

Korrosion von Beton und Stahlbeton durch chemische Verbindungen und Mikroorganismen

Verfasser: **Peter Rauch**

Schlagwörter: Direkte und indirekte Verluste, Betonkorrosion, Bewehrungseisen, elektro.-chem. Reaktion, Luftverschmutzung, Grundwasser, Boden, Korrosionsschutz, Mikroorganismen, pH-Wert, Werkstoffe

Hausarbeit am Institut für technische Mikrobiologie, 29.9.1984

Inhaltsverzeichnis

1. Aufgabenstellung
2. Wirtschaftliche Auswirkung der Korrosion
3. Korrosion
 - 3.1. Begriff und Abgrenzung der Korrosion
 - 3.2. Chemische Verbindungen die eine Korrosion bewirken
 - 3.2.1. Chemische Verbindungen in der Luft
 - 3.2.2. Korrosiv wirkende Verbindungen im Boden und im Wasser
 - 3.3. Die Korrosion des Betons
 - 3.4. Die Korrosion der Bewehrung
4. Korrosionsschutzmaßnahmen
 - 4.1. Maßnahmen durch aktiven Korrosionsschutz
 - 4.2. Maßnahmen durch passiven Korrosionsschutz
5. Verhaltensweise des Betons unter der Einwirkung von Mikroorganismen
 - 5.1. Allgemeines zur mikrobiologischen Korrosion
 - 5.2. Die Korrosion von mineralischen Werkstoffen durch Mikroorganismen
 - 5.3. Die Korrosion von Eisen durch Mikroorganismen
 - 5.4. Die Korrosion von polymeren Werkstoffen durch Mikroorganismen
6. Die Bedeutung des pH-Wertes für die **Beständigkeit** des Stahlbetons
7. Schlußbetrachtung

1. Aufgabenstellung

In der vorliegenden Arbeit wird der Werkstoff Beton hinsichtlich der Beeinflussung durch verschiedene Umweltschäden, beispielsweise durch anorganische oder organische Verbindungen sowie durch mikrobiologische Prozesse, untersucht bzw. dargestellt. Beton wird durch äußere Einflüsse, wie Luft- und Gewässerverschmutzung, verschiedene organische und anorganische Verbindungen und mikrobiologische Prozesse, angegriffen und zum Teil sehr geschädigt.

Eine Übersicht zur gegenwärtigen Luftverschmutzung, vor allem dem aggressiv wirkenden SO_2 , soll zeigen, dass die Betonkorrosion in den letzten Jahren sehr stark zugenommen hat. In einer kurzen aber relativ breiten Form werden verschiedene Korrosionsmedien einschließlich der "korrosionsfähigen" Mikroorganismen und damit auch die Korrosionserscheinungen bzw. -vorgänge aufgeführt. Es geht dabei um eine allgemeine Aussage, die es ermöglicht die mikrobiologische Korrosion mit den anderen Korrosionserscheinungen zu vergleichen und eine hypothetische Schlussfolgerung zu ziehen.

2. Wirtschaftliche Auswirkungen der Korrosion

Eine direkte Abgrenzung, bei der mit Zahlen und Fakten die Verlusthöhe ausgedrückt wird, ist nur sehr schwer zu erstellen und bedarf einer umfangreichen Analyse, was aber nicht der Gegenstand dieser Arbeit sein soll. Vielmehr sollen in einer kurzen Aufstellung die Möglichkeiten der direkten und indirekten Verluste, die durch die Korrosion von Stahlbeton auftreten, aufgeführt werden.

a) Direkte Verluste

Durch Korrosion verursachte Kosten

- Werkstoffe, z. B. Eisen, Beton, die durch Korrosion zerstört werden
- Werkstoffe, die ersetzt werden müssen
- Arbeitszeit für die Reparatur des Objektes direkte Korrosionsschadenskosten

- Arbeitszeit für korrosionsschutzgerechte Projektierung der Objekte
- Aufwendungen für Zuschlagstoffe, die den Beton vor chemischen Einflüssen schützen
- Aufwendungen für Beschichtung, z. B. Plaste und Anstrichstoffschichten, die Korrosionsmedien von der zu schützenden Betonschicht fernhalten
- Verringerungen der Festigkeit des Baustoffs

b) Indirekte Verluste

Indirekte Korrosionsschadenskosten

- Produktionsausfall durch Korrosionsschäden, die zu Betriebsstörungen, Havarien oder zur Stilllegung der Anlage während der Reparatur führen
- aus Behältern und Rohrleitungen mit Korrosionsbrüchen verloren gehende Flüssigkeiten
- Wärmeverluste durch korrosionszerstörte Hauswände
- anderer Kosten die durch die Sperrung des Objektes auftreten, z.B. Kraftstoffkosten, die bei der Umleitung einer gesperrten Brücke entstehen

Schönburg/Stahr [1,16] schreiben dazu, daß "*... Die auf Korrosion, alle ihre Auswirkungen und auf alle Korrosionsschutzaufwendungen zurück zuführenden jährlichen volkswirtschaftlichen Gesamtausgaben ... z.B. in der DDR faßt 3 Milliarden ... und in allen anderen Ländern der Erde etwa 50 Milliarden Mark betragen ...*" sollen.

3. Korrosion

3.1. Begriff und Abgrenzung der Korrosion

Die Betonkorrosion ist eine von der Oberfläche ausgehende Zerstörung des Werkstoffes durch chemische bzw. biochemische Reaktionen mit der Umwelt. Bei der Korrosion des Bewehrungsseisens spielen elektrochemische Reaktionen die hauptsächlichste Rolle. Die Zerstörung von Werkstoffen wie Beton ist in wenigen Fällen nur auf die Korrosion zurückzuführen. In den meisten Fällen tritt sie in direktem Zusammenhang mit Zerstörungsvorgängen physikalischer Art auf, was z.B. in [1,12] wie folgt beschrieben wird: "*Aus dem Beton betonierter Wasserbauten, der ständig den Wellenschlag des Meerwassers ausgesetzt ist, wird meist allmählich das Zementbindemittel herauslaugt. Diese Betonkorrosion ist auf die*

chemische Umsetzung der Kalziumverbindung des Zementsteins durch das im Meerwasser gelöste NaCl, MgSO₄, Na₂SO₄ und andere Salze in wasserlösliche Verbindungen zurückzuführen. Durch den Wellenschlag und den mitgeführten Sand wird die nun wasserlösliche Bindemittelsubstanz herausgelöst bzw. herausgerieben."

