



## Inverkan av pH på kuprosvätsens i hårt vatten

Försök utförda vid Uppsala gatukontor

Erik Levlin<sup>1</sup>

TRITA-VAT 1931

### Bakgrund

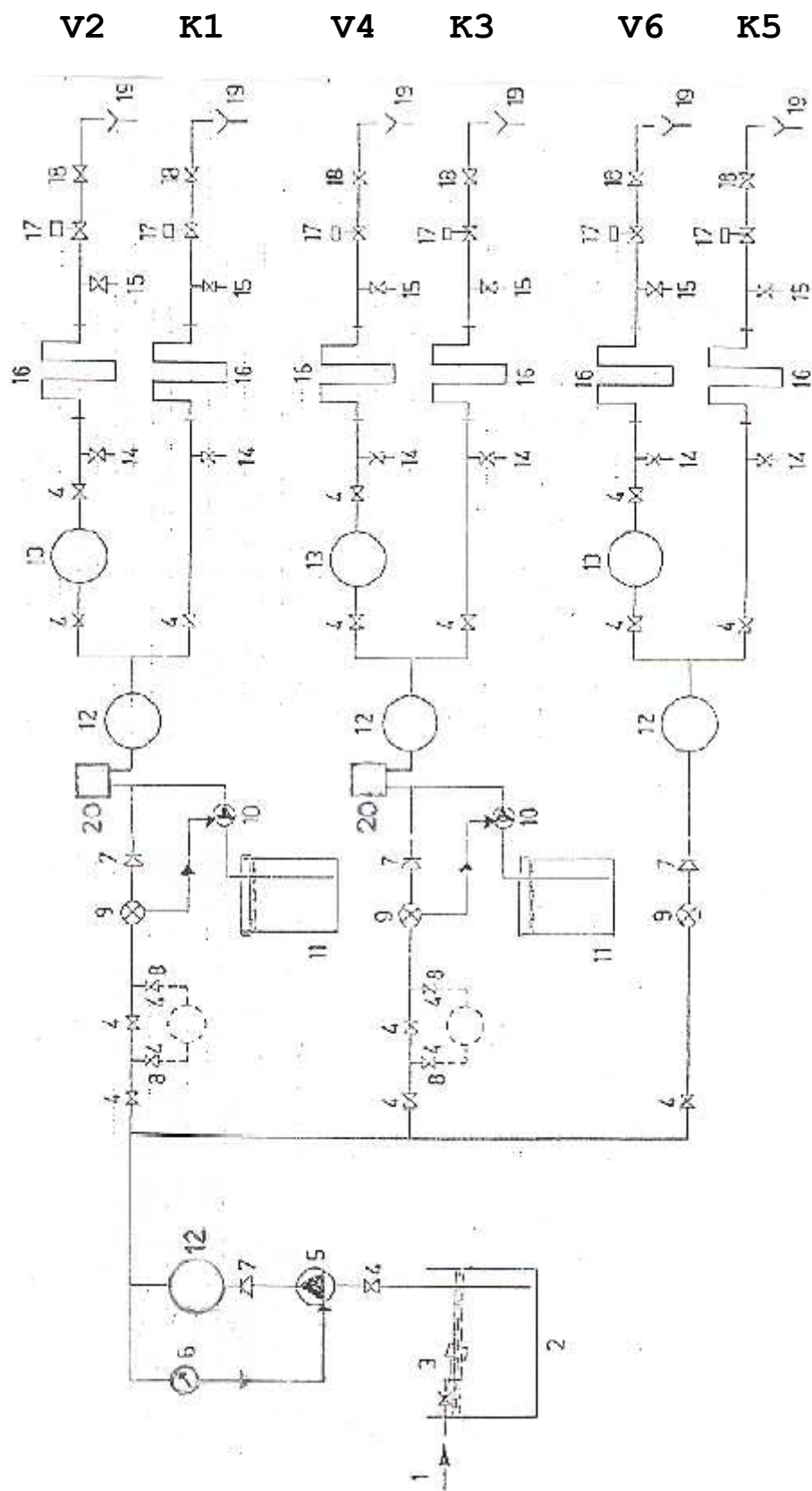
Uppsala kommun har problem med höga kopparhalter i avloppsslammet, vilket härrör från utlösning av koppar från kopparrör. För att utröna om utlösning av koppar från rör kan minskas genom pH-höjning och mjukgörning av ledningsvattnet, har utlösning från kopparrör studerats i en försöksanläggning vid vattenlaboratoriet i Uppsala. Projektledare har varit Rolf B Bergström<sup>2</sup>. I projektgruppen har även ingått Bernt Fredriksson<sup>2</sup> och Fredrik Göhle<sup>1</sup>. Projektet har bekostats av Uppsala gatukontor och analyserna har utförts vid Uppsalas vattenlaboratorium.

Figur 1 visar en skiss över försöksanläggningen med förklaringar i tabell 1. Anläggningen består av 6 linjer med kopparrör där 2 linjer haft obehandlat vatten (K5 och V6), och de övriga linjerna pH-justeras genom flödesstyrd lutdosering med 4 M NaOH. pH har använts som riktvärde vid doseringen, varvid 2 linjer getts en större pH-höjning (K1 och V2) och 2 linjer en lägre (K3 och V4). För varje pH-nivå har en linje (V2, V4 och V6) beskickats med 50 gradigt varmt vatten som sedan svalnat i röret och en linje (K1, K3 och K5) med kallt, 20 gradigt, vatten. Uppehållstiden för vattnet i rören bestämdes av elektriska tidur som med daglig spolning klockan 8, 12, 14, 15, 15.30 och 20 gav uppehållstider på 12 timmar, 4 timmar, 2 timmar, 1 timme och 30 minuter. Tiduren stängdes av under helgerna, vilket gav den längsta uppehållstiden 60 timmar.

Då Uppsala har ett mycket hårt vatten leder en pH-höjning till problem med utfällning av kalk. I försöksserie 1 har effekten av en minimal pH-höjning studerats. Om pH-höjningen är liten bör kopparhalterna reduceras utan att problem med kalkutfällning uppkommer. Riktvärdena för pH-justeringen var pH = 7,8 för linje K3 och V4 och pH = 8 för linje K1 och V2. I försöksserie 2 gjordes en större pH-höjning till 9,0 i linje K1 och V2 respektive 8,3 i linje K3 och V4. I försöksserie 3 avsaltades vattnet före pH-justeringen. Därvid studerades effekten av pH-höjning på mjukgjort vatten samt möjligheten att motverka kalkutfällning genom avsaltning.

<sup>1</sup>Vattenvårdsteknik, Kgl. Tekniska Högskolan, 100 44 Stockholm.

<sup>2</sup>Uppsala Gatukontor, Box 475, 751 06 Uppsala.



Figur 1. Schematisk skiss över testanläggningen.

Tabell 1. Förklaring till figur 1.

1. Inkommande ledningsvatten.
2. Utjämningsreservoar.
3. Mekanisk vattennivåställare typ "toalettflottör".
4. Manuell ventil.
5. Huvudpump.
6. Tryckströmbrytare.
7. Backventil.
8. Snabbkopplingar för ev "By-Pass"-slinga, där inkommande ledningsvatten kan förbehandlas.
9. Vattenvolymströmmätare med kontaktutgång.
10. Doseringspump som styrs flödesproportionellt.
11. Behållare med tillsatsmedel för ändring av ledningsvattnets kemi.
12. Hydrofor, fungerar även som blandningskärl för vatten och tillsats.
13. Varmvattenberedare.
14. Provventil för inkommande vatten.
15. Provventil för utgående vatten.
16. Kopparrör som skall undersökas.
17. Magnetventil. Styrs med ett elektriskt programmerbart tidur som avgör tappningsintervallens antal och längd.
18. Flödesregleringsventil.
19. Avlopp.
20. Filter.

# Minimal pH-höjning

## Utvärdering av försöksserie 1

I den första försöksserien gjordes en minimal pH-justering med 7,8 och 8,0 som riktvärden. Försöken avbröts efter 122 dagar, varvid en utvärdering kan göras utifrån värden på pH och kopparhalter som uppmätts, samt genom undersökning av rörytorna. Övriga värden som alkalinitet, kalciumhalt och konduktivitet har ej varierat mellan linjerna samt varit relativt konstanta.

