

Bewitterung und Oxidation – Kupferoberflächen in der Umwelt

Lehmann, B. (1)

Das typische Freibewitterungsverhalten von unbeschichteten Kupferbändern beim Einsatz im Bauwesen auf dem Dach, in der Fassade und zur Dachentwässerung war und ist Thema vieler Umweltverordnungen in Europa und insbesondere in Deutschland.

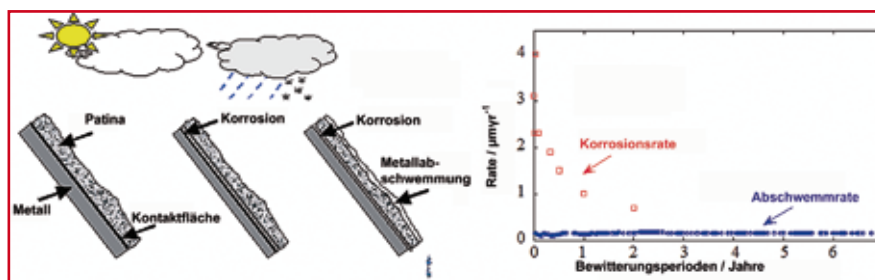


Bild 1: Prinzipielle Darstellung des Korrosions- und Abschwemmprozesses (links) Langzeit Felddaten von atmosphärisch bewittertem Kupferblech (rechts), Quelle KTH, Stockholm

Die in den Bundesländern getroffenen restriktiven Maßnahmen zur beschränkten Verwendung von Kupfer bei der Regenwasserversickerung wie auch bei der Einleitung in Entwässerungssysteme beruhen auf veralteten Daten, auf dem Vorsorgeprinzip zum Schutz des Grundwassers oder Gewässers oder schlicht auf Korrosionsraten. Hier besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen Abschwemmraten und Korrosionsraten, der aus Bild 1 deutlich zu erkennen ist. Zusätzlich bleibt die durch neue Untersuchungen nachgewiesene Bindekapazität von Kupfer an organische und anorganische Oberflächen sowie die daraus resultierende Bioverfügbarkeit unberücksichtigt.

Klimatische Umweltveränderungen

Vor dem Hintergrund der veränderten Umweltbedingungen in den letzten 10-20 Jahren ist es sinnvoll, die in der Literatur veröffentlichten Daten zu Abschwemmraten von Kupfer (Cu-DHP – DIN EN 1172) mit aktuellen Messungen zu vergleichen. Ein entscheidender Faktor bei der

Abschwemmkinetik auf atmosphärisch bewitterten Kupferoberflächen geht von den trockenen und nassen Depositionen aus (Bild 2). Aus der Entwicklung der Ionenkonzentrationen im Niederschlag über den Zeitraum 1982-2009 an den Messstationen des UBA-Luftmessnetzes

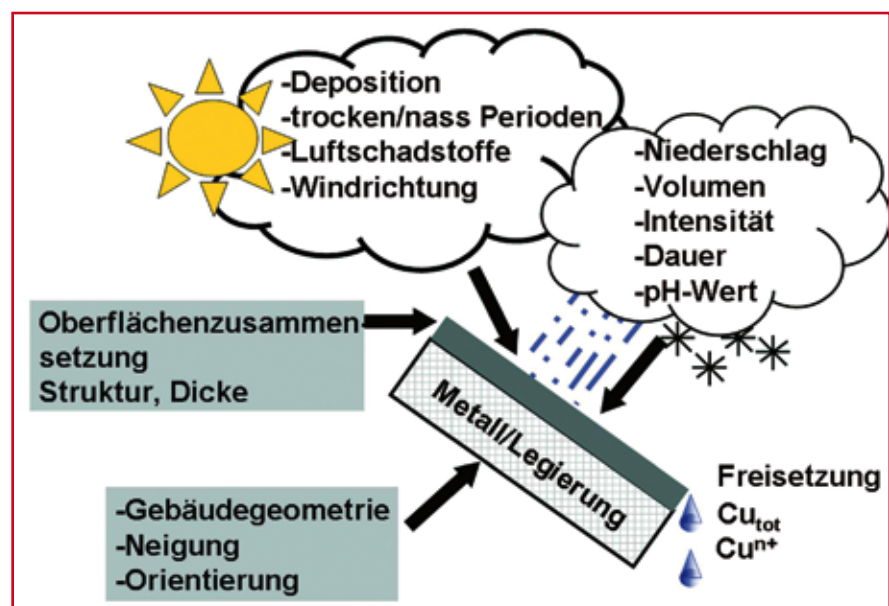


Bild 2: Umwelt- und Klimaparameter die die Abschwemmrate von Metall beeinflussen, Quelle KTH, Stockholm