3.2. Chemische Verbindungen, die eine Korrosion bewirken

3.2.1. Chemische Verbindungen in der Luft

Eine ganze Reihe von chemischen Verbindungen bewirkt die Korrosion. Neben dem Schwefeldioxid gibt es in den Industrielatmosphären noch andere chemische Verbindungen, die gasförmig sind oder als suspendierte Partikel vorkommen. Eine wichtige Rolle spielt dabei der Staub, der zunächst kurz erläutert werden soll. Er kommt zum Teil in hoher Konzentration vor, so daß sich in Industrieländern monatlich über 45 Tonnen pro km² absetzen können [/3/,176]. An diesem Staub können sich korrosive chemische Verbindungen, wie Metalloxide, Salze z.B. (NH₃)₂SO₄ oder auch Mikroorganismen, anhaften. Der Luftverschmutzungsgrad ist maßgeblich für den Keimanteil der Luft bestimmend. Zum Beispiel liegt die Verkeimung einer Wohnung bei 1 bis 10 Keime pro Liter. Ein hoher Anteil von aggressiven chemischen Verbindungen oder Mikroben in der Luft wirkt korrosionsgefährdend. So sind in der Stadtluft mit 2 mg Staub pro m³ Betonbauten wesentlich weniger gefährdet als in der Industrielatmosphäre, wo die Konzentration über 1000 mg/m³ erreichen kann [/4/,492].

Zur Zeit ist Schwefeldioxid der wichtigste korrosive Bestandteil der Atmosphäre. Es entsteht vor allem durch die ..." ... Verbrennung von Kohle (1 t Braunkohlenbrikett mit einem Schwefelgehalt von 1,8 bis 2,4% bilden 32 bis 43 kg SO₂ mit dem Verbrennungsgas) Öl und Treibstoff. ... Die in New York City jährlich allein durch Verbrennung von Kohle und Öl entstehende SO₂-Menge wird auf 1,5 Mill. t geschätzt." [/3/,172]

Auf der Grundlage der Braunkohlenförderung der DDR und der vorwiegend durch Wärmeerzeugung entstehenden SO₂-Emission kann angenommen werden, daß der SO₂-Anteil in der Luft in der DDR etwa 4 Mill. t beträgt.

Ein großer Anteil der Korrosionsschäden, 80 bis 90 %, wird durch die atmosphärische Korrosion verursacht, was vorwiegend auf das Schwefeldioxid zurückzuführen ist. Die SO₂-Konzentration ist in den Industriegebieten sehr hoch und nimmt mit zunehmender Entfernung ab, was folgende Beispiele zeigen soll:

Stadt	Entfernung in Kilometer		
	0-8	8-16	16-24
Detroit	0,023 ppm	0,012 ppm	0,006 ppm
Philadelphia-Camden	0,030 ppm	0,018 ppm	0,016 ppm
Pittsburg	0,060 ppm	0,030 ppm	0,015 ppm /8/

Das Industriegebiet Halle hat eine SO₂-Konzentration von ca. 0,12 mg/m³, das industriearme Gebiet Potsdam dagegen nur 0,05 mg/m³. Die höchste Konzentration in der DDR dürfte bei Buna mit 8-9 mg/m³ sein. Es gibt jedoch eine ganze Reihe von sehr aggressiven Mikroorganismen in verschiedenen chemischen Betrieben. So wurde im Chemiekombinat Bitterfeld bei ausgelagerten St 38 u Korrosionsverluste nach dem ersten Auslagerungsjahr bis zu 2250g/m² festgestellt [9].

Ein echter Erfolg konnte in Moskau durch zahlreiche Maßnahmen, wie z.B. die Auslagerung der Industriebetriebe, erreicht werden. Die SO₂-Konzentration konnte dadurch in 20 Jahren um 66 bis 75% auf 0,05 mg/m³ gesenkt werden [/7/,30].

3.2.2. Korrosiv wirkende chemische Verbindungen im Boden und im Wasser

Die chemischen Bestandteile der Böden, die eine Korrosion des Stahlbetons hervorrufen können, sind je nach Standort in ihrer Konzentration und chemischen Verbindung unterschiedlich. Ebenso ist die Zusammensetzung in Grundwasser, Sickerwasser und offenen

Gewässern unterschiedlich. Um hier eine genaue Aussage zu machen, bedarf es umfangreicher Untersuchungen, die jedoch an dieser Stelle nicht notwendig sind. Die in der Luft vorhandenen Schadstoffe, z. B. SO_2 , werden durch Regenwasser gelöst und gelangen durch den so genannten sauren Regen in den Boden und in das Sickerwasser bzw. Grundwasser. Dieser saure Regen führt zur Veränderung des pH-Wertes der Böden zu Gunsten saurer Reaktion.

Weiterhin werden durch den Regen erhebliche Düngemittelanteile (z. B. Phosphate, Stickstoffverbindungen) herausgelöst und gelangen in den Boden und weiterführend in Flüsse und Seen. Dadurch können verstärkte korrosive Zerstörungen an Wasserbauten auftreten. Bei der Korrosion von Beton spielen die Faktoren pH-Wert, Sauerstoff und Ionenkonzentrationen eine wichtige Rolle. Die Betonzerstörung an der Oberfläche ist erste Voraussetzung zum Eindringen dieser Schadstoffe bis auf die Stahlbewehrung, die nachfolgend eintretende Metallkorrosion führt zur Verminderung der Festigkeit der eingesetzten Betonteile.

3.3. Die Korrosion des Betons

Ein dichter und undurchlässiger Beton ist vor der Korrosion besser geschützt als ein poröser, daher muss der Wahl der Betonzusammensetzung und der Zuschlagstoffe große Beachtung geschenkt werden. Kalksteine oder Sandsteinarten werden relativ leicht durch das Einwirken von aggressiven Mitteln zerstört, z. B. bei dem Vorhandensein von Sauerwässern.

Die Korrosion des Betons kann je nach den Eigenschaften des verwendeten Zements und der Zuschlagstoffe in verschiedene Richtungen verlaufen. Vor allem werden die Kalziumverbindungen wie z.B. CaCO_3 , $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, CaO und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durch Säuren und saure Salzverbindungen mit einem PH-Wert 6 angegriffen und chemisch umgesetzt. Das kann in folgende Richtungen verlaufen:

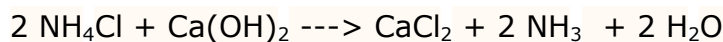
1. Eindringende Wasser, weiches Wasser mit kleinem Kalziumgehalt hat das größte Lösungsvermögen, wirkt aufweichend und löst den Zementstein vor allem das $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und spült es heraus.
2. Zwischen den aggressiven Mitteln und dem Zementstein kommt es zu chemischen Reaktionen, deren Produkte zum Teil am

Ort verbleiben oder auch gelöst und fortgeschwemmt werden. Diese Reaktionen werden gekennzeichnet durch die Einwirkung von $MgCl_2$, $MgSO_4$ oder freien Kohlensäuren (CO_2) auf dem Beton. Bei den Reaktionen können sich wasserlösliches $CaCl_2$ oder $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (Gips) bilden.

