

# Erfaringar med bruk av vannglass

av

Stein W. Østerhus

SINTEF Vann og miljø

[stein.w.osterhus@sintef.no](mailto:stein.w.osterhus@sintef.no)

Driftsassistansen i Sogn og Fjordane  
VA Konferansen 19-20 november 2008, Stryn



# Hva sier drikkevannsforskriften om korrosjonskontroll?

- §13 : Materialer i transportsystem, internt fordelingsnett og vannbehandlingsanlegg med videre som direkte eller indirekte kommer i kontakt med vann i vannforsyningssystem, må ikke kunne avgi stoffer til vannet som kan medføre fare for helseskade eller som kan føre til en uakseptabel endring i vannets sammensetning, herunder en forringelse av vannets sensoriske egenskaper.
- Vannet skal ikke være korrosivt
  - pH = 6.5 - 9.5
  - Klorid  $\leq 200$  mg Cl<sup>-</sup> / liter
  - Konduktivitet  $\leq 250$  mS / m ved 25 °C
  - Sulfat  $\leq 100$  mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> / liter

# Forskriftens krav til responsparametre

- Turbiditet
  - Grenseverdi: 4 FNU hos abonnenten
- Aluminium, Jern
  - Grenseverdi: Al = 0.2 mg/l, Fe = 0.2mg/l
- pH
  - Grenseverdi: pH = 9.5
- Bly, Kadmium, Kobber, Krom, Nikkel
  - Prøven skal tas slik at den gir et representativt bilde av et ukentlig gjennomsnitt for det vann som konsumeres/brukes.
  - Grenseverdi: Pb = 10 µg/l, Cd = 5 µg/l, Cr = 50 µg/l, Ni = 20 µg/l
  - Grenseverdi: Cu = 1000 µg/l

# Korrosjonskontroll

## ■ Typisk norsk drikkevann :

- Surt og bløtt med lavt karbonatinnhold
- Høyt NOM-innhold
- Upåvirket og ionefattig



- Behov for korrosjonskontroll

## ■ Manipulere pH, alkalitet and kalsiumkonsentrasjonen.

- Karbonatisere: øke pH og konsentrasjonen av kalsium og karbonatforbindelser (alkalitet).
- Justere pH.

## ■ Dosere korrosjonsinhibitor.

- Natriumsilikat (vannglass).



# Utgangspunkt for korrosjonskontroll

- Valg av korrosjonskontrollmetode og vannkvalitet er avhengig av typen materialer i ledningsnett.
- For et typisk ledningsnett som består av de vanligste rørmaterialene:

## Utgangspunkt for valg av vannkvalitet

- Anbefalt vannkvalitet etter korrosjonskontroll:

■ pH	=	7.5-8.5	(>8.0)
■ Alkalitet	=	0.6-1.0 mmol/L	(~1.0 mmol/L)
■ Kalsium	=	15-25 mg Ca/L	(~20 mg Ca/L)
eller			
■ pH ~ 8.0		og	5-15 mg SiO <sub>2</sub> /L

# Hva er vannglass

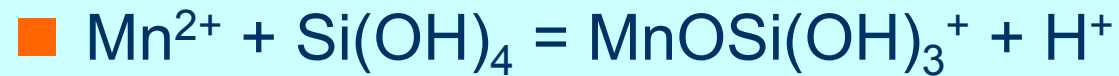
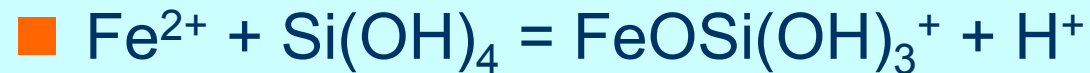
- Vesentlig ringformede polymerer av natrium silikat ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ ) med forskjellige  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -forhold.
  - $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  på ca 3.2 er vanlig i Norge
- Ved tilsetning til vann danner de polymere forbindelsene monomerer (f.eks.  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , evt ulike silikat ioner).
- $\text{H}_4\text{SiO}_4$  dissosierer i liten grad ved normal pH.
- Silikatenes kjemiske formel er imidlertid dårlig kjent.
- En har lite kunnskap om silikat kjemien.
- Vannglass er basisk.