(Bild 3) geht hervor, dass insbesondere Wasserstoffionen um 80 % und Sulfationen um 60 % abnahmen. Die Konzentrationen der stickstoffhaltigen Ionen für Nitrat und Ammonium reduzierten sich um 35 % bzw. 25 %. Der resultierende pH-Wert im Niederschlag an den UBA-Luftmessstationen (Bild 4) stieg auf Werte bis 5,2 an. Die heutigen pH-Werte im Bereich der natürlichen, ohne anthropogene Beeinflussung in Mitteleuropa zu erwartenden Werte liegen zwischen 4,6 - 5,6. Dabei bedeutet eine pH-Wert-Änderung um 1 eine Änderung des Säuregehaltes um den Faktor 10.

Versuchsprogramm

Vor diesem Hintergrund wurde das Institut für Energie und Umwelttechnik (IUTA) in Duisburg, an seinem Standort in Duisburg Rheinhausen (Bild 5) mit einem dreijährigen Versuchsprogramm zur Ermittlung von Abschwemmraten beauftragt. Neben dem hochreinen Cu-DHP (Cu 99,9%) wurden auch Kupferlegierungen wie CuZn15, CuSn4 und CuAl5Zn5Sn1 untersucht, da diese Legierungen verstärkt im Bauwesen zur Anwendung kommen.

Um eine Vergleichbarkeit mit anderen europäischen Messstationen zu erhalten, wurde der Versuchstand auf dem Dach vom IUTA streng nach den Vorgaben der ISO /DIS 17752 Corrosion of metals and alloys – Procedures to determine and estimate runoff rates of metals from materials as a result of atmospheric corro-

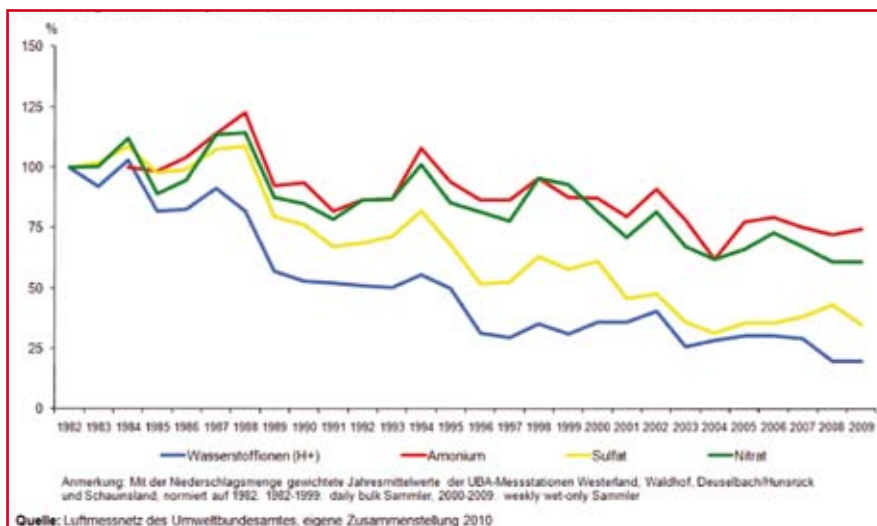


Bild 3: Entwicklung der nassen Deposition (normiert auf 1982) an den Messstationen des UBA-Luftmessnetzes 1982 - 2009