3. Die chemischen Reaktionsprodukte, die zwischen den aggressiven Stoffen und dem Beton entstehen, werden nicht gelöst, sondern in den Hohlräumen abgelagert. Es entstehen Spannungen (treibende Korrosion), so dass der Beton zerstört wird. Diese Kristalle werden unter anderem durch das Einwirken von Schwefelsäuresalzen bewirkt. Es kann so z.B. durch mittelstarke Sulfate Kalziumaluminiumsulfat ($3 CaAl_2O_3 \cdot 3 CaSO_4 \cdot 32 H_2O$) entstehen.

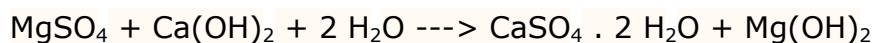
Einige Beispiele sollen die Verschiedenartigkeit der Korrosion darstellen:

1. Ammoniak und Ammoniumdünger können durch ihre Lagerung, durch Abwässer, Sickerwasser oder andere Möglichkeiten mit dem Beton in Berührung kommen, dabei kann das Salmiak (NH_4Cl) folgende Reaktion auslösen:

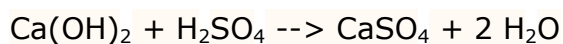


Das Ammoniumchlorid reagiert unter Feuchtigkeit mit dem Zementstein. Es wird Ammoniakgas, welches entweicht, und Kalziumchlorid, welches sich außen ablagert, gebildet. Das letztgenannte ist das Korrosionsprodukt.

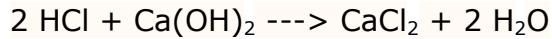
2. In vielen chemischen Produkten, Ascheablagerungen in Oberflächen-, Ab- und Meereswasser befinden sich Sulfate, deren Lösungen sehr tief in die Baustoffe eindringen und mit den Kalziumverbindungen des Zementsteins reagieren. Das Volumen des entstehenden Kalziumsulfats ist wesentlich größer und treiben somit das Betongefüge auseinander (treibende Korrosion).



3. Schwefeldioxid, welches in Verbrennungsgasen vorkommt, bildet mit Wasser eine Säure (H_2SO_4 oder H_2SO_3). Diese Säure kommt in chemischen Produkten, in Abwässern und im Wasser vor. Die Säure bildet mit dem Kalziumhydroxid das zum Teil wasserlösliche und treibende Kalziumsulfat (Gips).



4. In Industrieabwässern oder in, durch Hydrolyse freigesetzten, Chloridionen treten Salzsäuren oder Salzsäuregase auf. Dabei erfolgt die chemische Umsetzung von Kalziumhydroxid zu wasserlöslichem Kalziumchlorid.



Als noch tragbarer Cl-Anteil bezogen auf den Anteil Zement ist für schlaffbewehrten Beton 0,4 Gew.-% und für Spannbeton 0,02 Gew.-% möglich.

Eine weitere Art der korrosiven Schädigung des Betons beschreibt Donndorf in [2/91]: *"Mineralöle und Treibstoffe durchdringen lufttrockenen Beton bei Viskositäten > 20 cSt. Eine Schädigung tritt dabei im Allgemeinen nicht ein, es werden Minderungen der Betondruckfestigkeit bis zu 15% festgestellt, die nach einer Trocknung reversibel sind."*

Organische Säuren, die vorwiegend bei mikrobiellen Gärungsprozessen entstehen, wie Essig- und Milchsäure oder andere organische Produkte, die Säuren abspalten oder enthalten (wie z. B. bei Kabelbränden von PVC-Leitungen das freiwerdende Cl_2), gehen mit dem Ca(OH)_2 eine Verbindung ein und sind somit betonschädigend.

3.4. Die Korrosion der Bewehrung

"Im allgemeinen unterliegt Stahl im Beton keiner Korrosion, da in feuchtem Beton der Stahl dem Angriff der Porenflüssigkeit ausgesetzt ist, bei der es sich normalerweise um eine gesättigte Kalziumhydroxidlösung handelt, die durch Hydratation von Kalzium-Silikaten und -Aluminaten entstanden ist und deren pH-Wert bei 12,6 liegt." [10]

Bei einer ausreichenden Gas- und Wasserdurchlässigkeit des Betons durch Fehlstellen, Poren und Risse wird kohlendioxidhaltige Luft oder schadstoffhaltiges Wasser ungehindert an den Stahl heran diffundiert. Das gelöste Kalziumhydroxid karbonatisiert. Damit sinkt der pH-Wert des Porenwassers auf 9 bis 10 ab. Der Korrosionsschutz, der durch den hohen pH-Wert (alkalischer Schutz) und durch die

Passivierung des Stahls (durch Silikat) bestand, geht verloren. Die Stärke der Betonschicht soll 20 bis 25 mm betragen.

Von Bedeutung sind die Zementsorten und das Mischungsverhältnis. Soll die Dichte des Betons erhöht werden, so wird ein Puzzolanzusatz zum Zement (z. B. Portlandzementklinker und Flugasche) gegeben. Dadurch gibt es weniger poröse Stellen im Beton aber die Alkalität sinkt durch den SiO-Zusatz, was die Korrosion begünstigt. Chloride, die zur schnelleren Erhärtung oder gegen das Gefrieren unter 0°C bzw. durch chloriertes Wasser zugegeben werden, bewirken eine Aufhebung der Passivierung der Stahloberfläche.

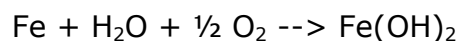
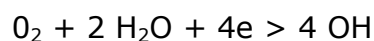
Die Korrosionsgefahr des Bewehrungs Eisens im chloridhaltigen Beton ist also durch die Zerstörung der Passivität oder Verhinderung der Passivierung des Metalls begründet. Diese Aufhebung erfolgt meist lokal, oft wird dies durch geringfügige Strukturunterschiede der Passivschicht bestimmt. Durch die kleinen anodischen und die großen katodischen Flächen des passiven Metalls wird eine Passiv-Aktivzelle mit einer Potentialdifferenz von 0,5 V und mehr gebildet. Uhlig beschreibt in [3/78], daß "... Die hohen Stromdichten an den Anoden ... hohe Geschwindigkeiten des Metallangriffes bewirken, wobei die unmittelbar die Anoden umgebende Metallfläche katodisch geschützt wird."