# Hvordan virker vannglass?

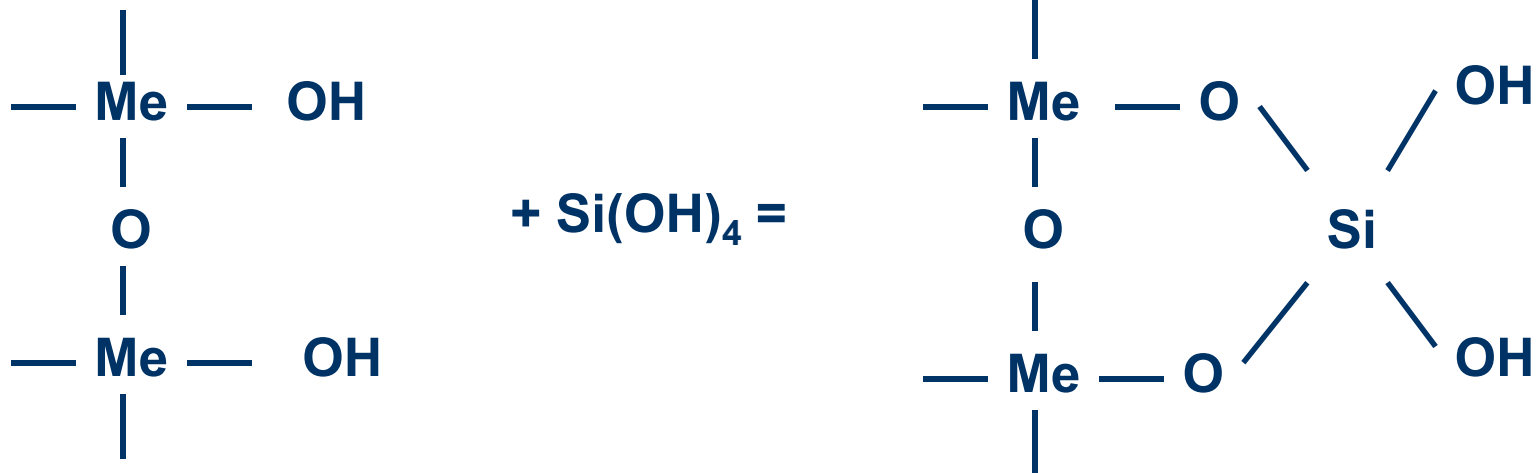
- Kan kompleksbinde metall ion (f.eks.  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , osv) slik at oksydasjon av disse unngås og misfarget vann og turbiditets problemer ikke oppstår.
- Reagere med belegg (metall oksyder) og danner løslige forbindelser slik at f.eks. gammel rust fjernes.
- Silikat reagerer med korrosjonsprodukter og/eller kalsium og danner en korrosjonsbeskyttende film av metall-silikat.
  - Filmen er selvbegrensende, dvs at den ikke bygger seg opp i tykke lag, og at det er nødvendig med en vedlikeholds dose for å opprettholde beskyttelsen.
  - Kobber beskyttes ved at pH øker når vannglass doseres.
  - Sement beskyttes ved at silikat reagerer med kalsium og danner belegg av kalsiumsilikater.

# Eksempler på reaksjoner med vannglass

## Dannelse av komplekser:



## Dannelse av silikatbelegg:



# Vannglassdosering

## ■ Spesifikasjoner vannglass:

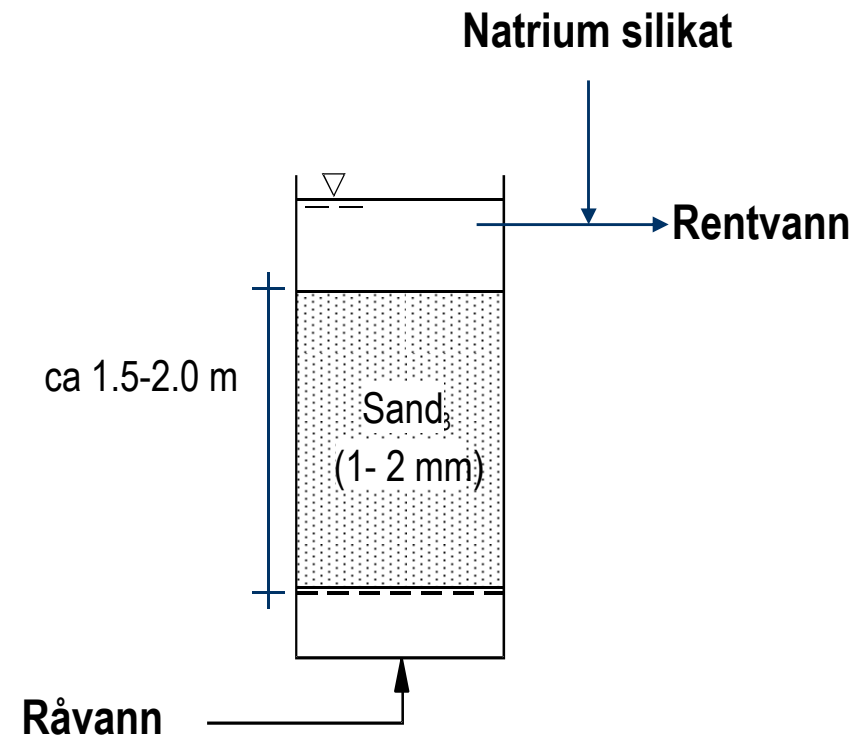
- Natrium silikat
- $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3.22$ .
- $\text{pH} = 11.3$
- 27-28 Wt %  $\text{SiO}_2$ .
- Tetthet =  $1.38 \text{ g/cm}^3$ .

## ■ Typisk dose:

- Dose = 10-15 mg  $\text{SiO}_2/\text{l}$ . Bestemt av maksimum ønskelige pH-verdi.

## ■ Drifts parameter:

- Lav start dose som økes med tiden inntil ønsket dose er nådd.
- For høy start dose kan medføre at korrosjonsprodukt og belegg løsner i stort omfang og forårsaker store slam og turbiditetsproblemer.