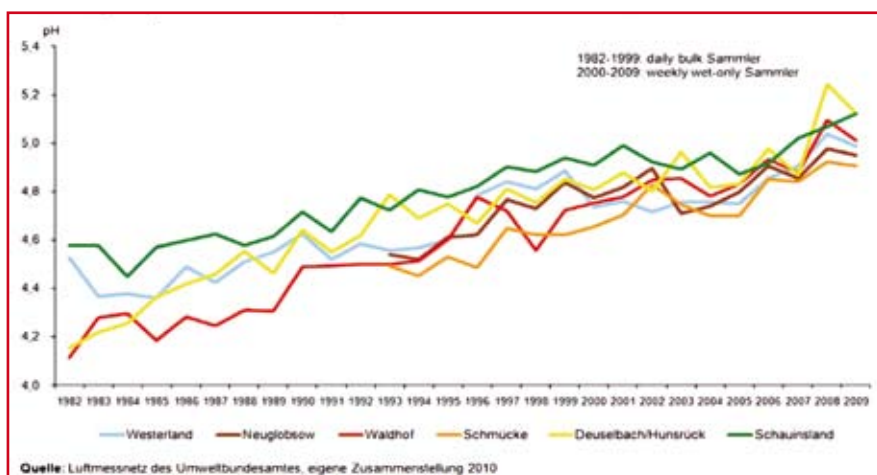


Bild 4: Entwicklung des pH-Wertes im Niederschlag an den Messstationen des UBA-Luftmessnetzes 1982 - 2009



Bild 5: Versuchstandort Duisburg-Rheinhausen

sion (draft 2011) – Korrosion von Metallen und Metalllegierungen – Verfahren zur Bestimmung und Abschätzung der Metallabschwemmraten von Materialien entstanden durch atmosphärische Korrosion – errichtet.

Dazu gehören folgende Merkmale:

- Probendimensionen,
- Probenvorbereitung und -behandlung,
- Probenanordnung und -fixierung,
- Anforderungen an den Messstandort,
- Anforderungen an die Messanordnung,
- Durchführungsbedingungen,
- Versuchsdurchführung.

Aus den Fotos (Bild 6 und 7) wird die Anordnung der Proben und Probenfixierung unter 45° Neigung und Südorientierung dieses Messstandortes in einer städtischen Industrielatmosphäre deutlich.

Ergebnisse Abschwemmraten

Die umfangreichen Messungen wurden im Zeitraum 5/2007 bis 4/2010 durchgeführt. Die in Tabelle 1 dargestellten Ergebnisse der Abschwemmraten sind um die am Standort ermittelten natürlichen Depositionen bereinigt.

Einordnung der Ergebnisse

Um die Versuchsergebnisse einzuordnen, wurden sie mit einem Vorhersagemodell zur Bestimmung von Kupferabschwemmraten für Europa verglichen. Dieses Modell wurde von Wallinder et al. auf der Basis von Labordaten und Felddaten sowie aus Umweltdaten des European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) aus den Jahren 1980 – 2000 ermittelt, das die grenzüberschreitende Luftverschmutzung in über 100 Messstationen in 25 Ländern misst. Zur Berechnung kann eine Eingabemaske unter <http://www.corrosionscience.se/runoff/> benutzt werden. Die dort hinterlegte Formel für die Abschwemmraten R ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$) ist auf der nächsten Seite dargestellt.

Die verwendeten Parameter sind die SO_2 -Konzentration $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, der pH-Wert des Niederschlags, der jährliche Niederschlag in mm/a und die Neigung der Kupferoberfläche (θ).

Aus Tabelle 2 lässt sich ablesen, dass die nach dem Vorhersagemodell ermittelten Abschwemmraten für Cu-DHP unter Verwendung des nach dem UBA Luftmessnetz höchsten pH-Wertes von 5,6 im Niederschlag ohne anthropogene Einflüsse nahezu den tatsächlich gemessenen

