

Stockholm 15 februari 1991

KUPPROSOLVENS I HÅRDA VATTEN.

Erik Levlin

Vattenvårdsteknik, Kgl. Tekniska Högskolan, Stockholm

TRITA-VAT 4911

1. Problem med kopparhaltigt vatten

Utlösning av koppar från kopparrör ger upphov till olika problem. De problem som höga kopparhalter kan ge upphov till är dels direkta hälsoeffekter på konsumenterna som t.ex. spädbarnsdiaré, dels att tvättställ kan få gröna beläggningar och blont hår kan bli grönfärgat. Ett problem som uppmärksammats i samband med kopparutlösning i hårda vatten i Uppsala är förekomsten av höga kopparhalter i avloppsslammet. Även om kopparhalterna i vattnet ej är tillräckligt höga för att ge dylika direkta effekter hos konsumenterna kan en ökad kopparhalt i avloppsvattnet, ge upphov till att kopparhalten i slammet från avloppsreningsverket är för högt. För att erhålla en minskad kopparhalt i avloppsslammet är det angeläget att minska utlösningen av koppar till vattenledningsvattnet. För att erhålla direkta problem hos konsumenterna krävs högre kopparhalter, vilket är vanligare i försurningsdrabbade områden med sura och mycket mjuka vatten.

2. Korrosion på kopparrör

Utlösning av koppar från kopparrör till vattenledningsvatten orsakas av korrosion av kopparrören, men kopparutlösningen motsvarar dock inte alltid av korrosionens omfattning. Sammanställningar av korrosion på kopparrör har gjorts bl.a. av Einar Mattsson (1990, 1982 och 1972). Två former av korrosionsproblem på kopparrör kan urskiljas:

- Korrosion som leder till genomfrätning av rören med vattenutläckage och vattenskada som följd.
- Korrosion som leder till utlösning av koppar till vattenledningsvattnet.

Dessa korrosionsproblem uppträder under något olika betingelser, och kräver olika lösningar. Genomfrätning är ett noga studerat korrosionsfenomen som behandlas av större delen av referenserna i litteraturförteckningen. Den beror dels på korrosionens omfattning men framför allt på hur den är fördelad över rörytan. Om korrosionen koncentreras till en mindre del av ytan, uppstår gropfrätning, och en snabb genomfrätning kan ske trots en ringa total korrosionshastighet. Korrosionstyper som därvid kan nämnas är:

- Gropfrätning.

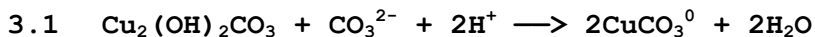
Gropfrätning indelas i 3 typer, men med ett högt pH och ett vätekarbonat-sulfatförhållande större än 1 motverkas gropfrätning.

- Erosionskorrosion.

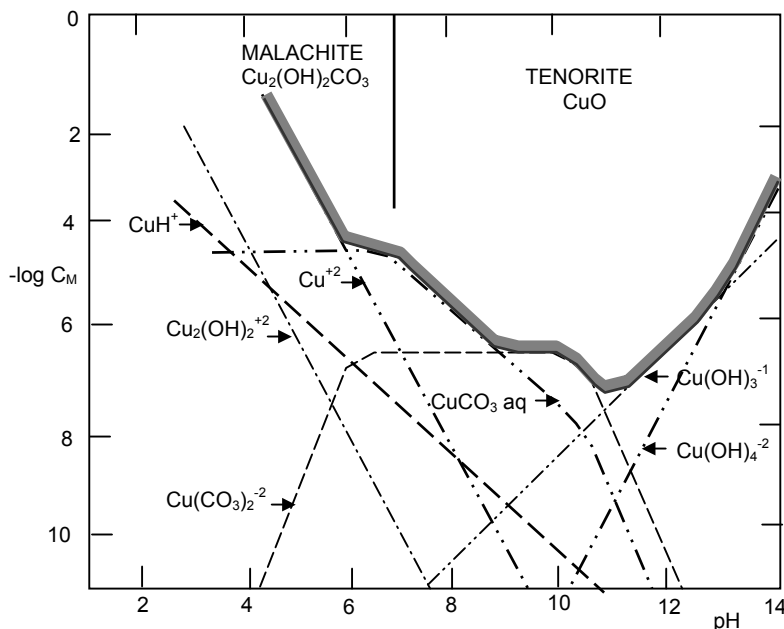
Erosionskorrosion orsakas av för hög strömningshastighet hos vattenledningsvattnet och gynnas av ett lågt pH.