# Dosering av vannglass

	<i>Norge</i>	<i>Internasjonalt</i>
<b>Start dose</b>	lav (4 – 8 mg SiO <sub>2</sub> /L)	høy (25 – 40 mg SiO <sub>2</sub> /L)
<b>Vedlikeholdsdose</b>	bestemt av pH	bestemt av ønsket SiO <sub>2</sub> konsentrasjon
<b>Verdi vedlikeholdsdose</b>	10 – 15 mg SiO <sub>2</sub> /L	4 – 25 mg SiO <sub>2</sub> /L
<b>Effekt på vannkvalitet</b>	generelt god	generelt god
<b>Effekt på korrosjon</b>	generelt god	blandet
<b>Bruk</b>	brukes alene	brukes normalt i kombinasjon med andre inhibitorer

Hvorfor?

Norsk vann er typisk "rent" og ionefattig. Det er få konkurrerende reaksjoner, og silikat reagerer i hovedsak med materialoverflater og korrosjonsprodukter.

# Generell erfaring med korrosjonskontroll <sup>1</sup>

## Positive:

- God effekt på kobber og sement av både karbonatisering og vannglassdosering.
- God effekt av karbonatisering på jern i rør med høy vannhastighet.
- Relativt god effekt av vannglassdosering på jern i rør med høy vannhastighet.

## Negative:

- Karbonatisering kan gi store vannkvalitetsproblemer i overdimensjonert nett (jernrør) med lang oppholdstid og stagnasjon.
- Vannglass kan gi lokale problemer med "rustutfelling".
- For høy vannglassdose kan gi vannkvalitetsproblemer.
- I enkelte tilfeller får man ikke forventet effekt verken av karbonatisering eller vannglassdosering.

# Generell erfaring med korrosjonskontroll <sup>2</sup>

## Positive:

- Vannglass fjerner gammelt belegg og korrosjonsprodukter og rengjør ledningsnett og ventiler.
- Vannglass er rimelig og enkel i drift.

## Negative:

- Driftskostnadene for karbonatisering kan være betydelige.
- Driftsproblemer på enkelte karbonatiseringsanlegg (kalk + CO<sub>2</sub>).
- "Scaling" problem kan oppstå i varmtvannssystem (karbonatisering) eller høytrykksturbiner (vannglass).
- Redusert effekt på jern av vannglass i hardt vann.



# Karbonatisering vs vannglass

## Karbonatisering:

### Fordeler:

- Mye dokumentasjon på effekt.
- Mye kunnskap om optimale betingelser.
- Generelt god effekt på kobber og sementbaserte materialer.
- Svært god effekt på jern ved høy strømningshastighet.

### Ulemper:

- Kan øke vannkvalitetsproblemene i overdimensjonert nett.
- Relativt høye driftskostnader.

## Vannglass:

### Fordeler:

- Enkel å drifte og vedlikeholde.
- Lave kostnader.
- Kan fjerne belegg og korrosjonsprodukter.
- Kan redusere rødt vann problem.
- Generelt god effekt på kobber og sementbaserte materialer.

### Ulemper:

- Lite kunnskap om optimale doser og betingelser.
- Kan gi vannkvalitetsproblem.

# Hvor er vannglass spesielt egnet for korrosjonskontroll

- Små anlegg (pga lave investerings- og driftskostnader, enkel drift).
- Etterfulgt av membranfiltrering eller når silikat brukes i fellingsprosessen.
- Stort overdimensjonert nett med vannkvalitetsproblemer.
- Hovedledningsnett i plast (kun behov for å beskytte husinstallasjoner av kobber).
- Sementbasert ledningsnett.
- Mye rust, korrosjonsprodukter og slam i ledningsnettet (kan kompleksbinde og fjerne problemene).



# Eksempler på valg <sup>1</sup>

- Lokale forhold og vurderinger vil være avgjørende for hvilken prosess som bør velges.
- Store anlegg generelt.
  - Karbonatisering: mer dokumentasjon.
- Små anlegg generelt.
  - Vannglass: lave investering og driftskostnader, samt enkel dosering.
- Tilpasning av korrosjonskontroll til annen vannbehandling.
  - Karbonatisering: f.eks. 3M-filtrering for NOM-fjerning, Fe-fjerning, osv.
  - Vannglass: f.eks. etter membranfiltrering, ved bruk av Si i fellingprosessen, o.l.
- Hardt grunnvann.
  - Karbonatisering (evt lufting/pH-justering): avhengig av vannkvalitet, men vannglass bør ikke brukes da høyt Ca-innhold binder opp silikat.



# Eksempler på valg <sup>2</sup>

- Overføringsledninger i ubeskyttet støpejern.
  - Karbonatisering: jevn høy strømningshastighet gir god effekt.
- Overdimensjonert nett eller endeledningsproblematikk.
  - Vannglass: kan redusere vannkvalitetsproblemer.
- Ledningsnett i plast.
  - Vannglass: kun behov for beskyttelse av Cu der pH-effekten er viktigst.
- Mye rust, korrosjonsprodukter og slam i ledningsnettet.
  - Vannglass: kan kompleksbinde og fjerne problemene.
- CO<sub>2</sub>-rikt grunnvann.
  - Karbonatisering: utnyttelse av vannets CO<sub>2</sub>-innhold.
- Sementbasert ledningsnett.
  - Vannglass: gir generelt god effekt.