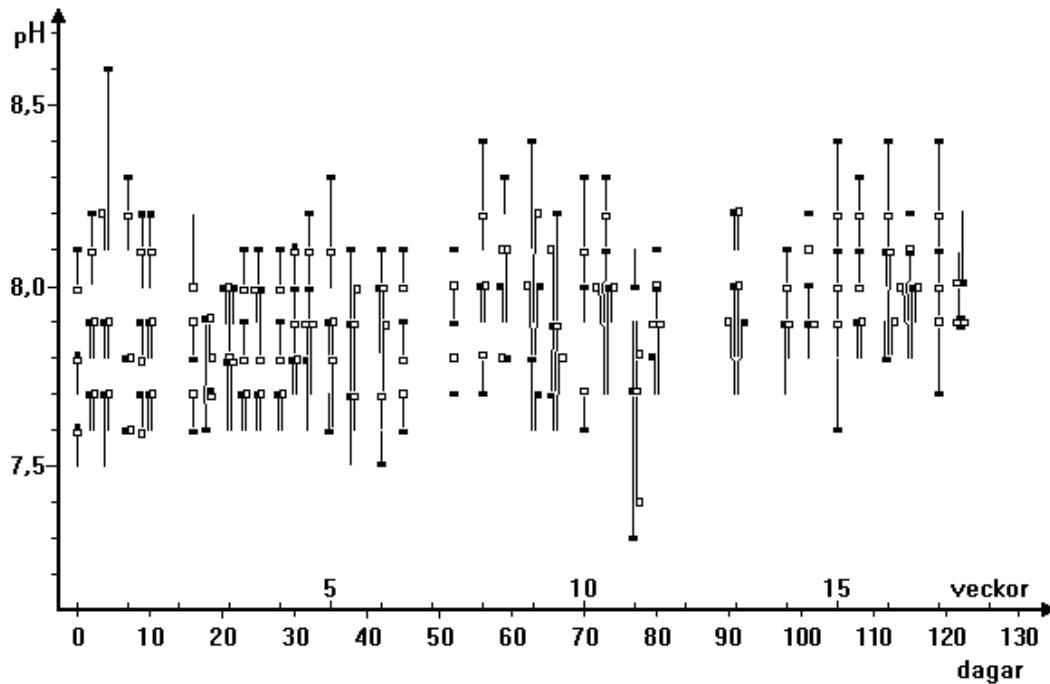
### Kopparhalter

Bilaga 1 visar 12 diagram över kopparhalten mot pH, två för varje uppehållstid, varav ett visar kopparhalten i linjär skala och det andra i logaritmisk skala. Diagrammen visar att kopparhalten sjunker vid ökande pH och att den minskar vid kortare uppehållstid för vattnet i röret, men de högsta kopparhalterna (>6 mg/l) återfinns vid uppehållstiden 12 timmar och är lägre vid längsta uppehållstiden 60 timmar (ca 4 mg/l). Vid uppehållstiderna på 4 - 1 timmar och pH-värden på 8 och däröver, ligger kopparhalterna högre i kall än i varm linje. Skillnaden är minst vid 60 timmar, då rören därvid svalnat och erhållit samma temperatur.

För att avgöra hur kopparhalten förändras under försökstiden finns i bilaga 2 6 diagram, ett för varje uppehållstid, som visar kopparhalt mot försökstid i dagar. På diagrammen för 1, 2 och 4 timmars uppehållstid kan man se en rad fyllda och ofyllda fyrkanter överst, vilken är linjerna K5 och V6 som hade obehandlat vatten. Nedanför går en rad fyllda fyrkanter, vilket är linje K3, d.v.s. kallvatten med den lägre lutdoseringen, och underst de 3 övriga linjerna. Vid uppehållstiden 12 timmar är de högsta kopparhalterna omkring 6 mg/l i början för att sedan sjunka till 4 mg/l. Efter 30 dagar hittar man de högsta kopparhalterna vid uppehållstiden 4 timmar. Vid uppehållstiden 30 minuter finns 7 extremt höga värden vid 15 dagar försökstid, men i övrigt ligger kopparhalterna lägst, d.v.s. under 2 mg/l. Vid uppehållstiderna på 4 timmar och lägre kan man se ett maximum vid 60-70 dagar varefter kopparhalterna sjunker.

### pH-värden

För att utröna pH-värdets stabilitet finns även ett diagram (figur 2) med pH mot försökstiden i dagar. Från fyllda och ofyllda fyrkanter som visar pH i kall- respektive varmvatten vid den längsta uppehållstiden, går en pil till pH-värdet vid 30 minuters uppehållstid. Pilarna pekar överlag nedåt, vilket visar att pH i vattnet ökar med 0,1 pH-enhet när vattnet får stå i röret. Av diagrammen för kopparhalt mot pH framgår att de högsta pH-värdena, vid alla uppehållstider, erhöles med kallt vatten. Att pH är högre i varmvattnet kan vara en effekt av kalkutfällning vid uppvärmningen. Att pH varierar i det obehandlade vattnet, som ligger underst visar att vattenledningsvattnet ej har haft ett stabilt pH-värde. Fram till 50 dagar hade det obehandlade vattnet ett pH-



Figur 2. pH mot försökstiden i veckor och dagar.

värde på 7,6, vilket var det som uppläggningsen av försöket utgick från. Därefter har det succesivt ökat, för att vid försökstidens slut komma upp till 7,9. Ett extremt lågt pH-värde på 7,3 finns dock vid 77 dagar. Där pekar pilarna uppåt, då rören efter den längsta uppehållstiden troligtvis fyllts på med nytt vatten med högre pH till den kortaste. De uppåtgående pilarna vid 18 dagar beror på att vattnet har stått och runnit över natten, vilket har medfört att lutens tagit slut och vatten utan lutdosering kommit in i försökslinjen som skall ha det högsta pH-värdet.

Eftersom pH justeras genom flödesstyrd dosering av lut, ger den ökande pH-nivån på det obehandlade vattnet, som succesivt skett efter 50 dagar, även en pH-höjning på det lutdoserade vattnet. Denna pH-höjning kan även vara en förklaring till att kopparhalten i det obehandlade vattnet vid uppehållstiderna på 4 timmar och kortare sjunker mot slutet av försökstiden. Den största sänkningen av kopparhalten vid lutdosering erhålls vid uppehållstider mellan 1 till 4 timmar, där kopparhalten mer än halveras. Vid längre uppehållstider är skillnaden mindre, varför den minskning av kopparhalten som då sker, i huvudsak sker i det obehandlade vattnet.

pH-höjningen vid längre uppehållstider kan förklaras av att syret i vattnet reduceras, varvid hydroxidjoner bildas. Syrereduktion är en nödvändig katodreaktion för att koppar skall lösas ut, vilket är en anodreaktion. Syrereduktionen, som sannolikt är lika stor för det obehandlade som för det lutdoserade vattnet, avgör den maximala kopparhalten i vattnet. Att man erhåller lägre kopparhalter i det lutdoserade vattnet beror på utfäll-

ningar av kopparoxid. Vid kortare uppehållstider än 4 timmar bestäms kopparhalten av diffusionen av kopparjoner från rörtan, vilket ger att kopparhalten ökar med längre uppehållstider. Då diffusionen ökar med temperaturen borde de högre halterna återfinnas i den varma linjen. Att så inte är fallet kan förklaras av utfällning av ett skikt som försvårar diffusionen eller av att syrehalten är lägre i varmvattnet vilket kan ge mindre korrosion. Att kopparhalten minskar vid längre uppehållstider kan bero på att elektropotentialen sjunker när syret förbrukas, vilket ger en lägre jämviktskoncentration av koppar vid rörtan.

### Luftning

Försökswattnet kommer, på sin väg till försökslinjerna, i kontakt med luft, dels genom en bassäng vid atmosfärstryck, dels genom hydroforer vid 4 atmosfärers tryck, varför inverkan av vattnets luftning på försöksresultaten kan diskuteras. Grundvatten som används som råvatten, har p.g.a. markandningen ofta en låg syrehalt och en hög kolsyrehalt. Avgång av kolsyra när vattnet kommer i kontakt med atmosfären kan därvid leda till en pH-höjning. Denna avgång är proportionell mot skillnaden i kolsyretryck i vattnet och atmosfären. Kolsyretrycket är lägre i bassängen än i hydroforen p.g.a. lägre lufttryck, vilket ger att kolsyreavgången torde vara störst i bassängen. Kolsyreavgången beror förutom på skillnader i kolsyretryck, även på diffusion i vattnet, vilket gör att den är större om luft skulle bubblas genom vattnet, vilket dock inte sker i detta fall. Storleken av kolsyreavgången och vilken pH-höjning som den ger, behöver dock utredas.

Förutom kolsyreavgång sker även syreinlösning när vattnet luftas. Syreinlösningen är dock större i hydroforerna än i bassängen, då syretrycket där är 4 gånger högre p.g.a. det högre lufttrycket. För att motverka tryckstötter monterades en fjärde hydrofor på inkommande ledning efter huvudpumpen. Då luften enbart förbrukas i denna hydrofor, som vattnet passerar först, kan slutsatsen dras att vattnet är mättat med luft till 4 atmosfärers tryck när det kommer till de andra hydroforerna och därefter går vidare till försökslinjerna. Syrehalten i vattnet i försökslinjerna motsvarar därmed ett syrepartialtryck på 0,8 atmosfärer. Kvävehalten motsvarar likaledes ett tryck på 3,2 atmosfärer, vilket ger summa 4.

### Examination av rörytor

Bitar av kopparrören i de 6 linjerna togs ut och sågades upp för examination. Därvid observerades:

K1 Gråprickig utfällning med gråa fläckar i rörets nedre halva. Den övre halvan blank med färgskiftningar från mörkröd till gulröd.

V2 Blank röryta. Den nedre halvan med en mörkröd något blåaktig ton och den övre ljusare med röda prickar.