Es kommt zur

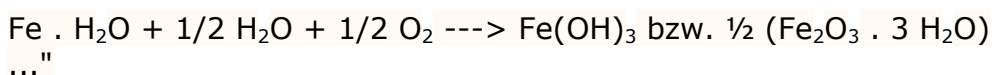
Lochfraß :



An der katodischen
Fläche:



In [3/96] steht dazu weiter: " Das Eisen(II)-hydroxid bildet eine diffusionshemmende Schicht an der Eisenoberfläche, durch die an der Reaktion beteiligte Sauerstoff diffundieren muss. Der pH-Wert von gesättigter Fe(OH)₂-Lösung beträgt ca. 9,5, so dass die Eisenoberfläche, die in belüftetem reinem Wasser korrodiert wird, immer alkalisch reagiert. ... An der äußersten, der Elektrolytlösungen zugewandten Seite der Oxidschicht setzt der gelöste Sauerstoff Eisen(II)-oxid zu wasserhaltigem Eisen(III)-oxid oder Eisen(III)-hydroxid um:



Das wasserhaltige Eisen(III)-oxid wird als Rost bezeichnet. Die Rostschicht besteht aus 3 Schichten. Das magnetische wasserhaltige Eisen(II)-Eisen(III)-oxid, $\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ bildet die schwarze Zwischenschicht zwischen FeOH und Fe_2O_3 . Durch die Volumenvergrößerung am Bewehrungsstahl, kommt es zum "Aufblühen" und die Betonschicht wird aufgerissen bzw. platzt weg. Damit ist eine Korrosion der Stahlfläche gegeben und die Zerstörung des Betons geht unter dem Gesichtspunkt der eigenen Korrosion durch chemische Reaktionen und durch Spannungsbildung, die durch die Volumenvergrößerung des Stahls während der Korrosion auftritt, weiter.

4. Korrosionsschutzmaßnahmen

4.1. Maßnahmen durch aktiven Korrosionsschutz

Bei den Schutzmaßnahmen gibt es eine recht umfangreiche Palette von Maßnahmen, die nicht alle aufgeführt werden, vielmehr soll ein allgemeiner Überblick gegeben werden.

"Zum aktiven Korrosionsschutz gehören Maßnahmen und Verfahren, mit denen durch Beseitigung oder Abschwächung der Wirksamkeit des Korrosionsmediums aktiv in zu erwartende Korrosionsvorgänge eingegriffen wird." [1/81]

Das kann unter anderem die generelle Verringerung der Konzentration der Schadstoffe sein. Eine günstige Projektierung der Anlage, wobei die hauptsächlichste Windrichtung beachtet wird oder die Auslagerung von Schadstoffherzeugern in andere Gegenden, wie es in Moskau (siehe Pkt. 3.2.1.) erfolgt ist, können weitere Maßnahmen des aktiven Korrosionsschutzes sein.

Eine ebenso wichtige Methode ist der Einsatz von zweckentsprechenden Zementsorten und die Herstellung eines für den Zweck einsetzbaren Betons. Zur Zeit finden folgende Zementsorten ihre Anwendung:

- Portlandzement (PZ) nach TGL 28 101/01: PZ 1/375, PZ 1/425, PZ 1/475, PZ 2/325, PZ 2/375, PZ 3/375, PZ 4/450, PZ 7/375, PZ 8/375
- Hüttenzement (ZZ) nach TGL 28 101/02: ZZ 1/275, ZZ 2/275, ZZ 3/275, ZZ 4/275, ZZ 8/275

- Tonerdeschmelzzement (TSZ) nach TGL 9738

Sulfatangriffe auf Beton durch Grundwasser oder durch die Atmosphäre sind vor allem in den chemischen Industriegebieten verstärkt zu verzeichnen. Donndorf empfiehlt dafür in [1/2/,90] als geeigneten Zement tricalciumaluminatfreien bzw. -armen Zement wie TSZ, sulfatresistente Zemente PZ 2/325, PZ 2/375, PZ 3/375 und ZZ 4/275, die entsprechend der Sulfationenkonzentration zu wählen sind.

Weitere Methoden sind die Ableitung von Korrosionsmedien, wie sie an Gebäuden vorkommen, in denen ein ordnungsgemäßer Feuchtigkeitsschutz durch Sperrschichten oder Regenwasserableitung geschaffen wird. Die Entfernung von aggressiven Bestandteilen oder die Erzielung ihrer Unwirksamkeit durch Durchlüftungs-, Klär- und Abwasseranlagen. Eine nicht unwesentliche Rolle spielt die Beeinflussung des pH-Wertes deren Bedeutung schon im Pkt. 3.4. erwähnt wurde.

4.2. Maßnahmen durch passiven Korrosionsschutz

" Zum passiven Korrosionsschutz gehören Verfahren zur Erzeugung von Schutzschichten auf den korrosionsgefährdeten Werkstoffen und von Beschichtungen, die eine Trennschicht zwischen dem Korrosionsmedium und dem zu schützenden Werkstoff bilden."
[1/1/,90]

Nach Ermittlungen des Institutes für Leichtbau beträgt von dem Gesamtkorrosionsschutzaufwand in der DDR der passive Schutz etwa 90%. Es gibt eine ganze Reihe verschiedener Schutzmaßnahmen. So bewirkt die Imprägnierung eine Porenverstopfung und eine chemische Beständigkeit gegenüber Schadstoffen wie SO₂-Luftverschmutzung. Die Verblendung mit Klinker oder Keramikfliesen bietet einen wesentlich höheren Schutz. Weiterhin werden Plast- und Elastschutzschichten, Anstriche, Spachtelschichten und Duplexsysteme angewandt.

"Plastzementbeton nach TGL 22 808 werden vorzugsweise für Instandsetzung korrodierter oder abgenutzter Betonflächen, Plastbeton und Plastmörtel (z.B. Epoxidharz, Polyesterharz,

Polyurethanharz + Härter + Zuschlagstoffe) für hochbeanspruchte Betonflächen und Schutzschichten für Behälter, Wände u.a. eingesetzt. Zementmörtel werden für hochbelastetes Mauerwerk, Putz in Naßräumen und für Betonestrich nach der TGL 35 909/2 verwendet." [2/91] Mit speziellen Maßnahmen des Korrosionsschutzes befaßt sich der Säureschutz. Er beinhaltet das Aufbringen flüssigkeitsundurchlässiger Auskleidung, Beschichtung und Verblendung von chemisch stark beanspruchten Gebäuden und Anlagenteilen. Hierauf soll aber nicht weiter eingegangen werden.

Als Ergänzung werden in der Anlage 1 einige TGL zum Korrosionsschutz aufgeführt.