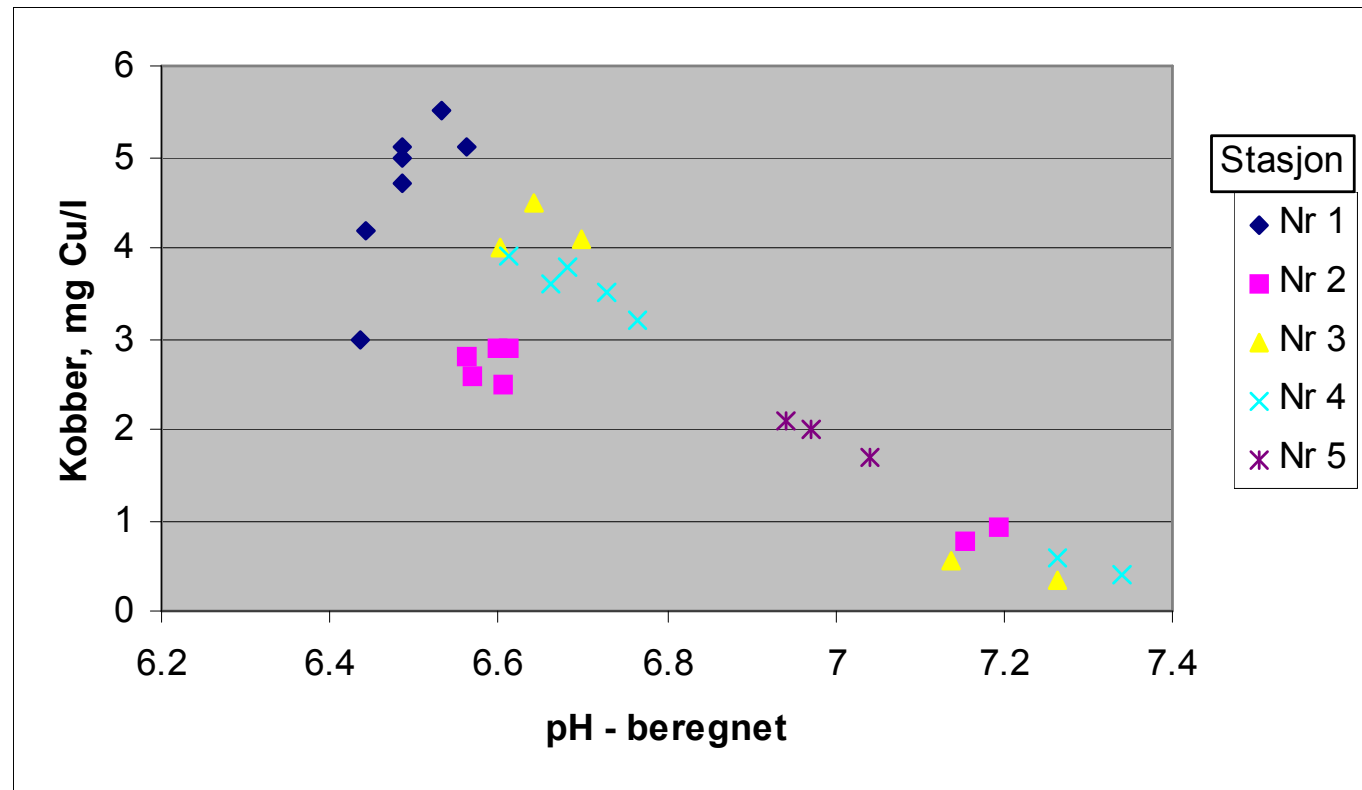
# Beskyttelse av kobber

# Kobberkonsentrasjon i henstandsvann

- korrosjonshastigheten er primært bestemt av pH

Konsentrasjonen av kobber etter 12 timers henstand.

Stasjon nr 1 er råvann, og nr 2-5 er på ulike steder i nettet etter pH-justering.