| Material | Abschwemmrate g/m ² a | | | Durchschnittliche Abschwemmrate g/m ² a |
|-----------------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|
| | Jahr 1 | Jahr 2 | Jahr 3 | |
| Cu-DHP | Cu 1,36 | Cu 1,04 | Cu 1,60 | Cu 1,33 |
| CuZn15 | Cu 0,40 Zn 0,59 | Cu 0,40 Zn 0,62 | Cu 1,14 Zn 0,58 | Cu 0,65 Zn 0,60 |
| CuSn4 | Cu 0,62 | Cu 0,57 | Cu 0,99 | Cu 0,73 |
| Sn unterhalb Nachweisgrenze | | | | |
| CuAl5Zn5Sn1 | Zn 0,09 Al 0,01 Cu 0,69 | Zn 0,11 Al 0,02 Cu 0,65 | Zn 0,11 Al 0,01 Cu 0,97 | Zn 0,10 Al 0,01 Cu 0,76 |
| Sn unterhalb Nachweisgrenze | | | | |

Tabelle 1: Abschwemmraten für unterschiedliche Legierungen

| | Niederschlag [mm] | Niederschlag pH-Wert | SO ₂ [µg m ⁻³] | Abschwemm- rate gemessen [g m ⁻² a ⁻¹] | Abschwemm- rate berechnet [g m ⁻² a ⁻¹] |
|------------|----------------------|-------------------------|--|---|--|
| 1. Jahr | 956 | 5,6 | 7,63 | 1,36 | 1,33 |
| 2. Jahr | 746 | 5,6 | 10,28 | 1,04 | 1,43 |
| 3. Jahr | 731 | 5,6 | 8,06 | 1,60 | 1,29 |
| Mittelwert | | | | 1,33 | 1,35 |

Tabelle 2: Vergleich: Abschwemmraten gemessen und berechnet

$$R [g m^{-2} y^{-1}] = (0.37 \cdot SO_2^{0.5} + 0.96 \cdot Rain \cdot 10^{0.62pH}) \cdot \cos(\theta) / \cos(45^\circ)$$

Formel zur Berechnung der Abschwemmraten

nen Mittelwerten über den Messzeitraum entsprechen. Berechnet man die mittlere Cu-Abschwemmrate mit der o.g. Formel für den Versuchszeitraum am Standort Duisburg Rheinhausen mit dem anthropogen beeinflussten pH-Wert von 5,2 ergibt sich ein Wert von 1,55 g/m² a, der 16,6 % über dem gemessenen liegt.

Kupferoberflächen in der Umwelt

Die tatsächlichen chemischen Komponenten von atmosphärisch bewitterten Kupferoberflächen werden in der Literatur und in Umweltverordnungen nicht berücksichtigt. Dort finden ausschließlich Betrachtungen der Cu-Gesamtme-

tallfrachten statt, die meist durch Königs-wasseraufschluss ermittelt wurden. Dieses Gemisch aus konzentrierter Salzsäure und konzentrierter Salpetersäure, im Verhältnis 3:1 führt zu einer fast vollständigen Auflösung der chemischen Verbindungen. Die so bestimmten Cu-Frachten dürfen aber nicht für Prognosen über ökologische Wirkungen in der Umwelt herangezogen werden. Hierfür sind genaue Kenntnisse über die chemischen Verbindungen und die daraus resultierende Bioverfügbarkeit von Cu-Einträgen in die verschiedenen Umweltbereiche wie Böden und Gewässer notwendig. In einer Studie der Königlich Technischen Hochschule KTH (Stockholm) wurden an einem 2.330 m² Kupferdach

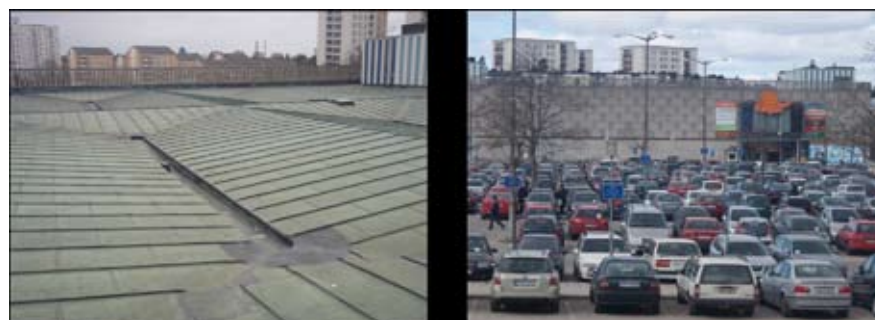


Bild 8: Kupferdach Einkaufszentrum (links), Parkplatz (rechts), Quelle KTH, Stockholm