3 Teori för koppars löslighet

En ökad korrosion ger en ökad kopparutlösning, men i praktiken begränsas dock utlösningen av bildade korrosionsprodukter, varvid det är lösligheten för korrosionsprodukterna som avgör utlösningen av koppar till vattenledningsvattnet. Lösligheten hos dessa avtar med ökande pH. Kopparutlösningen beror dels på vattnets pH, men då koppar kan bilda kopparkarbonatkomplex, även på karbonatinnehållet. Som exempel kan ges upplösningen av malachite:

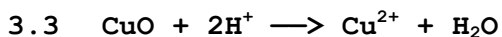


Figur 1 (Stumm och Morgan 1981) visar koppars löslighet mot pH vid en karbonathalt på 0,01 molar. Vid pH under 7 bildas malachite på kopparytan, medan det vid pH över 7 bildas tenorite, CuO. En ökad karbonathalt medför att linjerna för karbonatkomplexen förskjuts uppåt i diagrammet, varvid koppars löslighet ökar, med ökad utlösning som följd.

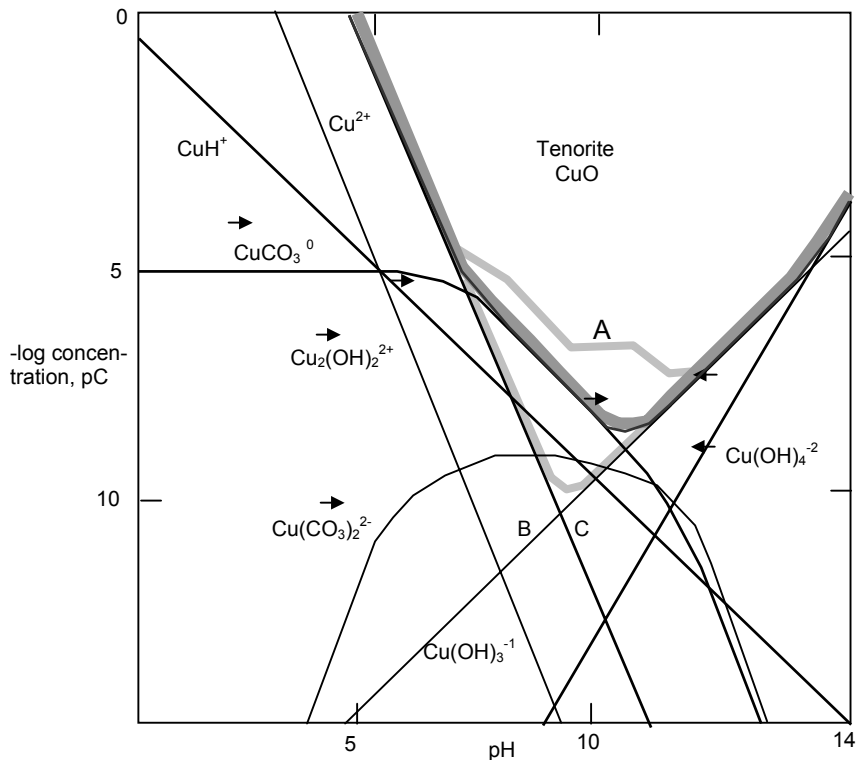


Figur 1. Löslighet för Cu(II). Dom heldragna linjerna som omger det skuggade området ger den totala lösligheten för Cu(II), som upp till ett pH-värde på 6,96 bestäms av lösligheten för malachite. Över pH 7 kontrolleras lösligheten av upplösning av tenorite. Dom dominerande specierna i lösningen är med ökande pH: Cu^{2+} , CuCO_3^0 , $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ och koppar(II)hydroxyljoner. Karbonathalten är 0,01 molar.