# Eksempel på vannglassdosering <sup>1</sup>

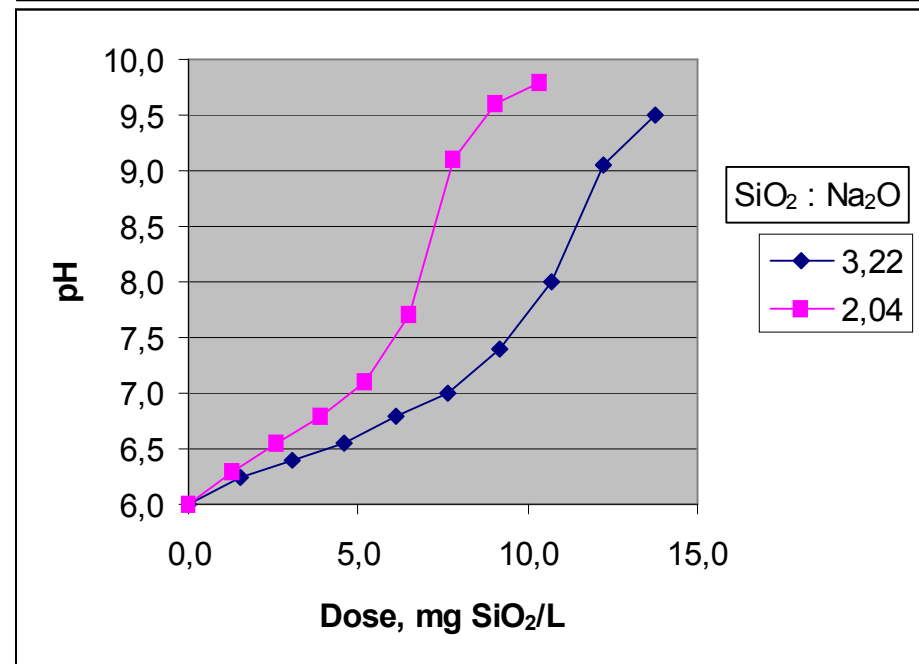
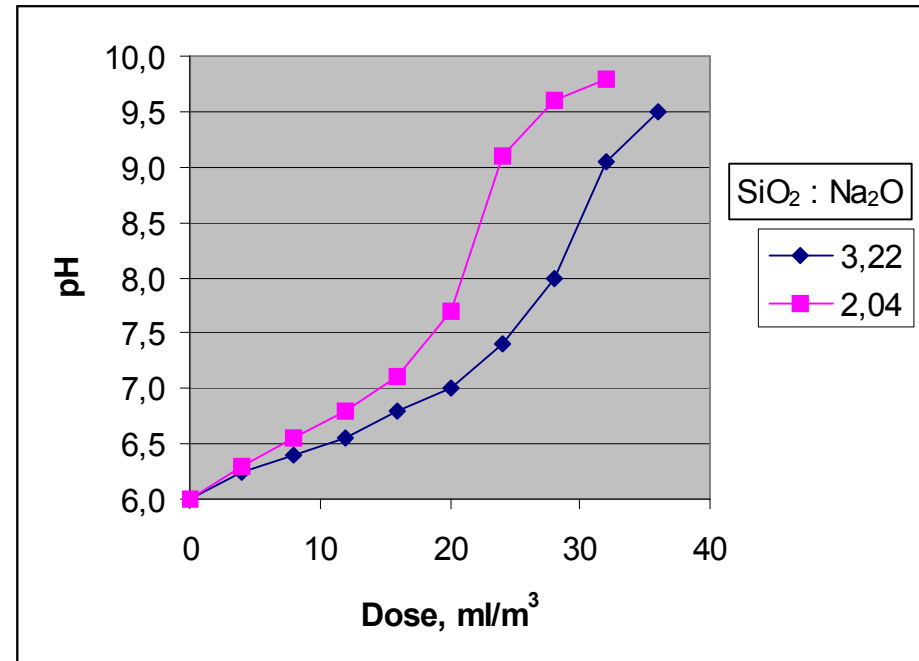
## ■ Typisk norsk råvannskvalitet:

- pH = 6.0
- Alkalitet = 0.04 mmol/l
- Fri CO<sub>2</sub> = 5 mg/L

## ■ Sammenligning av to typer vannglass:

- SiO<sub>2</sub> : Na<sub>2</sub>O = 3.22.
- 27.7 Wt % SiO<sub>2</sub>.
- SiO<sub>2</sub> : Na<sub>2</sub>O = 2.04
- 23.5 Wt % SiO<sub>2</sub>.

## ■ Høyere råvanns-pH øker viktigheten av å benytte type 3.22.



# Eksempel på vannglassdosering <sup>2</sup>

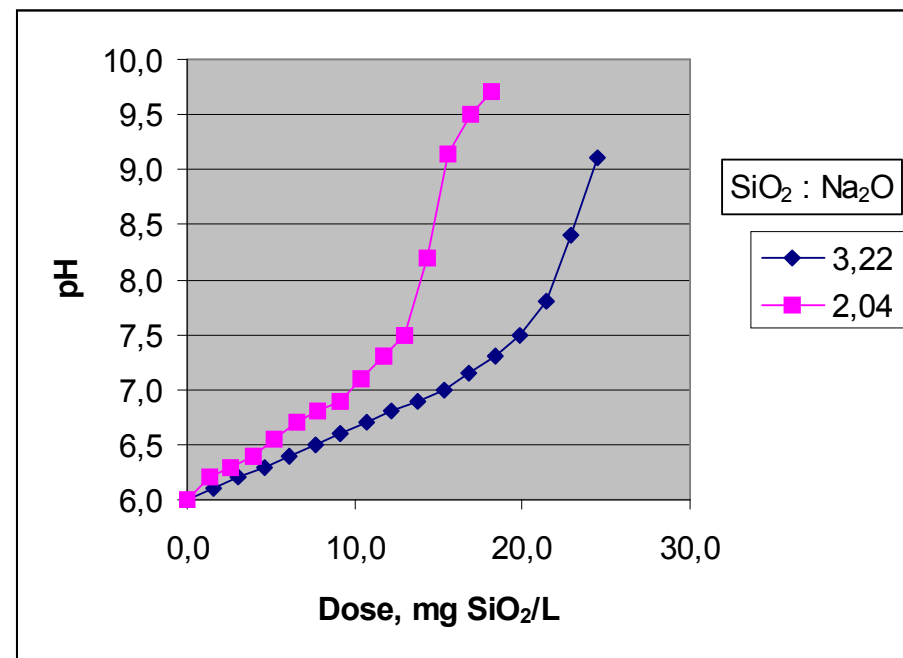
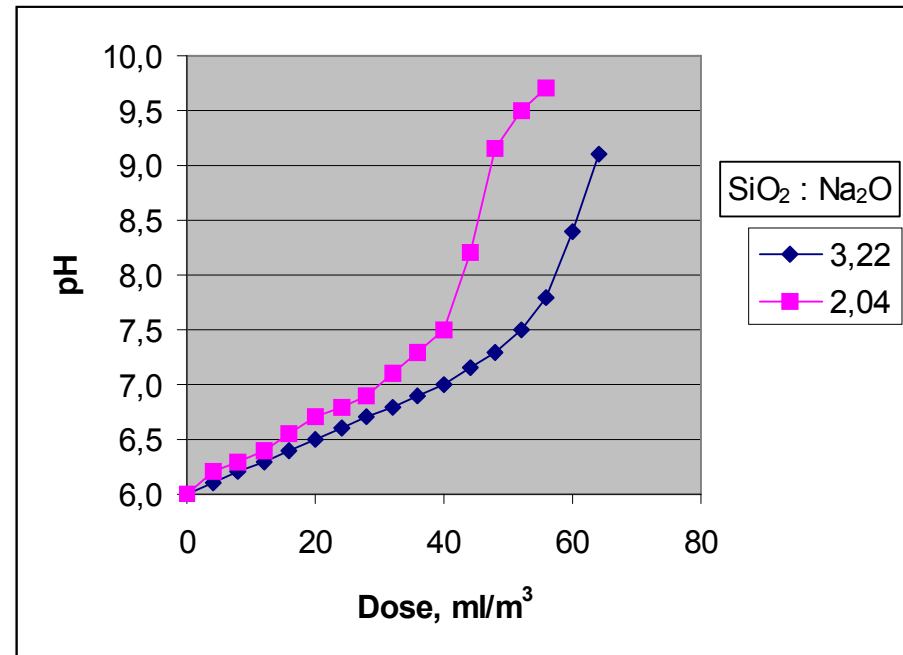
## ■ Typisk norsk råvannskvalitet:

- pH = 6.0
- Alkalitet = 0.08 mmol/l
- Fri CO<sub>2</sub> = 10 mg/L

## ■ Sammenligning av to typer vannglass:

- SiO<sub>2</sub> : Na<sub>2</sub>O = 3.22.
- 27.7 Wt % SiO<sub>2</sub>.
- SiO<sub>2</sub> : Na<sub>2</sub>O = 2.04
- 23.5 Wt % SiO<sub>2</sub>.

## ■ Høyere CO<sub>2</sub>-innhold øker viktigheten av å benytte type 2.04.

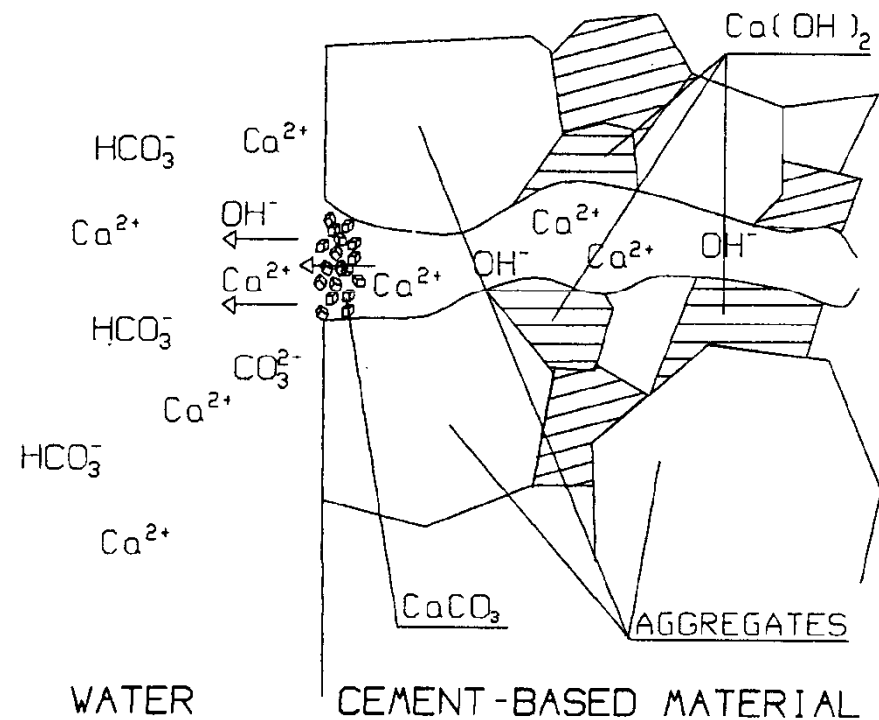


# Beskyttelse av sement



# Tæring og beskyttelse av sement

- Porevann i likevekt med sementpasta:
  - Høy pH og Ca.
  - Evt. også høy Al.
- Transport av porevann til bulkfasen:
  - Økning i pH, Ca og Al.
- Utfelling og tetting av poreåpningene:
  - Belegg av kalsiumsilikater
  - Utfelling av  $\text{CaCO}_3$ . (alternativt  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ).
  - Avhengig av vannkvalitet.
  - Gir korrosjonsbeskyttelse.