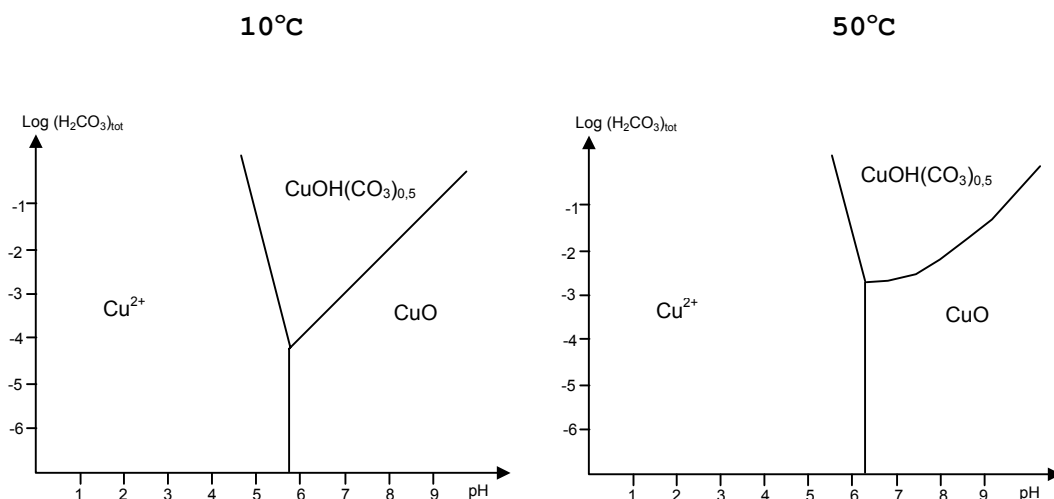
K3 Begynnade grön utfällning i nedre fjärdedelen av vänster sida, som ligger mot rörslingans centrum. Övre vänster sida blankare än höger sida, båda med prickig ljusgrön utfällning.

V4 Blank röryta, något mörkt rödblåfärgad med stråk av ljusgröna fläckar på övre fjärdedelen av rörytan på högra sidan, som ligger mot rörslingans centrum.

K5 Nästan heltäckande mörkgrön utfällning med ljusgröna fläckar i ett stråk snett ner till höger.

V6 Begynnande grön utfällning på rörytans vänstra halva med ett grönt stråk mot botten. I den högra halvan kan ljusare fläckar urskiljas.

Med tanke på den höga alkaliniteten (260 mg/l) är den gröna utfällningen med största sannolikhet kopparhydroxidkarbonat, malachite. Utfällningen av denna korrosionsprodukt minskar med ökande temperatur. Två diagram (figur 3) av Einar Mattsson(1) visar stabiliteten av malachite vid temperaturerna 10 och 50 grader celsius. Av diagrammen ses att en temperaturhöjning till 50 grader höjer den nödvändiga halten av vätekarbonat som krävs för utfällning av malachite. Med 0,005 mol/liter ligger koncentrationen på gränsen mellan utfällning av malachite och kuprite. Malachite har ett större stabilitetsområde i diagrammet för 10 grader, varför malachite huvudsakligen har fällts ut i de kalla linjerna. Vid högre pH-värden blir kupriten stabil, varför malachiten huvudsakligen bildats i K5. Gränsen för utfällning av malachite ligger strax under pH 8. Av diagrammen kan vi se att vi borde ha kopparoxid, cuprite, i varmvattenrören och vid höga pH. Utfällning av cuprite sker dock i form av en tunn oxidhinna på kopparytan, vilken förklarar den mörkblåröda färgen på kopparytan i frånvaro av den grönfärgade malachiten. Huruvida utfällningen av kopparoxid är större vid de högre pH-värdena kan dock inte fastställas.



Figur 3. Stabilitetsområde för  $\text{CuOH}(\text{CO}_3)_{0,5}$  i luftat vatten som en funktion av  $(\text{H}_2\text{CO}_3)_{\text{tot}}$  och pH vid 10°C och 50°C (1).

De ljusare utfällningarna har ett lägre kopparinnehåll och är troligtvis kalk, vilket huvudsakligen återfinnes i K5 och V6, vilka har de lägsta pH-nivåerna. Kalken i vattnet med de högre lutdoseringen har huvudsakligen fällts ut vid doseringen, vilket kunde konstaterats genom besiktning av slangarna vid doseringsmunstyckena, varför det blir en mindre tendens till utfällning av kalk i rören. Då utfällningen av malachite konkurrerar om karbonatjonerna med kalkutfällningen, kan malachitutfällningen medföra en reducerad kalkutfällning. Den lägre kopparhalten vid högre pH-värden visar att kopparutlösningen minskat då korrosionsprodukternas löslighet minskat. pH-nivåerna 7,6 och 8 ligger dock klart inom stabilitetsområdena för diagrammen, varför kopparhalterna borde vara lägre.

### Analys av korrosionsprodukter

Analys av utfällda korrosionsprodukter med svepelektronmikroskop och energidispersiv utrustning (bilaga 3), visar att den gröna utfällningen innehåller kol, syre och koppar vilket bekräftar att det är malachite. Den röda korrosionsbeläggningen innehåller koppar och syre, vilket är kopparoxid, cuprite.

Utöver dessa korrosionsprodukter har sekundära utfällningar hittats. På cupriten finns klusterliknande partiklar av kol, syre och kalcium vilket är kalk. På malachiten har sfäriska partiklar av kol, syre, koppar, kisel, svavel och kalcium hittats. Detta tycks vara någon sorts intermediär fas i systemet kalk-malachite. I bilagan finns bilder av utfällningarna tagna med backscatterelektroner, där de partier som är ljusa innehåller tyngre element än de mörka partierna. Det tyngsta elementet som finns i korrosionsprodukterna är koppar. De klusterliknande partiklarna på den röda korrosionsbeläggningen är betydligt mörkare än bakgrunden då de är kalk utfällda på kopparoxid. De sfäriska partiklarna på den gröna korrosionsbeläggningen innehåller koppar vilket medför att de är ungefär lika ljusa som malachiten.