5. Verhaltensweise des Betons unter Einwirkung von Mikroorganismen

5.1. Allgemeines zur mikrobiologischen Korrosion

Es werden oft Korrosionserscheinungen festgestellt, die nicht sofort auf das Wirken von Mikroorganismen zurückzuführen sind. Bakterien, Pilze, Algen, Flechten oder Urtierchen können fast alle Naturprodukte und Industrieerzeugnisse angreifen, schädigen oder zersetzen. Die dabei gewonnene Energie wird zum Zellaufbau benötigt, ebenso ein Teil der umgewandelten chemischen Verbindungen oder Elemente. Diese Prozesse sind aber je nach Mikrobenart sehr unterschiedlich. Es werden Holz, Zellstoff, Papier, Leder, Gummi, Textilien, Wolle, Öle, Paraffine, Wachse, Treib- und Schmierstoffe, Knochen, Glas, Steine, Baustoffe, Leime, Anstrichstoffe, Bitumen, Kunststoffe und Metalle angegriffen. Ein bestimmter Mikroorganismus (Bakterien, Pilze, ...) siedeln sich nur an einem bestimmten Ort an. Er benötigt günstige Lebensbedingungen, wie einen bestimmten pH-Bereich, bestimmte Temperatur und aerobes oder anaerobes Milieu.

Sind diese Bedingungen gegeben, so kann ein bestimmter Stoff angegriffen werden, der als Lebensgrundlage dient. Donnendorf konnte in [2/103] folgendes feststellen: *"Die Mikroorganismen können den Werkstoff direkt oder indirekt schädigen. Ein direkter Angriff erfolgt vor allem durch rein mechanische Einwirkung auf das Metall, aber auch durch Abdeckung gewisser Oberflächenbereiche und damit Bildung von Belüftungs- bzw. Konzentrationselementen. Eine indirekte Einwirkung ist durch Stoffwechsel- und*

Zerfallsprodukte von Mikroorganismen möglich. Es können aggressive Gase, Säuren, ..." gebildet werden.

In den letzten Jahren wurde gerade dieser Korrosionserscheinung mehr Aufmerksamkeit geschenkt. Es wurde das Wissenschaftsgebiet "Organismen und Werkstoff" geschaffen, welches sich mit den Erscheinungen und Problemen, die durch den Einfluss von Lebewesen auf Werkstoffe entstehen, beschäftigt.

Die mikrobiologische Industrie erlangt in der Zukunft immer mehr Bedeutung. Vorhandene Anlagen werden rekonstruiert oder erweitert. Es werden auch völlig neue Anlagen und Betriebe errichtet. Diese haben mit chemischen Anlagen darin eine gewisse Ähnlichkeit, da die für die Prozeßdurchführung (Fermentation) benötigten Nährlösungen aus verschiedenen Chemikalien und Substraten (z.B. Alkanole, Molke, Sulfate, usw.) zusammengesetzt sind. Die biologischen Prozesse finden vorwiegend bei der Erzeugung von Futtereiweißstoffen, der Gewinnung oder Reinigung von Eisen, Cu, Mangan, ... aus geringwertigen Erzen, in der Lebensmittelindustrie z.B. Käserei, Brauerei ... und in der Pharmazie unter anderem die Penicillinherstellung, u.a. ihre Anwendung.

Bei der Züchtung von Mikroorganismen können durch günstigere Bedingungen auch außerhalb der Fermentationsanlagen hohe Konzentrationen an Keimen auftreten. Dabei können die Mikroorganismen in Verbindung mit Chemikalien, die zwangsläufig auftreten, Korrosionsschäden an Betonbauteilen verursachen. Solche Schäden lassen sich nicht sofort, sondern erst im Verlauf einer längeren Zeit erkennen. So wurde der Betonfußboden der Fermentationsanlage in Seelow in einem Jahr so zerstört, dass er mit einer Schutzschicht versehen werden musste.

In den nachfolgenden Punkten wird auf die Korrosion durch Mikroorganismen hingewiesen. Dabei wird aber auch auf solche Werkstoffe, wie Bitumina, Anstriche-, Kunststoffe und Glas eingegangen, die im Säureschutz Anwendung finden aber durch bestimmte Mikroorganismen besiedelt sowie mikrobiologisch abgebaut werden können.

5.2. Die Korrosion von mineralischen Werkstoffen durch Mikroorganismen

Die Korrosion durch Mikroorganismen kann, ebenso wie die bisher beschriebenen Arten der Korrosion, unter verschiedenen Bedingungen verlaufen. *"Kalkstein kann neben natürlich vorkommenden mineralischen Baustoffen durch Bakterien geschädigt werden. Bei dem Zweiphasenwerkstoff Beton wird sowohl der Zementstein als auch der Zuschlag, jedoch auf unterschiedliche Weise, durch die Stoffwechsellätigkeit von Mikroorganismen angegriffen. Die große innere Oberfläche des Zementsteins, die z.T. bis zu 200m²/g beträtgt, macht sich in diesem Zusammenhang besonders bemerkbar."* [/12/,11]

Eine Art der Korrosion des Betons erfolgt durch den SO₂-Gehalt der Atmosphäre oder den Sulfatgehalt des Wassers. Die organischen und anorganischen Schwefelverbindungen werden unter aneroben oder aeroben Bedingungen zur Mineralisierung zu Sulfat oder zur H₂S-Bildung angeregt.

Die Korrosion durch Mikroorganismen " ... geschieht vor allem durch die Tätigkeit der acidophilen *Thiobacillus*-Arten, die verschiedene Schwefelverbindungen zu Schwefelsäure oxidieren. *Thiobacillus concretivorus* entwickelt sich optimal bei pH 2 bis 4 und wächst noch bei pH 1. Durch seine starke Säurebildung vermag dieser Organismus aus Beton erstellte Abwasserleitungen, Kläranlagen, Hafenbauten, Brückenpfeiler usw. zu zerstören und dadurch große Schäden hervorzurufen. Eine ähnliche Rolle können die übrigen acidophilen *Thiobacillen*, wie *Th. thiooxidans* und *Th. ferrooxidans*, spielen. Sie alle bewirken auch die Korrosion von Metallen und anderen säureempfindlichen Materialien." [/5/,181] Ebenso können durch nitrofizierende Bakterien Säuren gebildet werden. Die Schwefel- und salpetrige Säure bewirkt eine Senkung des pH-Wertes, was gleichzeitig die Ansiedlung anderer Kulturen ermöglicht.

"Ein Weg des Mineralabbaus, besonders von Beton, ist die mikrobiologische Oxidation des in der Luft und im Regenwasser vorhandenen Ammoniaks über Nitrit und Nitrat; dabei wird Kalziumkarbonat umgewandelt, das pulverförmig unter einer harten Kruste zurückbleiben kann. ... Es gibt aber auch Zerfall von

Kalkstein, bei dem der pulvrige Rückstand im Zusammenhang mit mikrobiologischer Oxidation von SO₂ Kalziumsulfat enthält."[/12/,12]

Solche Schäden treten dort auf, wo viel Feuchtigkeit, z. B. in Kühltürmen, Abwasserschächten und Ställen, vorkommt.