Figur 2 (Snoeyink och Jenkins 1980) visar lösligheten för koppar vid en karbonatkoncentration på 0,001 molar. Lösligheten bestäms i detta fall enbart av lösligheten för tenorite. Linje A visar lösligheten enligt figur 1, vilket ger att lösligheten, och därmed kopparkoncentrationen i vattnet, ökar då karbonatkoncentrationen ökar från 0,001 till 0,01 molar. En minskning av karbonatkoncentrationen ger en minskad löslighet. Den minsta lösligheten bestäms av linje B och C som svarar mot upplösning av tenorite enligt följande reaktioner:

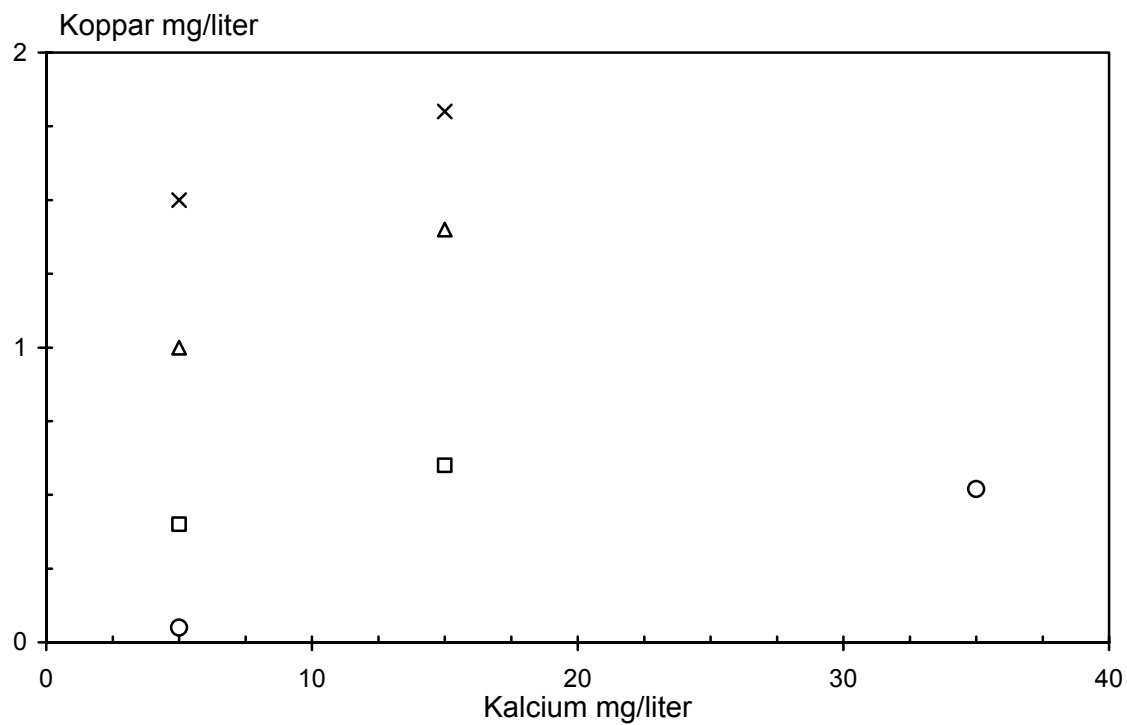


Förutom en ökad utlösning av koppar, ger en ökad vätekarbonathalt att pH för minsta kopparutlösning ökar från pH 9 till pH 10 vid 0,001 molar och pH 11 för 0,01 molar. Hårdhet hos vatten mäts i mg Ca per liter, men då en ökad hårdhet hos vattnet ger en ökad vätekarbonathalt, kan dessa resultat tillämpas för att bedöma hårdhetens inverkan på kopparutlösningen. Dock bör beaktas att om hårdheten blir för hög kan utfällning av kalciumkarbonat ske, varvid resultatet förändras.