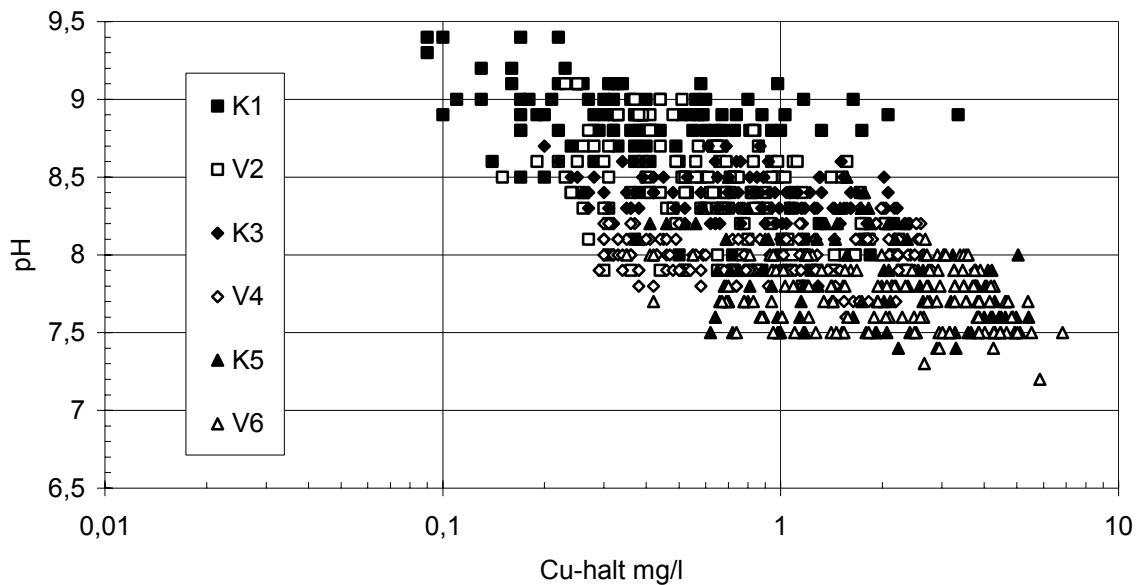
# Stor pH-höjning

## Utvärdering av försöksserie 2

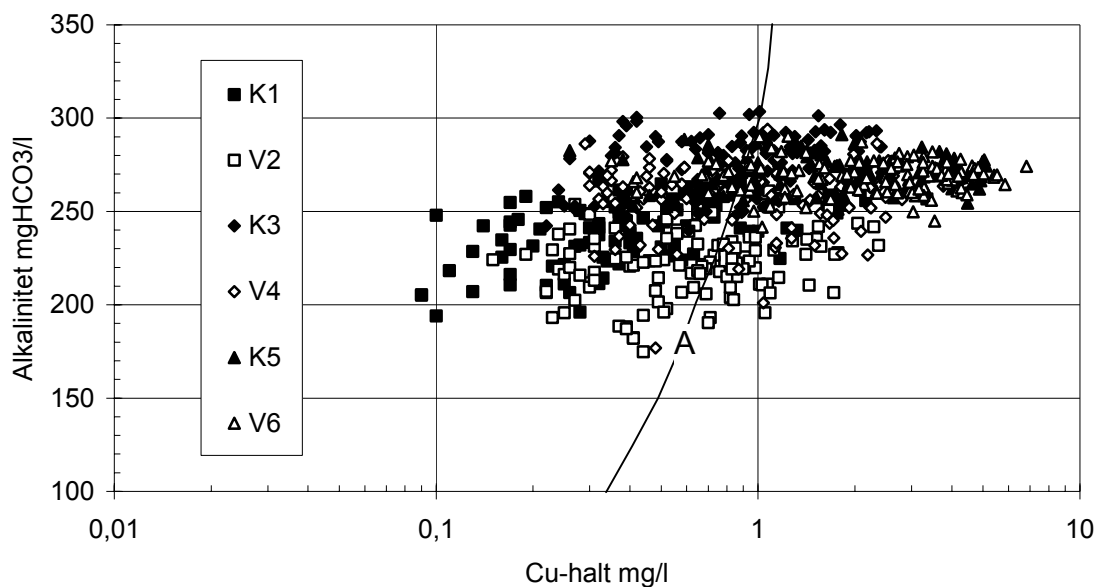
I denna försöksserie gjordes en större pH-höjning i kombination med filtrering av utfällt kalk. Riktvärden för pH-höjningen var 9,0 i linje K1 och V2 respektive 8,3 i linje K3 och V4. Liksom tidigare användes ej pH-justerat vatten till linje V4 och K5. Försöken avbröts efter 101 dagar, varvid en utvärdering kan göras utifrån de värden på pH och kopparhalter som uppmätts.

### Kopparhalter

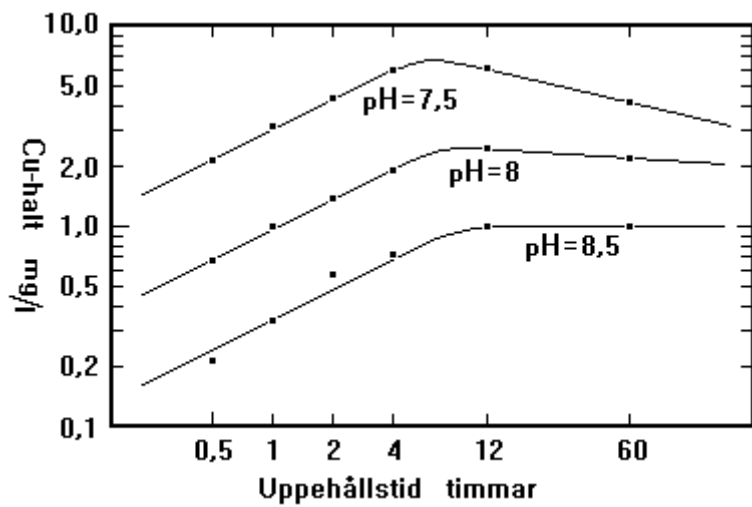
Figur 4 visar ett diagram med kopparhalt mot pH och figur 5 ett diagram med kopparhalt mot alkalinitet. Dessa visar att kopparhalten minskar med ökande pH. Sambandet mellan kopparhalt och alkalinitet enligt detta diagram är dock ett resultat av att alkaliniteten p.g.a. kalkutfällning sjunker med ökande pH. Bilaga 4 visar 12 diagram över kopparhalten mot pH, två för varje uppehållstid, varav ett visar kopparhalten i linjär skala och det andra i logaritmisk skala. Av dessa framgår att kopparhalten sjunker med ökande pH och minskar vid kortare uppehållstid. De högsta kopparhalterna (>5 mg/l) återfinns dock vid 4 och 12 timmar, och vid den längsta uppehållstiden på 60 timmar ligger de högsta värdet strax över 4 mg/l. Vid 0,5 timmars uppehållstid ligger kopparhalterna under 2 mg/l. I diagrammen approximeras lösligheten för koppar mot pH med inlagda linjer. Figur 6 visar



Figur 4. Kopparhalt mot pH.



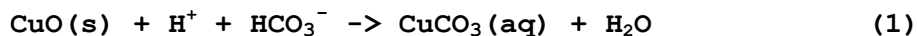
Figur 5. Kopparhalt mot alkalinitet. Linje A visar sambandet mellan kopparhalt och alkalinitet enligt ekvation 2.



Figur 6. Lösligheten för koppar mot uppehållstiden i timmar vid pH = 7,5, 8 och 8,5.

ett diagram med lösligheten för koppar mot uppehållstiden, utifrån skärningen mellan de inlagda linjerna vid pH 7,5, 8 och 8,5. Den maximala utlösningen erhålles vid 12 timmars uppehållstid. Vid lägre pH-nivåer sjunker kopparhalten om uppehållstiden ökar från 12 till 60 timmar.

Mellan pH 7 och 9 kontrolleras lösligheten av koppar av upplösningen av kopparoxid:



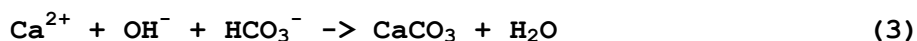
Utifrån denna reaktion och en löslighetskonstant för kopparoxid på  $10^{7,65}$  kan en formel för beräkning av kopparkoncentrationen härledas:

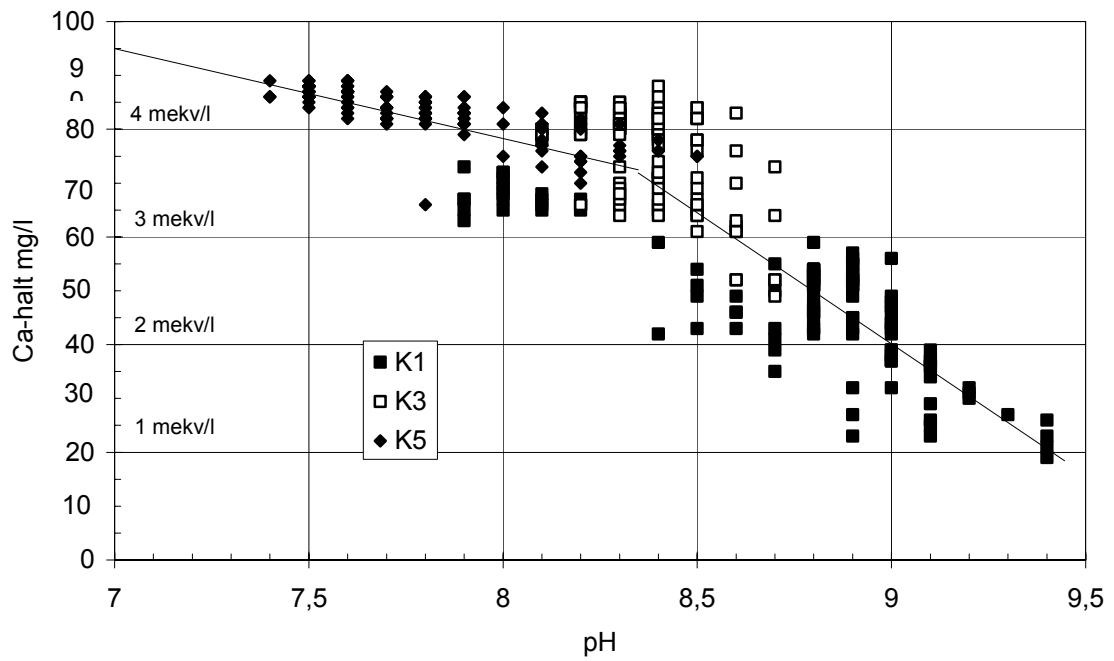
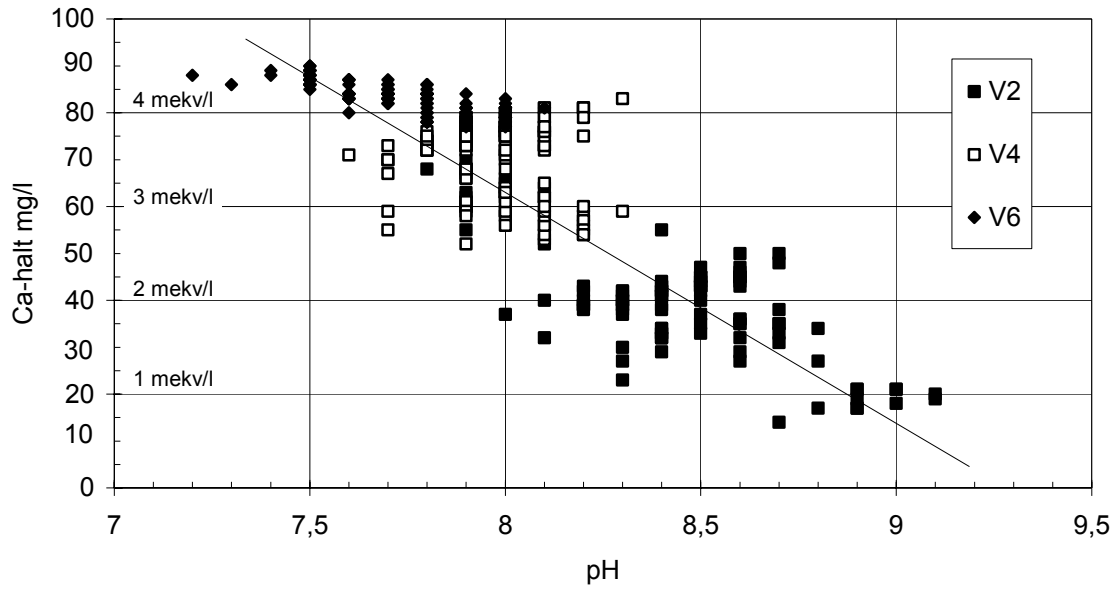
$$\text{mg Cu/l} = 1,3 * 10^{4-\text{pH}} * \text{mg HCO}_3^-/\text{l} \quad (2)$$

