystemen folgende Ergebnisse zu erwarten:

- Durch Inhibierung (Störung, Behinderung der Kristallkeimbildung), Dispergierung von Einzelkristallen und Komplexbildung sollten weniger Versinterungen als vor Einsatz der Härtestabilisation entstehen
- Durch Eingriffe in die Kristallisationsprozesse sollten die entstehenden Versinterungen andere Eigenschaften (geringer Festigkeit, geringere Dichte) als vor Einsatz der Härtestabilisation haben

Durch Untersuchungen unabhängiger Forschungsinstitute wurde belegt, dass Polyasparaginsäure in der Lage ist, andere Minerale wie Calciumphosphat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Calciumoxalat-Monohydrat, Eisenoxidpartikel, Bariumtitanat und Kaolinmineralien [17, 19, 23, 48] zu inhibieren oder zu dispergieren und sogar das Eiskristallwachstum von Wasser zu beeinflussen [53].

Es gibt in der einschlägigen Literatur auch Untersuchungen, die einen chemischen Angriff von Polyasparaginsäure auf bestehende Calciumcarbonatablagerungen [21] belegen. Die Kristalloberflächen können lokal niedrigere pH-Werte besitzen, die lokal den chemischen Angriff verstärken, durch Adsorption von Polysuccinimid-Teilhydrolysaten aus den Tabs [20, 27].

Polyaspartic acid on crystals in drainage water disturbs the occurrence of other ions and in this way hampers, delays or prevents the further development of crystal seeds or crystals, which ultimately leads to their re-dissolution or dispersion in drainage water [19, 24, 48, 52]. The crystals formed in the water can no longer precipitate in order to form hard scale.

The binding energy of polyaspartic acid on the surfaces of the crystals depends among other things on the mineral and the crystal surface [24, 49, 50]. Extremely high binding energies can be attained through adsorption on incomplete crystal surfaces [24]. Even a substitution of carbonate ions from crystal with functional carboxyl groups from the inhibitors seems possible [51], as a result of which irreversible combinations can be created [24].

On account of the high adsorption energies of polyaspartic acid on certain calcium carbonate crystal surfaces it was anticipated that there would be changes in the crystal morphology in the practical tests, which would be reflected in altered, observable properties of the scale deposits. These changes in bio-mineral processes were observed frequently (Fig. 2).

The effect of polyaspartic acid on the build-up of scale in tunnel drainage systems is mainly based on direct interventions in crystallisation processes and the dispersion of individual crystals in the solution. Based on theoretical considerations in nature and lab tests carried out by other research institutes the following results were to be expected in practical tests on hardness stabilisation in tunnel drainage systems:

- through inhibition (disturbance, hampering of crystal seed formation), dispersion of individual crystals and complex formation less scale should form than prior to the application of hardness stabilisation
- through intervention in the crystallisation process the resultant scale should possess other properties (lower strength, lower density) than prior to the application of hardness stabilisation

Tests undertaken by independent research institutes indicate that polyaspartic acid is capable of inhibiting or dispersing other minerals such as calcium phosphate, calcium sulphate, barium sulphate, calcium oxalate monohydrate, iron oxide particles, barium titinate and kaolin clay minerals [17, 19, 23, 48] and is even able to influence the ice crystal formation of water [53].

The pertinent literature also contains investigations, which reveal a chemical attack by polyaspartic acid on existing calcium carbonate deposits [21]. The crystal surfaces can possess local lower pH values, which locally strengthen the chemical attack, through the adsorption of polysuccinimide part-hydrolysates from the tabs [20, 27].

gere Festigkeit, geringere Dichte) als vor Einsatz der Härtestabilisation aufweisen

Versuche unabhängiger Forschungsinstitute zeigen, dass Polyasparaginsäure auch zur Inhibierung bzw. Dispergierung weiterer Minerale – wie Calciumphosphat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Calciumoxalatmonohydrat, Eisenoxid-Partikeln, Bariumtitanat und Kaolin-Tonmineralen – in der Lage ist [17, 19, 23, 48] und sogar die Eiskristallbildung von Wasser beeinflussen kann [53].

In der Literatur finden sich auch Untersuchungen, die einen lösenden Angriff von Polyasparaginsäure auf bestehende Calciumcarbonatablagerungen zeigen [21]. Durch Adsorption von Polysuccinimid-Teilhydrolysaten aus den Depotsteinen können auf den Kristalloberflächen lokal geringere pH-Werte auftreten, die den lösenden Angriff örtlich verstärken [20, 27].

Die Literaturliste kann per E-Mail unter der Adresse **ursula.landwehr@springer-sbm.com** angefordert werden.

For the Biblioraphy please ask per E-Mail under the following adress: **ursula.landwehr@springer-sbm.com**