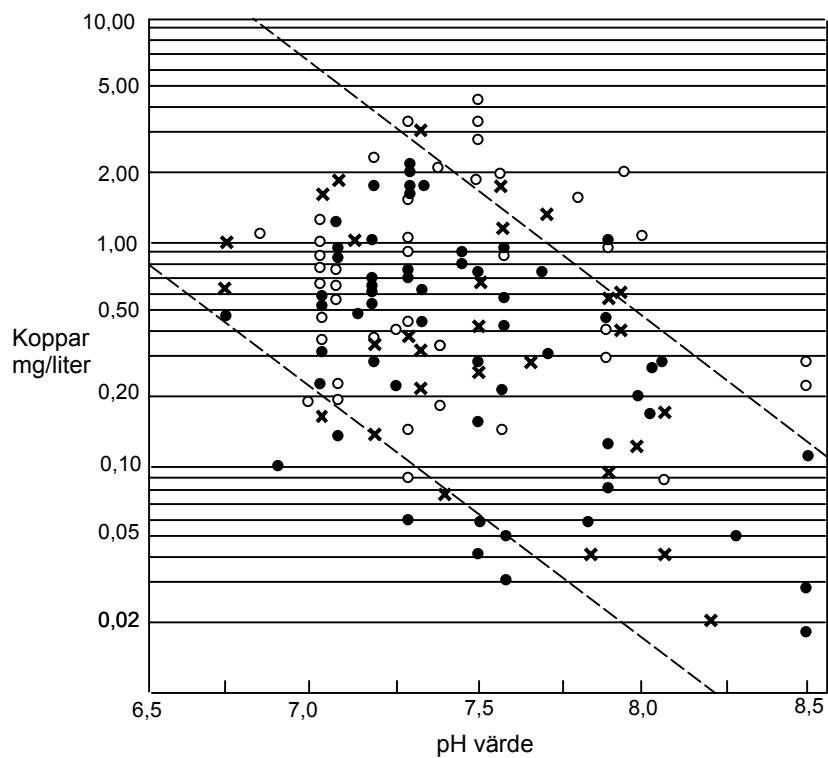
Figur 2. Löslighet för Cu(II). Dom heldragna linjerna som omger det skuggade området ger den totala lösligheten för Cu(II), som bestäms av lösligheten för tenorite. Dom dominerande specierna i lösningen är med ökande pH: Cu^{2+} , CuCO_3^0 och koppar(II)hydroxyljoner. Karbonatkonzentrationen är 0,001 molar. (Snoeyink och Jenkins 1080) Linje A visar lösligheten enligt figur 1 vid 0,01 molar.

Kopparhalten i vattnet är dock inte lika med lösligheten. När ett kopparrör fylls med friskt vatten sker en diffusion av koppar från rörväggen ut i vattnet, varvid vattnets kopparhalt kommer att stiga asymptotiskt mot ett gränsvärde som bestäms av lösligheten.



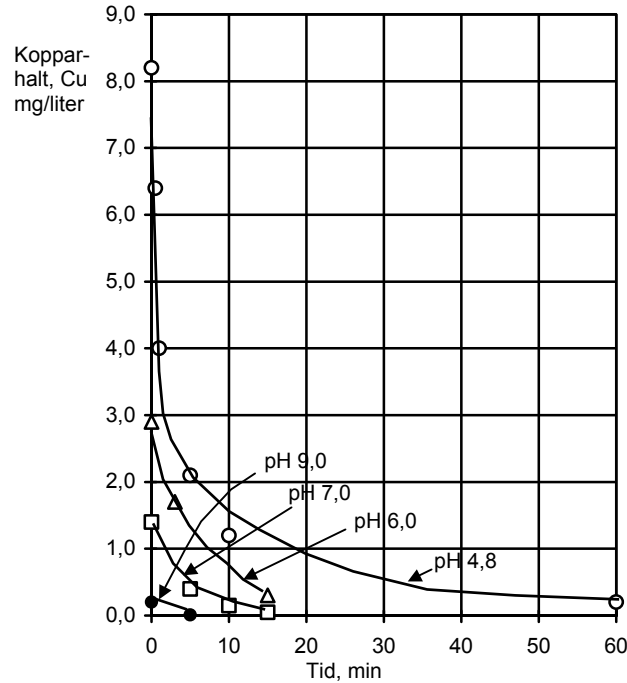
Figur 4. Kopparhalt mot kalciumhalt. (Lind Johansson 1989)

| | □ | X | △ | ○ |
|--|----|----|-----|-----|
| HCO ₃ ⁻ , mg/liter | 10 | 60 | 100 | 100 |
| pH | 8 | 8 | 8 | 8,5 |