För en vätekarbonathalt på 250 mg/liter och pH 7,5, ger formeln en kopparkoncentration på 0,1 mg/liter, vilket är lägre än det tekniska och estetiska gränsvärde som fastställts av livsmedelsverket. De erhållna kopparkoncentrationerna är dock mycket större. Löslighetskonstanten för kopparoxid varierar emellertid med åldern och för färsk kopparoxid kan den vara  $10^{8,3}$ , vilket ger en 5 gånger högre koncentration. Koncentrationerna är dock enligt diagram 4 ca 30 gånger högre, vilket skulle ge en konstant på  $10^{9,1}$ . Linje A i figur 5 visar beroendet mellan kopparhalt och alkalinitet om kopparhalten enbart skulle bero på alkaliniteten. Variationen av alkaliniteten är i försöken för liten för att ge utslag i kopparhalt, varför kopparhalten i huvudsak styrs av pH.

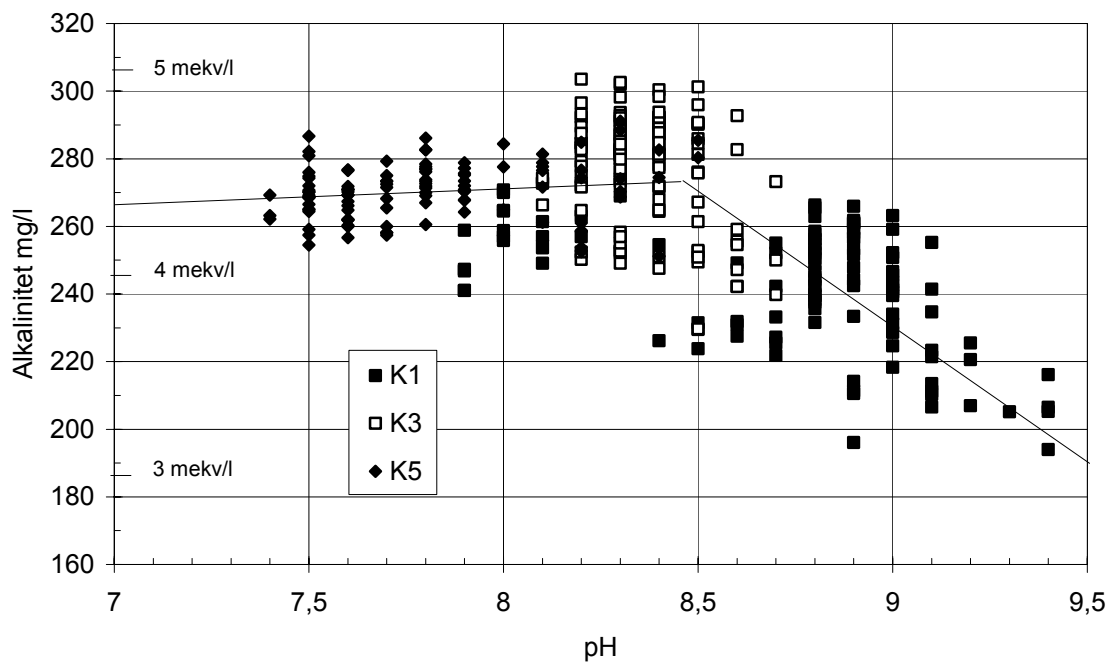
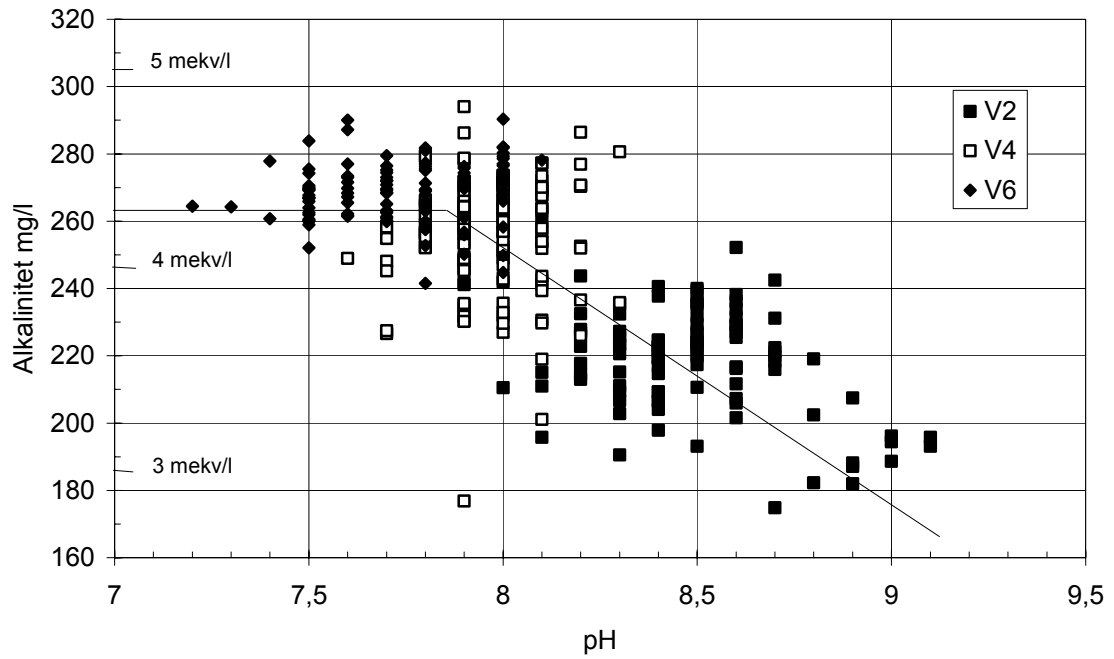
### Kalkutfällning

pH-värdet på det obehandlade vattnet har under försökets gång varierat mellan 7,5 och 7,9. I det lutdoserade vattnet har pH-värdet varierat ännu mer då doseringsmunstyckena för lut satts igen av kalkutfällningar och fått rensas med periodiska mellanrum. I det lutdoserade vattnet har pH värdena legat högre i linjerna med kallt vatten än med varmt. Högsta pH-värdet var 9,4 i kallvatten och 9,1 i varmvatten. Skillnaden var mindre vid de längsta uppehållstiderna då det maximala pH-värdet i kallvattnet var lägre vid långa uppehållstider än vid korta. Denna effekt torde främst vara förorsakad av kalkutfällning. Figur 7 visar 2 diagram över kalciumhaltens beroende av pH för både de varma och kalla linjerna och figur 8 visar 2 diagram över alkalinitetens (vätekarbonathaltens) beroende av pH. Kalciumhalten och alkaliniteten är för de kalla linjerna konstant upp till pH 8,5 varefter kalciumhalten och alkaliniteten sjunker. I de varma linjerna börjar kalciumhalten och alkaliniteten att sjunka när pH är högre än 8. Diagrammen är förutom i mg/l även graderade i mekv/l, vilket erhålles om koncentrationen divideras med molvikten och jonens laddningstal. Elektroneutralitetsvillkoret medför att summan för de negativa och för de positiva jonerna måste uppnå samma värde i mekv/l. Kalkutfällningen vid högre pH-värden medför att kalciumhalten sjunker med ca 2 mekv/l medan vätekarbonathalten sjunker med ca 1 mekv/l. Utfällningen motsvaras av reaktionen:





Figur 7. Kalciumhalt mot pH, övre diagrammet för varmt och det undre för kallt vatten.



Figur 8. Alkalinitet ( $\text{HCO}_3$ ) mot pH, övre diagrammet för varmt och det undre för kallt vatten.

Att pH, vid en pH-nivå högre än 8,5, sjunker i kallvattenrören när vattnet får stå i rören längre tider, kan förklaras av att kalk fälls ut i rören vid längre uppehållstider. I varmvattnet fälldes kalken ut vid uppvärmningen, varvid vattnet har en lägre kalkhalt när det går in i rören. I varmvattenrören sjunker temperaturen vid längre uppehållstider, vilket motverkar kalkutfällning.

Både kalciumhalten och alkaliniteten ligger vid de lägre pH-värdena strax över 4 mekv/l. I detta område kan man vid sjunkande pH skönja en svag ökning av kalciumhalten och en sänkning av alkaliniteten. pH variationen inom detta område torde främst orsakas av pH-variationer i det inkommande obehandlade vattnet, som varierade mellan 7,5 och 7,9. Råvattnet i Uppsala utgörs dels av grundvatten, dels av infiltrerat ytvatten och under olika perioder kan andelen vatten med olika ursprung variera. Ett försurat ytvatten ger vid infiltration starksyravittring, vilket ger ett vatten med lägre pH, högre kalciumhalt och en lägre alkalinitet.