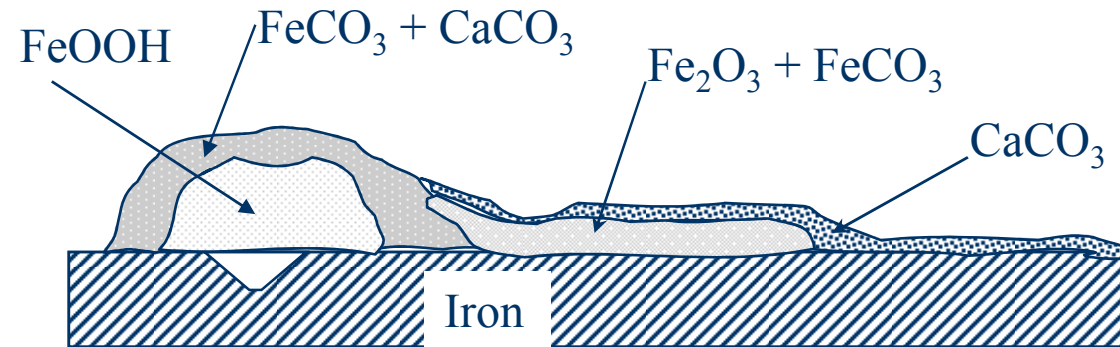


# Beskyttelse av jern



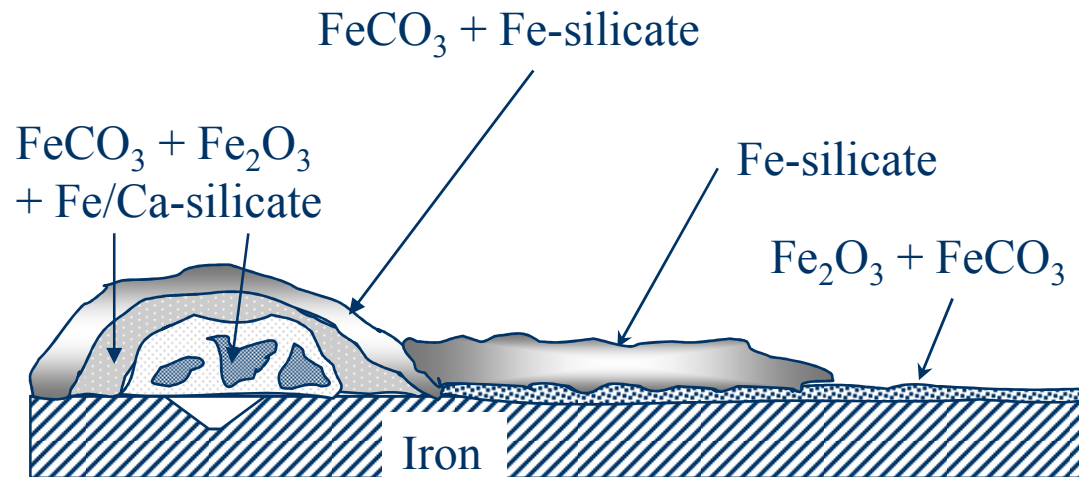
# Dannelse av beskyttende belegg

Ved karbonatisering



**Uten korrosjonskontroll:**  
Belegg dominert av  $\text{FeOOH}$   
som er løstsittende og gir  
lite korrosjonsbeskyttelse

Ved dosering av  
vannglass



# Betydningen av "nye" parametere <sup>1)</sup>

- Korrosjonshastighet og beskyttelse vs eksponeringstid
  - ⇒ Korrosjonshastigheten etter en gitt tid er avhengig av korrosjonshastigheten på den udekkede overflaten og dekningsgraden av beskyttende belegg.
  - ⇒ Høy korrosjonshastighet på udekket overflate gir ikke nødvendigvis høy korrosjonshastighet etter en gitt tid.
  - ⇒ Tiden det tar å danne "beskyttende belegg" kan variere mye.
  - ⇒ Perioden som brukes til å måle/evaluere effekt av vannkvalitet er derfor svært viktig.
- Strømningshastighet
  - ⇒ Det er gunstig med relativt høy strømningshastighet.
  - ⇒ Perioder med stagnasjon er uheldig.
  - ⇒ Effekt av ulike vannkvaliteter vil være forskjellig avhengig av strømningshastigheten og variasjoner i denne.

# Betydningen av "nye" parametere 2)

## ■ NOM

- ⇒ NOM har stor betydning for jernkorrosjonshastigheten.
- ⇒ Høy TOC kan reduserer korrosjonshastigheten.
- ⇒ Effekten er avhengig av type NOM: lav farge med høy TOC er gunstig.

## ■ Metode for NOM-fjerning

- ⇒ Ulike NOM-fjerningsmetoder fjerner/modifiserer ulike fraksjoner av NOM.
- ⇒ Lavmolekylære forbindelser kan virke gunstig på jernkorrosjonen.

## ■ Karbonatisering

- ⇒ Evt positiv effekt kan reduseres/elimineres ved NOM-fjerning.
- ⇒ Resultatene er ikke konsistente.

## ■ Vannglass

- ⇒ Kan være svært effektiv i "rent" vann, dvs ved lave konsentrasjoner av Ca, NOM, osv.
- ⇒ Vannglassdosering etter NF kan derfor være gunstig.

## ■ Tilnærmet passivering av metalloverflaten

- ⇒ Enkelte betingelser gir tilnærmet passiv jernoverflate.