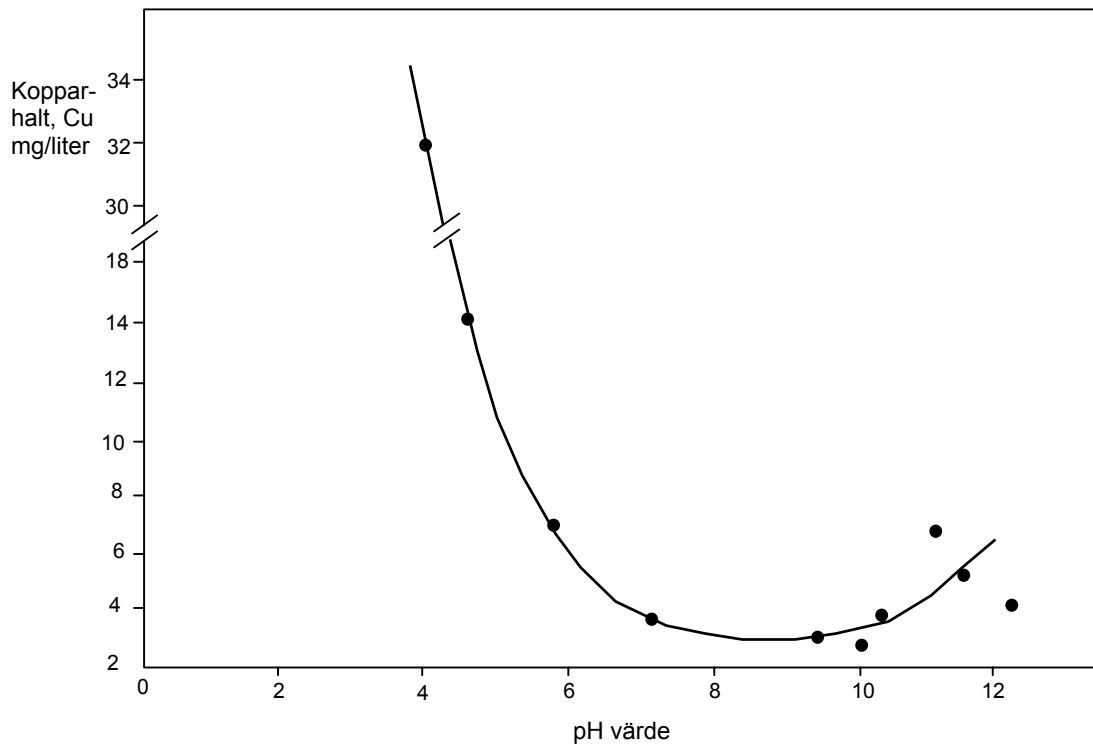


Figur 5. Kopparkoncentration mot pH i stagnant kallvatten för rör av ålder: ○ <2år, X 2-5 år och ● > 5 år. (Wagner 1988)

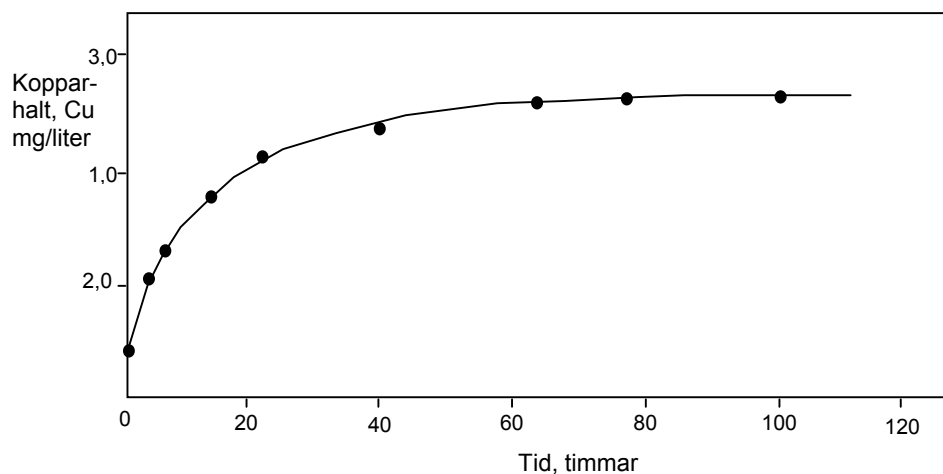
Figur 6 visar kopparhalten som funktion av tappningstiden vid olika pH-värden enligt Shull m.fl.(1960). Vid tappningens början hade vattnet stått i ledningen under 16 timmar. Från Cox och Dillon(1980) kommer 2 figurer som visar resultat erhållna i Adelaide i Australien. Figur 7 visar kopparhalt mot pH-värde och figur 8 visar kopparhaltens höjning med tiden. Figur 7 visar att kopparhalten stiger vid en pH höjning över 10.