Vid analysen av det pulver som fällts ut vid lutdoseringen, som redovisas i bilaga 5, hittades enbart kalcium och syre. Att pulvret skulle vara kalciumoxid eller hydroxid är dock inte troligt, då en dylik utfällning ej skulle ge de förändringar av alkalinitet och kalciumhalt som uppkommit.

#### Examination av rörytor

Bitar av kopparrören i de 6 linjerna togs ut och sågades upp för undersökning. Därvid observerades:

K1: Blank röryta med gröna fläckar

V2: Matt mörkröd röryta

K3: Blank röryta. Stråk med gröna utfällningar på nedre vänstra sidan.

V4: Matt mörkröd röryta

K5: Ren kopparyta något flammig

V6: Ren flammig kopparyta

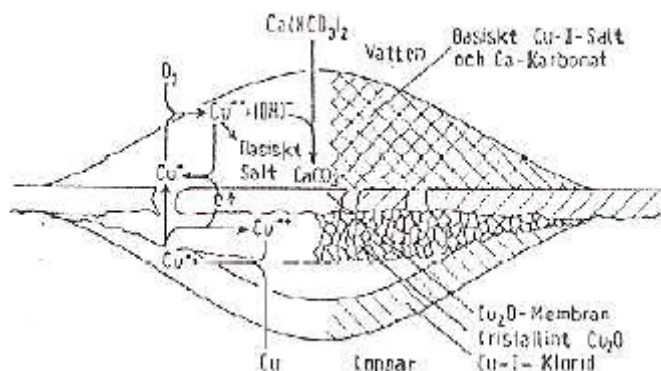
Den matta mörkröda ytan i V2 och V6 är troligtvis kopparoxid. I K5 och V6, som har haft obehandlat vatten, har mycket mindre gröna utfällningar återfunnits än i rören från försöksserie 1 med minimal pH-höjning. Skillnaden kan förklaras med att försöksserie 1 avbröts när pH-nivån i det obehandlade vattnet låg på 7,9. I försöksserie 2 låg pH-nivån på 7,5 när försöken avbröts. Lösligheten för kopparhydroxidkarbonat, malachite, ökar med sjunkande pH, varför den malachite som fällts ut vid pH 7,9, löser upp sig när pH-nivån sjunker till 7,5. Flammigheten på kopparytan tyder på att det under vissa perioder funnits utfällningar på den.

## Analys av korrosionsprodukter

Bilaga 5 visar resultaten av utförda analyser av provbitar. Prov nr 1 är från linje K1, nr 2 är från linje V2 och nr 3 är från linje K5. Prov 1 och 2 valdes för att kontrollera vilka korrosionsprodukter som erhålles vid de höga pH-nivåer som valdes i försökslinjerna K1 och V2. Då referenslinjen K5 ej uppvisade samma gröna beläggning som vid tidigare försök utan var enbart flammig, valdes prov 3 för att kontrollera vilka korrosionsprodukter som bildats.

Prov 1: Analysen visar att de gröna fläckarna i linje K1 innehåller O, C, Ca och Cu, vilket är en förening av kopparkalciumkarbonat. Om fläckarna hade innehållit svavel istället för kol hade risken för gropfrätning varit uppenbar. Vid gropfrätning typ II och III uppträder basiskt kopparsulfat som fläckvisa beläggningar som växer på djupet och resulterar i genomfrätning. Basiskt kopparkarbonat däremot breder ut sig över kopparytan och bildar en täckande beläggning. Dessa gröna fläckar består av karbonat och är tunnare och mer utbredda än de krutor som uppträder vid gropfrätning. Det är därmed ingen begynnande gropfrätning.

Prov 2: Analysen bekräftar att ytan i linje V2 är täckt av kopparoxid. Dock har ovala partier upptäckts där oxidskiktet är förstört, vilka består av Cu, O och Cl. Denna sammansättning har vissa likheter med förhållanden vid gropfrätning på koppar, som bl.a. har beskrivits av Lucey (2). Figur 9 visar en skiss över frätgropens uppbyggnad. På frätgropens botten ligger ett skikt av kopparklorid, vilket är täckt av kristallin kopparoxid. Ovanpå frätgropen ligger en porös krusta av basiskt kopparsalt. Frätgroparna på prov 2 saknar dock en krusta av basiskt kopparsalt.



Figur 9. Skiss över frätgrop med korrosionsprodukter vid gropfrätning på koppar av typ I (2).

Fischer och Füssinger (3) har dock studerat gropfrätning vid så låga sulfat och karbonathalter att basiska kopparsalter ej bildades. De fann att på den intakta kopparytan är kopparoxiden amorf med ett underliggande skikt av kopparklorid närmast kopparytan. I frätgroparna var kopparoxiden kristallin med ett underliggande skikt av kopparklorid. Denna finns under kopparoxiden både i frätgroparna och på den intakta ytan, men skiktet är tjockare i frätgroparna. Dessa bildas där ytan är täckt av kristallin kopparoxid, vilken inte är lika skyddande som den amorfa. Gropfrätningen kan alltså initieras av en kristallisering av kopparoxiden, vilket kan uppkomma då kopparoxidskiktet blivit för tjockt. Trots en försökstid på 101 dagar har de frätgropar som observerats i prov 2 en diameter på enbart 30 mikrometer, och är därmed mycket små. Tillväxthastigheten på frätgroparna torde bestämmas av den genom katodreaktionen tillgängliga korrosionsströmmen. Då denna fördelas på många frätgropar kan tillväxthastigheten för varje frätgrop bli låg. Om tillväxthastigheten förblir liten bör de inte ge upphov till gropfrätning i rören.

Prov 3: Analyserna visar på förekomsten av basiskt kopparkarbonat i linje K5, dock inte i så stora mängder att ytan blivit grönfärgad. Kopparkarbonatet förekommer fläckvis i prov 1, medan den förekommer som ett tunnt skikt över hela kopparytan i prov 3. Detta kan förklaras av att kopparkarbonatet i prov 3 är resterna av en tjockare heltäckande film som lösts upp när pH-nivån sjunkit från 7,9 till 7,5.



# Avsaltning och pH-höjning

## Utvärdering av försöksserie 3

I den tredje försöksserien avsaltades vattnet med anjon och katjonbytare, som var kopplade på inkommande ledning till utjämningsbassängen. Syftet med avsaltningen var att förhindra kalkutfällning i samband med pH-höjningen och för att se effekterna av pH-höjning på mjukgjort vatten. I övrigt var försöksupställningen likadan som i tidigare försök. pH-värdet höjdes med lutdosering i linje K1, V2, K3 och V4 till samma riktvärden som i försöksserie två, d.v.s. 9,0 i linje K1 och V2 respektive 8,3 i linje K3 och V4. Försöken utfördes i två etapper en på 28 dagar och en på 16 dagar, varfter rören togs ut för examination. Förutom analyser av det utgående vattnet togs även analyser av jonbytt vatten och inkommande vatten.

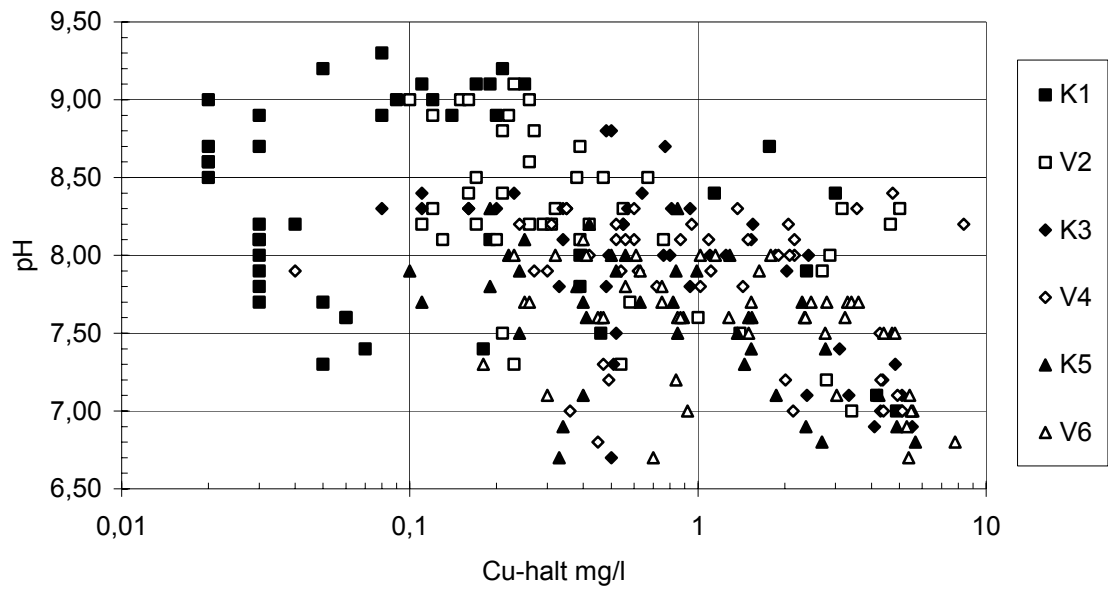
### Effekt av jonbytet

En tredjedel av vattnet leddes förbi jonbyttarna, varvid jonbytet medförde en sänkning av jonhalterna med en tredjedel. Alkaliniteten minskade från ca 270 till 180 mg  $\text{HCO}_3$ /l d.v.s. med en tredjedel. Även det övriga joninnehållet minskade med 66% -74%. pH-nivån i det jonbytta vattnet bestäms av balansen mellan anjon- och katjonbyttaren. Om katjonbyttaren är något effektivare än anjonbyttaren blir pH-nivån lägre efter jonbyte, vilket kan förklara att pH-nivåerna i jonbytt vatten, vid avslutningen av försöken, hade sjunkit till 7,0 - 6,7, medan pH före jonbyte kontinuerligt låg på 7,4. En skillnad på mindre än 0,1% i anjon- och katjonbyttarnas effektivitet medför att pH-nivån i det jonbytta vattnet kan variera mellan 6 och 8. Alkaliniteten buffrar dock när pH-värdet sjunker till 6,4.