Bild 6: Versuchsstand nach ISO/DIS 17752



Bild 7: Probenhalter

eines Einkaufszentrums in einem Vorort südlich von Stockholm Proben der Kupferkonzentrationen und deren chemische Bindungsform am Dach, im haus-internen Entwässerungssystem (A), im angeschlossenen Betonrohr (50m) (B) und zum Vergleich Regenwasserproben von einem Parkplatz genommen (Bild 8 u. Bild 9).

Die abgeschwemmten Kupferkonzentrationen vom Dach sind von den oben beschriebenen Einflussfaktoren abhängig. Aus den ermittelten Gesamtdaten lassen sich die totale Cu-Konzentrationen an

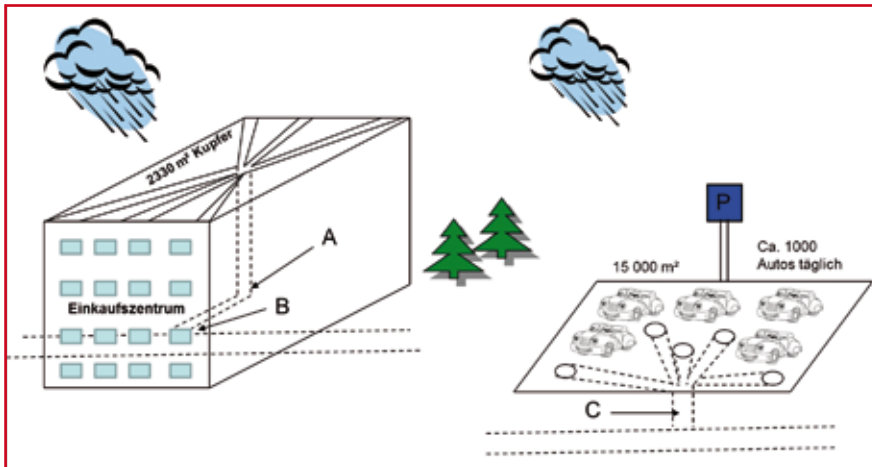


Bild 9: Probennahmestellen internes Entwässerungssystem (A) anschließend 50 m Betonrohr (B), Parkplatz (C), Quelle KTH, Stockholm

den Probennahmestellen A und B vom Kupferdach ablesen (Bild 10). Die gemessenen mittleren Kupferkonzentrationen vom Parkplatz mit 35 µg/l lagen etwa doppelt so hoch wie die Proben von (A) mit 15 µg/l und (B) mit 18 µg/l. Der bioverfügbare Cu-Anteil im Abschwemmwasser lässt sich durch

das MinteqA2-Modell bestimmen oder durch Polarographie direkt messen. Es zeigt sich (Bild 11) das der bioverfügbare Anteil freier Kupferionen bei 6,6 + 3,7 µg/l für die Abschwemmproben des Kupferdaches und bei 12 + 3,8 µg/l für die Regenwasserproben vom Parkplatz liegt.

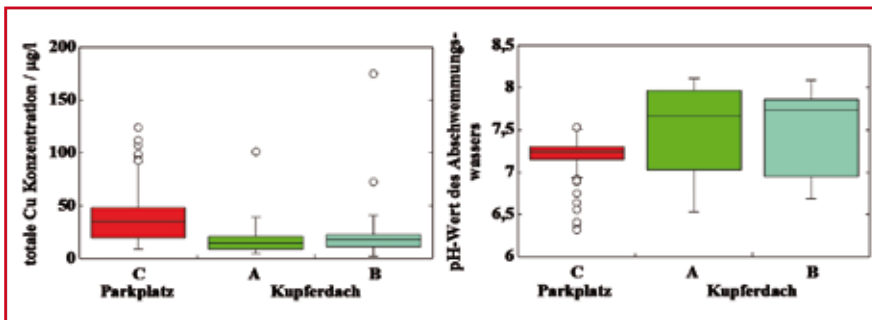


Bild 10: Kupferkonzentrationen (links) und der pH-Wert (rechts) von Abschwemmproben des Kupferdaches (A u. B.), in den farbigen Säulen sind die Mittelwerte eingezeichnet, Quelle KTH, Stockholm