5.3. Die Korrosion von Eisen durch Mikroorganismen

*"Als Weg der bakteriellen Korrosion kommen 3 Wege in Betracht. Die Kinetik von Elektroden-Reaktionen wird nach einer Theorie des Korrosionsmechanismus der Sulfatreduzierer unmittelbar durch Lebensprozesse der Bakterien beeinflusst; oder die Bakterien, beispielsweise Kohlenhydratabbauer, produzieren korrosive Substanzen wie anorganische und organische Säuren; oder Bakterien können an der Bildung von Elementen beteiligt sein, die durch unterschiedlich belüftete Bereiche zustande kommen. ... Lochfraßerscheinungen, d. h. Korrosion von Stahl an Schiffsrümpfen und Hafengebäuden haben besonders an Stellen ohne Sauerstoffzutritt, wie z. B. unter Bewuchs, zu der Vermutung eines Einflusses anaerober Bakterien auf die Eisenkorrosion geführt. Versuche mit an dieser Stelle gefundenen sulfatreduzierenden Bakterien *Desulfovibrio desulfuricans* ergaben im Labor einen langsamen Eisenangriff."* [12/,13,12]

In einer anderen Literaturquelle [5/,180] wird die anaerobe Korrosion wie folgt erläutert:

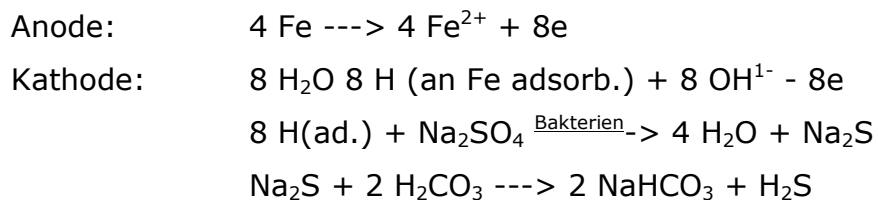
*"Eine anaerobe Korrosion wird häufig durch Sulfatreduzierer - vor allem *Desulfovibrio desulfuricans* - bewirkt. Der von diesen erzeugte Schwefelwasserstoff kann direkt mit Eisen reagieren. Es entstehen Korrosionszellen zwischen Eisensulfid und metallischem Eisen. Reduzierende Zonen von metallischem Eisen wirken anodisch gegenüber anderen Bereichen, die sich in Kontakt mit sauerstoffhaltigem Wasser befinden, so dass es zur Lösung des Eisens kommt."* [5/,180]

Der Bewuchs (sog. Fouling) kann für die erforderliche Herabsetzung des Redoxpotentials sorgen, in dem er eine dichte Schleimschicht auf der im Wasser befindlichen Oberfläche des Bauteils bildet.

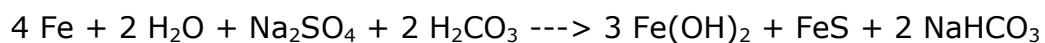
"Durch den Abbau von Eiweißstoffen werden Ammoniak und H₂S

freigesetzt und es kommt zu einer starken Sauerstoffzehrung, so dass die Voraussetzung für eine Desulfurikation günstig sind. Die heterotrophe Aufwuchsflora bewirkt aber auch direkt durch die Abgabe von CO₂ und zum Teil auch von H₂ eine starke Korrosion. Sie kann die von den Sulfatreduzierern verursachte noch erheblich übertreffen (Frenzel 1966). Neben Eisen korrodieren auf diese Weise auch andere Metalle, vor allem Aluminium." [/5/,181]

Die Bakterienkultur *Sorovibrio desulfuricans*, die im Erdboden mit wenig gelöstem Sauerstoff vorkommen kann, kann im pH-Bereich 5,5 bis 8,5 eine abnorm hohe Korrosionsgeschwindigkeit bewirken. "Sulfat reduzierende Bakterien reduzieren in Gegenwart von Wasserstoff oder organischen Stoffen sehr leicht anorganische Sulfate zu Sulfiden. Diesen Prozess begünstigt die Gegenwart einer Eisenoberfläche. Die Reduktion beschleunigende Wirkung des Eisens beruht wahrscheinlich darauf, dass das Eisen den Wasserstoff abgibt, der normalerweise an der Metalloberfläche adsorbiert ist, und der die Bakterien bei der Reduktion des Sulfats unterstützt. Für jedes verbrauchtes Äquivalent Wasserstoffatome geht ein Äquivalent Eisen-(II)-Ionen in Lösung und bildet Rost und FeS. Daher wirken die Bakterien wahrscheinlich hauptsächlich als Depolarisatoren. Die Reaktionsfolge kann folgendermaßen formuliert werden:



Gesamtreaktion:



Wie man daraus erkennt, werden Eisenhydroxid und Eisensulfid im Molverhältnis 3:1 gebildet. ... Die Analyse eines Rostes, der durch die aktive Mitwirkung der Sulfate reduzierenden Bakterien entstanden ist, zeigt annähernd das gleiche Verhältnis von Oxid und Sulfid." [/3/,99]

Die Aktivität der Bakterien kann durch Belüftung des Wassers gehemmt werden, da sie in Gegenwart von gelöstem Sauerstoff nicht lebensfähig sind. Weiterhin kann unter anderem durch anorganische Selenate die Ausbreitung dieser Bakterien gehemmt werden.

5.4. Die Korrosion von polymeren Werkstoffen durch Mikroorganismen

Selbst an Kunststoffen, Kautschuk, Anstrichstoffen und Bitumina wurden Korrosionserscheinungen festgestellt. Lindner [6,270] beschreibt folgendes:

"Stockflecken am Gummi sind keine Seltenheit. An der Gummizerstörung beteiligen sich, falls etwas Feuchtigkeit vorhanden ist, vermutlich Mykobakterien, Aktinomyzeten und Schimmelpilze. Bestimmte Schwefelbakterien wandeln den im Gummi enthaltenen Schwefel in Schwefelsäure um."