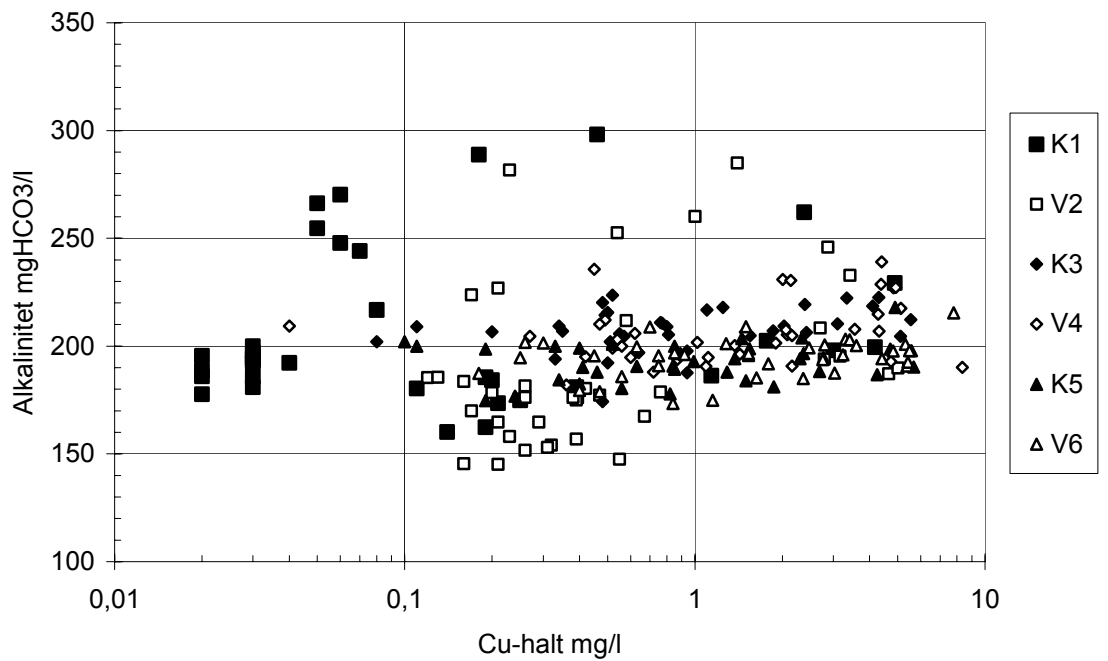
Om jonbyte skall användas vid vattenbehandling av dricksvatten behöver problemen med instabilitet i pH-värdet orsakad av jonbytet bemästras. pH bör inte tillåtas att sjunka under riktvärdena för försöket. Vid dessa försök användes flödesstyrd lutdosering, vilket förutsätter ett stabilt pH-värde i inkommande vatten. Lutdoseringen bör istället styras med pH-elektrod för att svängningar i det jonbytta vattnets pH-värde ej skall påverka pH-värdet i det utgående vattnet.

### Kopparhalter

Figur 10 visar ett diagram med kopparhalt mot pH och figur 11 ett diagram med kopparhalt mot alkalinitet. Bilaga 6 innehåller 12 diagram över kopparhalten mot pH, två för varje uppehållstid, varav ett visar kopparhalten i linjär skala och det andra i logaritmisk skala. Av dessa framgår att kopparhalten sjunker med ökande pH och minskar vid kortare uppehållstid. De högsta kopparhalterna (>5 mg/l) återfinns dock vid 4 och 12 timmar och 60 timmar. Vid 60 minuters uppehållstid ligger de flesta kopparhalterna under 1 mg/l.



Figur 10. Kopparhalt mot pH

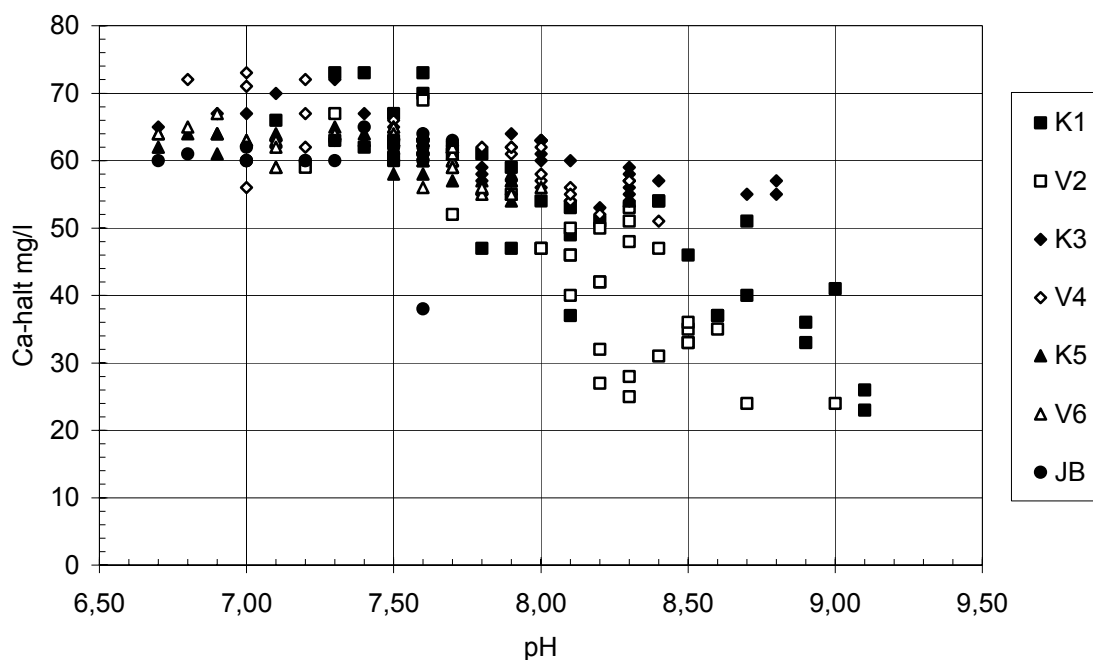


Figur 11. Kopparhalt mot alkalinitet.

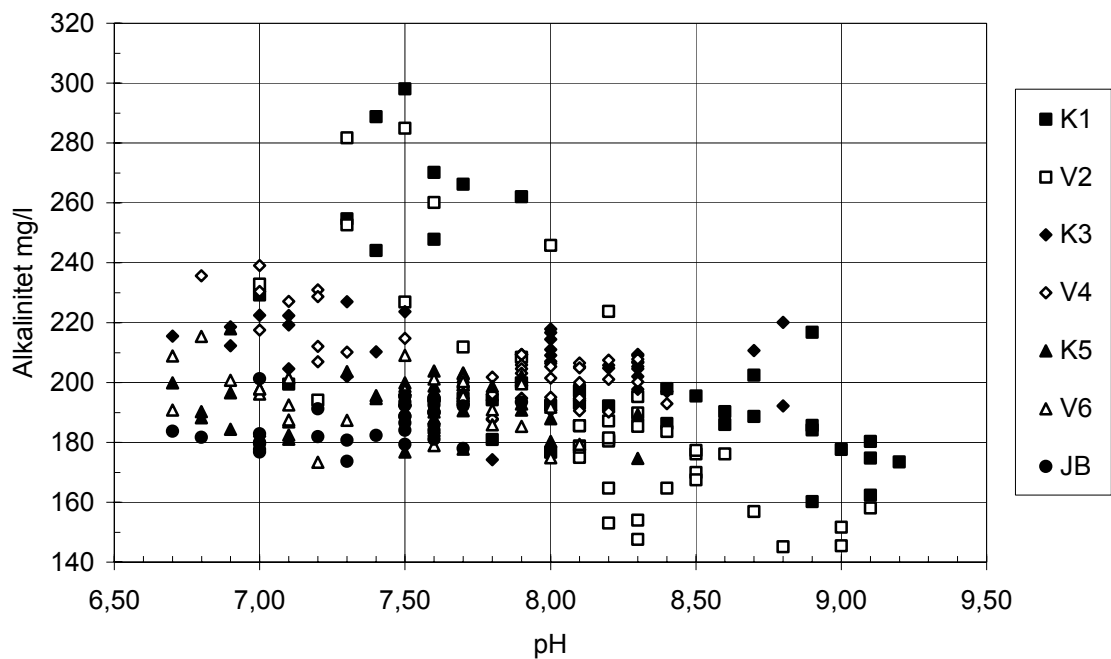
Resultaten från försöksserie 3 visar en större spridning än från försöksserier 2 utan jonbytt vatten. En jämförelse mellan diagrammen i figur 10 och 11 och diagrammen i figur 4 och 5 visar att i försöksserie 3 ligger de högsta kopparhalterna på samma värden som i försöksserie 2, men det finns fler med lägre kopparhalter, varför spridningen i resultat är större. Ett instabilt vatten medför en större spridning av vattenanalyserna. Därmed blir medelkopparhalten lägre vid användning av jonbytt vatten.