Figur 6. Kopparhalt som funktion av tappningstid vid olika pH-värden. (Shull et al. 1960)



Figur 7. Kopparhalt mot pH-värde. (Cox och Dillon 1980)



Figur 8. Kopparhaltens ökning med tiden. (Cox och Dillon 1980)

Elzenga m.fl. (1990) har med hjälp av multipel regressionsanalys av vattenanalyser ställt upp ett samband mellan kopparhalt, pH, syrehalt och karbonatinnehåll:

$$4.1 \quad \text{Cu} (\mu\text{g/l}) = 4946 - 547X_1 - 127X_2 + 1002X_3$$

där: X_1 = pH (mellan 7,3 och 8,7)

X_2 = syrehalt (mg/l)

X_3 = $\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ (mmol/l mellan 0,73 och 3,13)

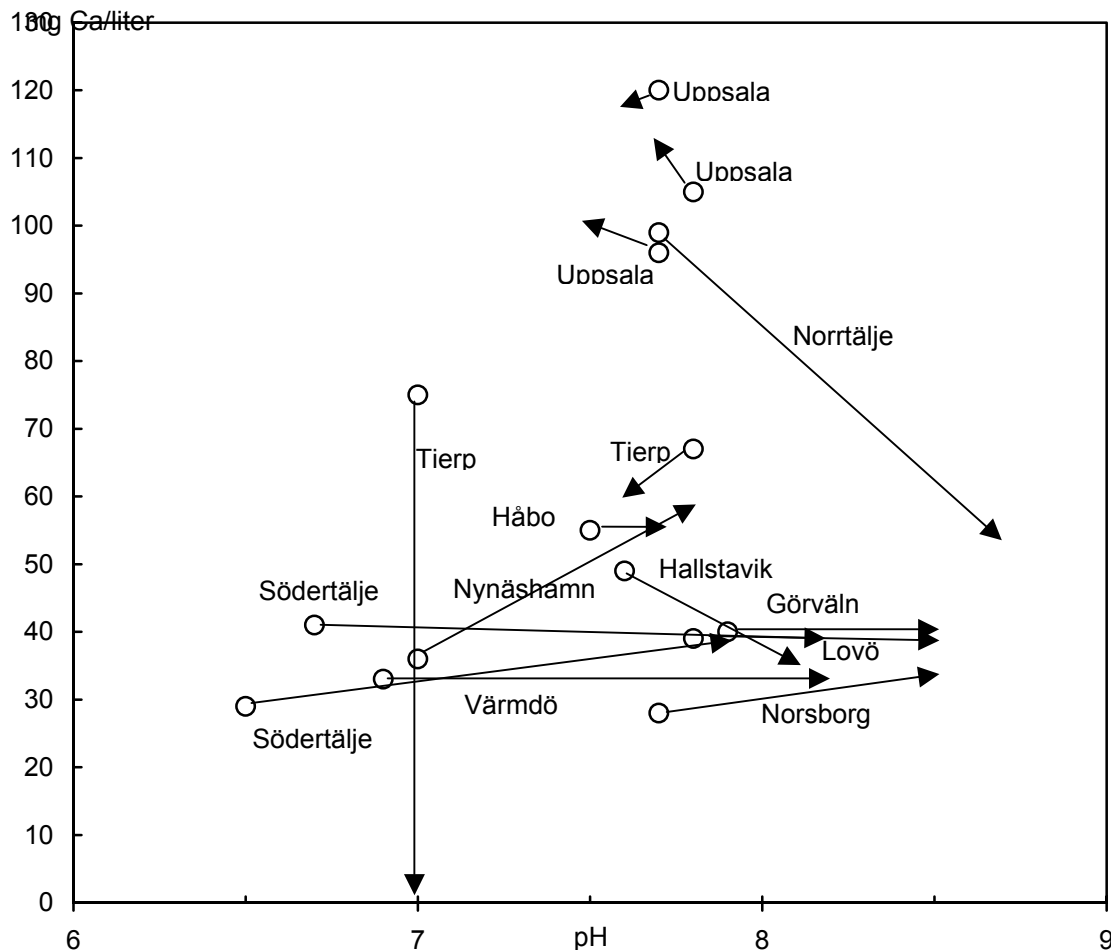
Av formeln framgår att en höjning av pH minskar kopparhalten medan en ökning av karbonathalten ökar kopparhalten. Medan en ökning av karbonathalten är gynnsam för att förhindra gropfrätning är den ogynnsam med hänsyn till kopparutlösningen.