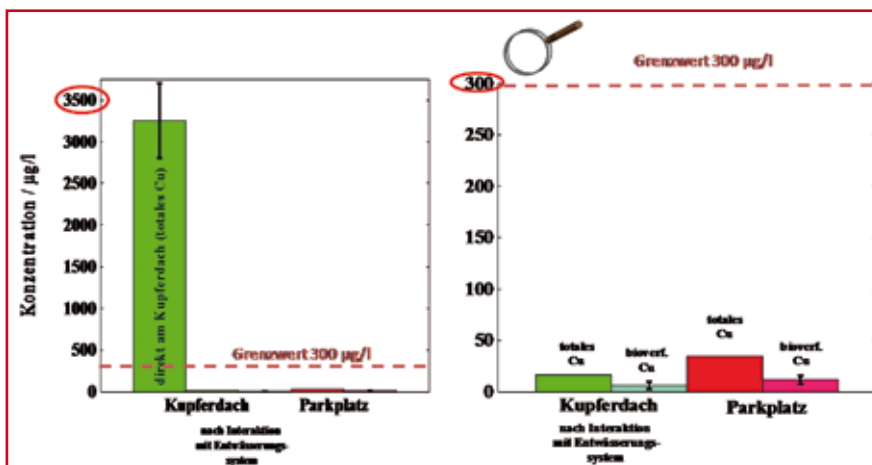


Bild 11: Vergleich von Kupferkonzentrationen (total und bioverfügbar), Werte für Kupferdach berechnet, Kupferkonzentrationen nach Interaktion mit Entwässerungssystem (A und B) und Parkplatz (C), Cu Grenzwert Indirekteinleiterverordnung 0,3 mg/l (Indirekteinleiterverordnung), Quelle KTH, Stockholm

Fazit

Aus dem Vergleich der gemessenen mittleren Abschwemmraten (3 Jahre) am Versuchstandort Duisburg von 1,33 g/m² a wird ersichtlich, dass sich bei einem pH-Wert des Niederschlags von 5,6 eine nahezu vollständige Übereinstimmung mit dem Kupfer-Abschwemmrate-Vorhersagemodell 1,35 g/m² a ergibt. Es wurde in einer Studie des KTH verdeutlicht, dass die Einleitung von Kupferfrachten durch atmosphärische Korrosion von Dächern in das Entwässerungssystem bereits in unmittelbarer Umgebung des Daches stark reduziert wurden. Der bioverfügbare Anteil daran lag weit unter dem Grenzwert der Indirekteinleiterverordnung in der BRD von 0,3 mg/l. Somit ist eine restriktive Begrenzung von Kupferdächern durch Umweltverordnungen zu überdenken und zu korrigieren.

Literatur

- [1] Hullmann, H.; Kraft, U.: Kupfer- und Zinkabschwemmungen von Metaldächern. Wasser, Luft und Boden 10 (2002) 26-31.
- [2] ISO /DIS 17752 Corrosion of metals and alloys – Procedures to determine and estimate runoff rates of metals from materials as a result of atmospheric corrosion (draft 2011)
- [3] Odnevall Wallinder, I.; Bahar, B.; Leygraf, C.; Tidblad, J.: Modelling and mapping of copper runoff for Europe. Journal of Environmental Monitoring 9 (2007) 66-73.
- [4] Odnevall Wallinder, I.; Hedberg, Y.; Dromberg, P.: Storm water runoff measurements of copper from a naturally patinated roof and from a parking space. Aspects on environmental fate and chemical speciation. Water Research 43 (2009) 5031-5038.
- [5] Bertling, S.; Odnevall Wallinder, I.; Berggren, D.; Leygraf, C.: Long term corrosion-induced copper runoff from natural and artificial patina and its environmental fate. Environmental Toxicology and Chemistry 25,3 (2006) 891-898

(1) Dr. Burkhard Lehmann, KME Germany AG & Co. KG