Nach Zobell und Beckwith wird das Gummi hauptsächlich durch Angehörige der Gattung Pseudomonase, Micrococcus, Bacillus, Nocardia und Micromonospora abgebaut. Dabei unterliegen einige Sorten des synthetischen Gummis rascher der bakteriellen Zerstörung als natürlicher Gummi.[11]

Überall können korrosive Schäden durch Mikroorganismen festgestellt werden, vor allem auch an Bitumina und Anstrichstoffen. Dies dürfte von Bedeutung sein, da diese Materialien unter anderem als Schutzschicht auf Beton, z.B. beim Säureschutz, Anwendung finden. *"Über das Verhalten von Kunststoffen und Kautschuk gegenüber Mikroorganismen sind auf Grund zahlreicher praktischer Erfahrungen und Laboruntersuchungen einige allgemeine Feststellungen möglich."* [12,6]

Rein synthetische Polymere wie PVC, Polyäthylen, Polystyrol und andere sind widerstandsfähig gegen Mikroorganismen. Dahingegen werden bestimmte Polyamide, Polyester und Polyurethane sowie Natur- und Synthesekautschuk in begrenztem Maße angegriffen. *"Die wichtigsten Eigenschaftsveränderungen von Kunststoffen und Kautschuken unter Einwirkung von Mikroorganismen auf das Polymer oder darin enthaltene Zusatzstoffe sind Masse- und Festigkeitsverluste oder Versprödung."* [12,8]

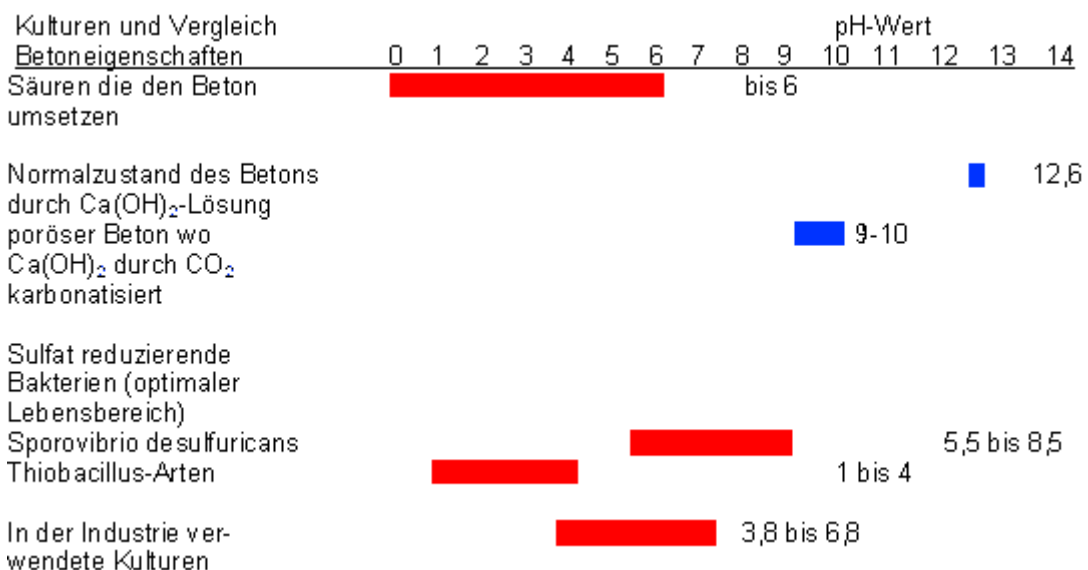
Es können aber auch noch andere Schadensmöglichkeiten auftreten. "Zusätzlich zu reinen synthetischen Polymeren und Kautschuk wie Weichmacher, Füllstoffe, Stabilisatoren, Emulgatoren können anfällig sein." [12,7] So wird angenommen, dass die Ester-Weichmacher durch Enzyme zu kurzkettigen Säuren und Alkoholen abgebaut und

diese als C-Quelle von den Mikroorganismen verwendet werden.
"Bitumina als Straßenbeläge und zu Dichtungsmassen können von Mikroorganismen besiedelt und chemisch angegriffen werden.

In feuchter Umgebung, besonders wenn es sich um Abwasserleitungen mit reicher Bakterienflora handelt, entstehen Schäden durch Bakterien. Auch einzelne Schimmelpilzarten verwerten Bitumina."[12/,9] Da diese Stoffe als Dichtungsmassen verwendet werden, kommt ihrem technischen Schutz, unter gefährdeten Bedingungen, besondere Bedeutung zu.

6. Die Bedeutung des pH-Werte für die Beständigkeit des Stahlbetons

In den vorangegangenen Abschnitten wurde der pH-Wert unter verschiedenen Gesichtspunkten angesprochen. Eine kleine Übersicht soll das folgende Bild darstellen:



Im Allgemeinen kann aus der Übersicht entnommen werden, daß ein poröser Beton anfälliger gegenüber Bakterien ist als ein dichter. Die Bakterien haben einen recht großen pH-"Lebensraum", wo unter anderem die schwefelabbauenden Kulturen wiederum die Lebensmöglichkeit für andere Bakterienstämme geben können. Unter bestimmten Gesichtspunkten konnte bei einer Besiedlung des Betons mit Kulturen, deren pH-"Lebensraum" bei etwa 4 liegt, durch einen pH-"Schock" deren Wachstum gestört bzw. abgetötet werden.

Eine weitere Möglichkeit wäre die Schaffung einer Pufferzone bei pH 12,6, um somit den Beton gegenüber Säuren und Mikroorganismen resistenter zu machen.

Eine vom pH-Wert unabhängige Möglichkeit wäre der sinnvolle und gezielte Einsatz von Bakteriophagen. Die Anwendung der Viren ist nur bedingt möglich, könnte aber sehr wirkungsvoll sein. Die Bakterienviren können nur ihre speziellen Wirtsbakterien infizieren und zerstören. Diese Variante würde einen einfachen und relativ langen Korrosionsschutz bewirken, da die Viren sehr widerstandsfähig sind und somit eine Ansiedlung der korrosionsschädigenden Bakterienkulturen sehr ungünstig ist.

7. Schlußbetrachtung

Der Beton ist ein Zweiphasenwerkstoff, der vorwiegend im Bauwesen aber z. B. auch im Schiffbau Anwendung findet. In der Zukunft wird der Beton in vielen Bereichen des täglichen Lebens Verwendung finden. Durch die verschiedenartige Kombination der Zuschlagstoffe und der Zementsorten können sehr feste aber auch sehr weiche Betone hergestellt werden. Auf dem Gebiet der Anwendung und der Fertigungsverfahren sind bisher nicht alle Möglichkeiten ausgeschöpft. Für unsere Republik dürfte dies von großer Bedeutung sein, da alle Bestandteile des Betons durch eigene Rohstoffaufkommen gedeckt werden können. Damit besteht eine Möglichkeit bisherige andere Werkstoffe, die durch Importe bezogen wurden, abzulösen bzw. diese einzusparen.

Der Beton ist aber ein Werkstoff der auch, wie viele andere, durch die Korrosion angegriffen wird, seine Funktion durch Festigkeitsverluste und anderes einbüßen kann. In Pkt. 3.3. wurden einige korrosive chemische Verbindungen aufgeführt. Dabei spielt das SO₂ die aggressivste Rolle.

Die Korrosion des Betons ist eine chemische Reaktion bei der die energiereicheren zu energieärmeren Verbindungen umgewandelt werden.