5. Vattenbehandlingens inverkan

Eftersom korrosionsprodukternas löslighet minskar vid ökande pH kan kopparhalterna minskas genom att vattnets pH ökas. Kopparhaltigt dricksvatten kan därför förekomma av två orsaker:

- I extremt mjuka vatten där försörjningen sker genom en enskild vattentäkt som saknar vattenbehandling.
- Vattnet är för hårt så att den pH-höjning som behövs för att sänka kopparhalterna ej görs, då det medför problem i form av kalkutfällningar i ledningsnätet.

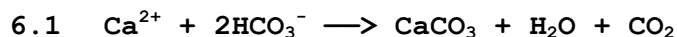
För att kunna minska kopparhalterna i hårda vatten bör därför problematiken kring kalkutfällning och avhärdning studeras. Figur 9 visar pH och hårdhet före och efter vattenbehandling för vattenverken i Stockholms och Uppsala län. Vattenbehandlingen i de flesta verk med en hårdhet under 50 mg Ca/liter ger en pH höjning på ca 1 enhet. I Uppsala som har ett vatten med en hårdhet över 100 mg Ca/liter genomförs endast en marginell förändring av vattenkvaliteten, medan Norrtälje som har ett likartat råvatten höjer pH samtidigt som hårdheten halveras.



Figur 9. pH och hårdhet som mg Ca per liter, före och efter vattenbehandling för vattenverken i Stockholms och Uppsala län, enligt VAV-statistik 180.

6. Kalkutfällning

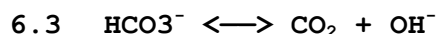
Utfällning av kalk sker främst vid förhöjd temperatur varvid pannsten bildas. Pannstensbildning sker då kalkens löslighet minskar vid ökande temperatur, varvid kalkutfällningar bildas på varma ytor i pannor och värmväxlare. Temperaturberoendet för kalk-kolsyrasystemets jämvikter har redovisats av Plummer och Busenberg(1982). Vid neutralt pH ger ökande pH och temperatur ökad utfällning. Utfällning av kalk sker i huvudsak enligt följande reaktion:



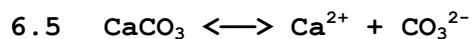
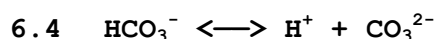
Ökande pH ger ökad kalkutfällning enligt:



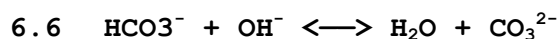
En ökad temperatur ger dels att lösligheten för koldioxid minskar, varvid koldioxid avgår och pH ökar:



För att en minskad löslighet skall ge kalkutfällning är det inte nödvändigt att koldioxiden avgår till atmosfären genom en fri vätskeyta. I en värmepanna med varma ytor blir vattnet närmast ytan uppvärmt i förhållande till vattnet utanför, varvid koldioxiden diffunderar från vattnet närmast ytan, som har en lägre löslighet, till kallare vatten utanför, med en högre löslighet. Ytterligare en faktor som gynnar pannstensbildning är att ökande temperatur gör att vätekarbonatjonen spjälks, vilket ger mer karbonatjoner som kan bilda kalk:



Om pH däremot ökas till över 10 kommer vätekarbonatjonerna att omvandlas till karbonatjoner:



Utfällningen av kalk kommer därvid att ske enbart enligt reaktion 6.5. Denna reaktion medför att lösligheten ökar vid ökande temperatur, varvid kalken upplöses vid temperaturhöjning, varför pannstensbildningen upphör vid pH-värden över 10.