### Kalkjämnvikten

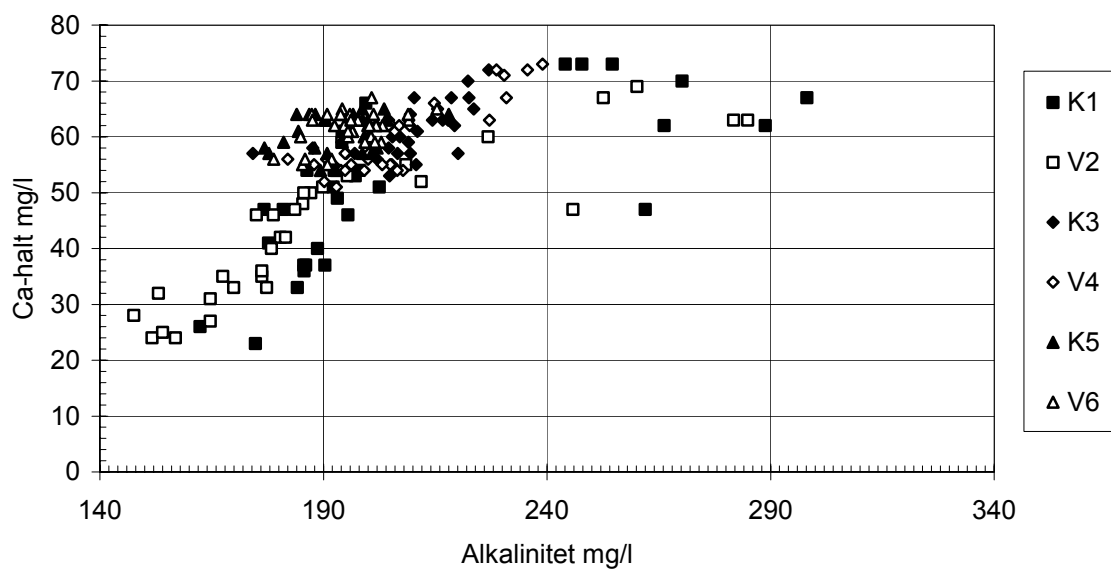
Diagrammen i figur 12, 13 och 14 illustrerar jämnvikten mellan kalcium och alkalinitet i systemet. Av figur 12, kalciumhalt mot pH, framgår att kalciumhalten för det jonbytta vattnet ligger strax över 60 mg/l. När pH-nivån stiger till över ca 8,2 sjunker kalciumhalten, vilket tyder på utfällning av kalk. Avsaltning med en tredjedel av joninnehållet är därför inte tillräcklig för att förhindra kalkutfällning när pH-värdet blir högre än ca 8,2. Figur 14, alkalinitet mot kalciumhalt, visar på ett samband mellan alkalinitet och kalciumhalt upp till 220 mg HCO<sub>3</sub>/l, vilket tyder på kalkutfällning när kalciumhalten sjunker. Figur 13, alkalinitet mot pH, visar att alkaliniteten, speciellt i linje K1 och V2, vid låga pH-värden ökar utöver alkaliniteten i det avsaltade vattnet. Figur 14, alkalinitet mot kalciumhalt, visar dock att alkaliniteten ökar utan att kalciumhalten ökar. Vad som orsakar denna ökning i alkalinitet är därför oklart. Då pH inte bör tillåtas att sjunka under driftvärdet behöver orsaken till denna alkalinitetshöjning sannolikt ej utredas.



Figur 12. Kalciumhalt mot pH



Figur 13. Alkalinitet mot pH.



Figur 14. Alkalinitet mot kalciumhalt.

## Examination av rörytor

Bitar av kopparrören i de 6 linjerna togs ut och sågades upp för undersökning. Därvid observerades:

K1: Blank röryta något flammig

V2: Matt mörkröd röryta

K3: Blank röryta med mörkare stråk

V4: Matt ljusröd röryta med enstaka punktvis gröna fläckar

K5: Ren kopparyta något flammig med punktvis gröna fläckar

V6: Ren kopparyta nedtill, flammig på ovansidan, några gröna fläckar i gränsen mellan flammig och ren yta

De punktvis gröna fläckarna i V4 och K5 var distinkta och omgavs av ringar av mörkare kopparoxid. Fläckarna i V4 var färre men något större än fläckarna i K5. Den matta mörkröda är troligtvis kopparoxid. I K5 och V6, som har haft obehandlat vatten, har mycket mindre gröna utfällningar återfunnits än i motsvarande rör från försökserie ett med minimal pH-höjning. Skillnaden kan förklaras med att alkaliniteten var högre samt att försöksserie ett avbröts när pH-nivån i det obehandlade vattnet låg på 7,9. I försöksserie två avbröts försöken när pH-nivån låg på 7,5. Denna försöksserie avbröts när pH-nivån i samtliga linjer sjunkit till 7,0. Vid avslutningen av etapp ett låg pH-nivån för jonbytt vatten och för linjerna K3, V4, K5 och V6 på 6,7. Lösligheten för kopparhydroxidkarbonat, malachite, ökar med sjunkande pH, varför den malachite som fällts ut vid pH 7,9, löser upp sig när pH-nivån sjunker till 7,0. Flammigheten på kopparytan tyder på att det under vissa perioder funnits utfällningar på den.

Att de gröna fläckarna i V4 och K5 var distinkta och omgavs av en mörkare ring visar på tendens till gropfrätning. Vätekarbonathalten är dock för hög för att gropfrätning skall inträda. Gropfrätning uppträder då vätekarbonathalten understiger 70 mg/l (1). Gropfrätning typ II, som uppträder i varmvattenrör vid lågt pH, kan dock uppträda då vätekarbonathalten understiger 100 mg/l (1). Jonbytet medförde en sänkt vätekarbonathalt, men den ligger ändå över dessa nivåer. Den låga pH-nivån vid försökets avbrytande, pH=7,0, tillsammans med den lägre vätekarbonathalten kan förklara tendensen till gropfrätning.

## Slutsatser

### Försöksserie 1 - Minimal pH-höjning

Den gjorda pH-höjningen har givit lägre kopparhalter genom att svårlösliga korrosionsprodukter bildats, malachite i kallvattenrören och kuprite i varmvattenrören.

De uppnådda reduktionerna av kopparhalter bedöms vara för små och kalkutfällningar har uppkommit trots den ringa pH-höjningen.

### Försöksserie 2 - Stor pH-höjning

En ökning av pH-nivån till 9 gav en minskad utlösning av koppar. Detta är ett resultat av ett högre pH och en sänkt alkalinitet. Kalciumhalten reducerades till en fjärdedel, medan alkaliniteten halverades. En större sänkning av alkaliniteten hade gett en ytterligare minskad kopparhalt.

Undersökning av korrosionsprodukterna visar på tecken till gropfrätning i form av fläckvis grön beläggning i kallvattenrören och punkter med kopparoxid och kopparklorid i varmvattenrören. Det är dock troligt att tecknen ej övergår till gropfrätning. Om alkaliniteten hade minskat ytterligare hade dock risken för gropfrätning ökat.

### Försöksserie 3 - Avsaltning och pH-höjning

Användning av jonbytt vatten medförde att variationen i kopparhalter blev större. De högsta värdena låg på samma nivåer som tidigare men fler analyser med lägre värden erhöles, varvid medelkopparhalten blev lägre.

Avsaltning med en tredjedel av joninnehållet är inte tillräcklig för att förhindra kalkutfällning om pH-värdet är högre än ca 8,2.

Problem med instabilitet i pH-värdet orsakad av jonbytet behöver beaktas, varför lutdoseringen bör styras med pH-elektrod.

## Referenser

1. Mattsson, E.,  
Counteraction of pitting in copper water pipes by bicarbonate dosing, *Werkstoffe und Korrosion*, 39, (1988) sid 499 - 503.
2. Lucey, V.F.  
- *British Corrosion Journal*, vol 2, 1967, sid 175 - 185.  
- *British Corrosion Journal*, vol 7, 1970, sid 36 - 41.  
- *Werkstoffe und Korrosion*, vol 26 1975, sid 185 - 191.
3. Fischer, W.-R. och Füssinger, B.  
12th Scandinavian Corrosion Congress & Eurocorr 92,  
Helsingfors 1992, Vol I, sid 769 - 778.