Nicht so einfach kann die Korrosion des Betons durch

Mikroorganismen erläutert werden, da es doch eine Reihe von wesentlichen Unterschieden gibt. Hier werden ebenfalls die chemischen Verbindungen zu Energiegewinnung genutzt, die für die Stoffwechselprozesse der Mikroorganismen unerlässlich sind. Diese Reaktion verlaufen jedoch unter anderen Bedingungen, zum Teil über Zwischenstufen entsprechend der Stoffkreisläufe (z. B. von Schwefel, Stickstoff, ...). Hier können ganz unterschiedliche Reaktionen wie z. B. Denitrifikation oder Nitratammonifikation stattfinden, die vom jeweiligen Milieu, in dem die Mikrobe lebt, abhängt. Es werden bestimmte Lebensbedingungen wie ein bestimmter pH-Bereich, Temperatur, ein aerober oder anaerobes Milieu u.a. benötigt, um ein optimales Wachstum zu erreichen.

Aus den kurz erläuterten Tatsachen geht hervor, dass Mikroorganismen nicht überall ernsthaft korrosiv wirksam werden können. Treten sie aber an bestimmten Orten auf, an denen sie günstige Bedingungen vorfinden, so können sie zur ernststen Gefahr für den Beton und andere Werkstoffe werden. Hier ist jedoch zu beachten, das geht auch aus den vorangegangenen Abschnitten hervor, das nicht eine Mikrobe irgend etwas mikrobiologisch abbaut, sondern bestimmte chemische Verbindungen bevorzugt. Ein wesentlicher Fakt ist noch zu erwähnen, dass bestimmte Kulturen durch ihre Anwesenheit den pH-Wert verändern oder durch Abbaurückstände andere Arten verwendbare Substanzen zur Verfügung stellen, die dann die biochemische Zersetzung weiter fortführen.

Gerade diese Tatsache ist von großer Bedeutung für den Korrosionsschutz des Betons. Viele Schutzschichten, die im Säureschutzbau Anwendung finden, die einen wirksamen Schutz vor Sulfat, Phosphat, Aminoverbindungen aufweisen, können durch Mikroorganismen angegriffen und zerstört werden. Das trifft für Bitumina, Gummi, Kunst- und Anstichstoffe und vieles mehr zu.

Mikroorganismen werden meist in der Vereinigung mit chemischen Verbindungen auftreten, was in den Betrieben der mikrobiologischen Industrie zwangsläufig alltäglich ist. Hier reichen die üblichen Betonschutzmaßnahmen nicht aus, da sie zwar einen wirksamen Schutz vor Säuren und anderen korrosiven chemischen Verbindungen bieten, aber durch Mikroorganismen zersetzt werden können. Danach

ist die Schutzwirkung verloren und die Korrosion des Betons kann durch die aggressiven chemischen Verbindungen und die Mikroorganismen erfolgen.

Literaturverzeichnis

- [1] Schönburg,K, Stahr,M.; Korrosionsschutz und Säureschutzarbeiten, VEB Verlag für Bauwesen Berlin 1978
- [2] Donndorf, R.; Werkstoffeinsatz und Korrosionsschutz in der chemischen Industrie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1980
- [3] Uhlig, Herbert H.; Korrosion und Korrosionsschutz, Akademie-Verlag Berlin 1975
- [4] Kutzelnigg,A.; Werkstoff und Korrosion, 1957
- [5] Rheinheimer, Gerhard; Mikrobiologie der Gewässer, VEB Gustav-Fischer-Verlag Jena 1975
- [6] Lindner, Kurt E.; Milliarden Mikroben, Urania Verlag Leipzig-Jena-Berlin 1978
- [7] Atmosphärische Korrosion, Vorträge des IV. Korrosionsschutz-Symposium der Zentralstelle für Korrosionsschutz am 17.4.1973 in Dresden
- [8] Meller, H., Alley, J., Sherick,J.; zitiert in Gundburg,L. und Jacobs, M.; Ind.Eng. Chem., 48(1956), 1517
- [9] VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Prüfbericht 6.000/68-2 Auswertung von Freibewitterungsversuchen
- [10] Kaesche, H.; Arch. für das Eisenhüttenwesen, 36(1965)12, S. 911-922
- [11] Zobell und Beckwith, J.-D.; (1944): Te deterioration of subberproducts by Microorganisms, J. Amer. Walter Assoc. 33, 439-453
- [11] Tiepner, K.; Literaturzusammenstellung: Korrosion von Werkstoffen durch Mikroorganismen, AdW Institut für technische Chemie Leipzig 1979

Weitere verwendete Literatur

- Anagnostidis, K. und Overbeck, J. (1966): Methanoxidierer und hypolimnische Schwefelbakterien, Studien zur ökologischen Biocinetik der Gewässermikroorganismen, Ber. Dtsch. Bot. Ges. 79, 163-174
- Deufel, J. (1965): Plötzliche Zunahme von Azetobakter im Bodensee, Naturwiss., 52, 192-193
- Dubinina, G., Derjugina, Z. (1972): Vergleichende elektronenmikroskopische Untersuchungen der Mikroflora von Mooren und Seewasser, Arch. Hydrobiol. 71, 90-102
- Fuhs, G.W. (1961): Der microbielle Abbau von Kohlenwasserstoffen, Arch. Mikrobiol., 39, 374-422
- Heinen, W. (1965): Siliciumstoffwechsel bei Mikroorganismen, VI. Enzymatische Veränderung des Stoffwechsels bei der Umstellung von Phosphat auf Silikat bei *Proteus mirabilis*, Arch. Mikrobiol., 52, 49-69
- Kusnezow, S.I.; Iwanow, M.V., ... (1963): Introduction to geological microbiology, New, York, Mc-Graw-Hill Company, 252 S.
- Overbeck, J. und Ohle, W. (1962 oder 1964): Contributions to the Biology of methane oxidizing bacteria, Verl. Internat. Verein. Limnol. 15, 535 -543
- Romanenko, V.I. (1959): Anteile der methanoxydierenden Bakterien im Wasser, ermittelt mit der Methode der Radioautographie der Kolonien auf Membranfiltern, Bjull. Inst. Biol. Vodochnilic S. 40-42
- Sachnowski, K.W.: Stahlbetonkonstruktionen, VEB Verlag Technik Berlin 1956, S. 89-91
- Schlegel, H.G. (1972): Allgemeine Mikrobiologie, Stuttgart, Thieme, S. 461
- Schwabe, K.; Korrosionsschutzprobleme, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1969, S. 72-86
- Schweinfurth, R. (1969): Manganoxidierende Pilze, Zentralbl. Bakteriol, Parasitenk. Infektionskrankheiten, Hygiene I., 212, S. 348-491
- Starkey, R.L. (1945): Transformation of iron by bacteria in water, J. Americ. Water Works Ass. 37, 963-984