I litteraturen har återfunnits 2 referenser på olika apparater som uppges ge minskad pannstensbildning. Den ena verkar genom att vattnet får passera ett magnetfält (Lindgren 1977), medan den andra har en speciell metallegering (Dawson 1990). I båda fallen uppges att effekten är att apparaten höjer vattnets pH till de värden som fordras för att eliminera pannstensbildning. Dawson som verkar med seriös har genom försök konstaterat att den speciella legeringen, som inte anges, katalyserar utfällning av kalciumkarbonat, varvid man undviker att få ett vatten som är övermättat på kalciumkarbonat.

En marginell pH-höjning kan ge upphov till ett övermättat vatten. Den drivande energin för kalkutfällning är därvid positiv, men icke tillräckligt stor för att kalciumkarbonatkristaller skall bildas spontant, utan kalciumkarbonaten fälls ut på rörytor och värmväxlare där förutsättningarna för kärnbildning av kalciumkarbonatkristaller är gynnsammare. Trots att man inte erhåller kalkutfällning i vattenverket kan problem med kalkutfällningar uppstå ute i ledningsnätet. För kärnbildning av kalciumkarbonatkristaller i vattnet krävs en större drivande kraft, men de kristaller som bildas kommer vid sin tillväxt att förbruka fritt kalcium tills den drivande kraften för utfällning försvunnit. Med en större pH-höjning som leder till kalkutfällning direkt i vattenverket, kan ett vatten som är övermättat på kalciumkarbonat undvikas.

7. Slutsatser

pH-höjning ger i intervallet 7 till 9 en minskad kopparutlösning.

Ökad hårdhet och därmed ökad vätekarbonathalt ger en viss ökning av kopparutlösningen, om hårdheten ej blir så stor att kalk utfälls.

Vid pH-höjning i hårda vatten, bör även hårdheten sänkas, så att man undviker att erhålla ett övermättat vatten.

8 Litteraturförteckning

- Cox, S.A. och Dillon, B.J. (1980): Cuprosolvency in Adelaide Water. Proc. Australasian Corr. Ass. Silver Jubilee Conf. Sid C-4-1 - C-4-12.
- Dawson, D.M. (1990): A non-chemical water treatment system. Corrosion prevention & control, sid 61 - 64.
- Elzenga, C.H.J., Graveland, A. och Smeenk, J.G.M.M. (1990): Corrosion by mixing water of different qualities, Nordic Councils of Ministers, Miljörapport 1990:9 sid 91 - 99.
- Lindegren, L. (1977): Magnetisk vattenbehandling. VVS, Nr 10, sid 77 - 80.
- Lind Johansson, E. (1989): Importance of water composition for prevention of internal copper and iron corrosion, Dissertation no 9, ISSN 0280-4581. Chalmers University of Technology. Department of Sanitary Engineering.
- Mattsson, E. (1972): Korrosionshårdigheten hos vattenledningar av koppar. VVS, Nr 3, sid 47 - 53.
- Mattsson, E. (1982): Kopparrör i tappvattensystem har bra korrosionshårdighet. VVS Nr 11, sid 73 - 82.
- Mattsson, E. (1990): Tappvattensystem av kopparmaterial. Krav på vattenkvalitet, material, installation och drift med hänsyn till korrosionsbeständighet m.m. AB svensk Byggtjänst.
- Plummer, L.N. och Busenberg, E. (1982): The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. Gheochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 46, sid 1011 - 1040.
- Shull, K.E., Becker, T.E., Larson, A.A., Minkus, L.S., Williams, D.B. och Heim, A.I. (1960): Cold-water corrosion of copper tubing. Task Group Report. Jour. AWWA, sid 1033 - 1040.
- Snoeyink, V.L. och Jenkins, D. (1980): Water Chemistry. John Wiley & Sons, New York.
- Stumm, W. och Morgan, J. (1981): Aquatic Chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters, 2:a utg. John Wiley & Sons, New York.
- Wagner, I. (1988): Kupfer in Trinkwasser von Hausinstallationen aus kupfer. Ergebnisse einer Feldstudie. Wasser-Abwasser Vol. 129, nr 11, sid 690 - 693.