# Passive metaloverflater

## ■ Hva menes

⇒ Dannelse av svært tynt sjikt som hindrer både korrosjon og dannelse av korrosjonsprodukter.

## ■ Fordeler

⇒ Svært lite korrosjon og korrosjonsprodukter.

## ■ Eksempler på når tilnærmet passiv sjikt kan forekomme

⇒ **Hardt grunnvann:**  $Q=0.2$  m/s,  $pH=7.6$ , alkalitet= $4.6$  mmol/L,  $119$  mg Ca/L (dvs  $DFI\sim 2.5$ ),  $TOC=1.5$  mg/L, farge= $3$  mg Pt/L,  $11$  mg  $SiO_2$ /L.

⇒ **NF + vannglass:**  $Q=0.2$  m/s,  $pH=7.2$ , alkalitet= $0.1$  mmol/L,  $1$  mg Ca/L,  $TOC=0.5$  mg/L, farge= $3$  mg Pt/L,  $5$  mg  $SiO_2$ /L.

⇒ **Karbonatisering:**  $Q=0.2$  m/s,  $pH=7.9$ , alkalitet= $1.1$  mmol/L,  $21$  mg Ca/L,  $TOC=3.7$  mg/L, farge= $3$  mg Pt/L,  $2$  mg  $SiO_2$ /L.

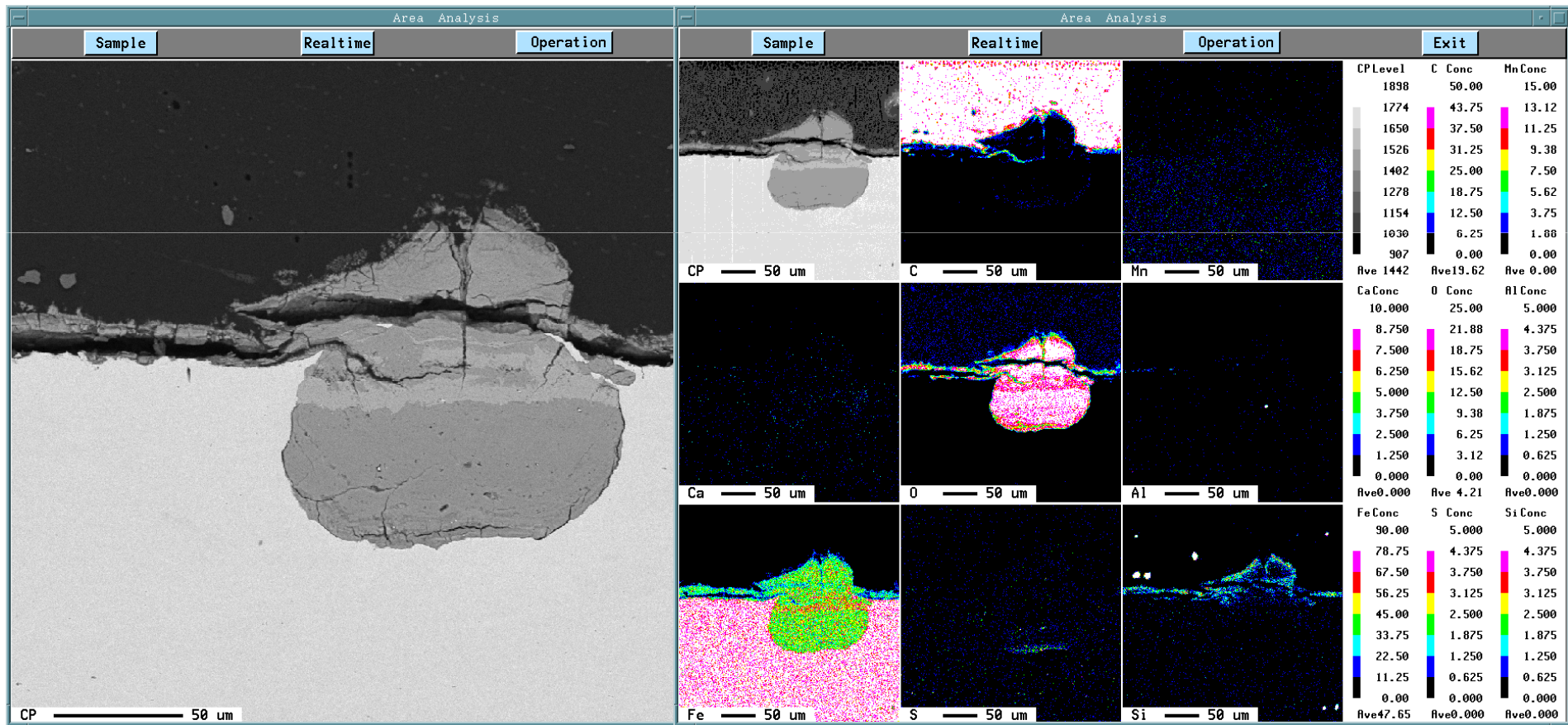
⇒ **O<sub>3</sub> + BAC:**  $Q=0.2$  m/s,  $pH=8.2$ , alkalitet= $1.2$  mmol/L,  $19$  mg Ca/L,  $TOC=3.4$  mg/L, farge= $6$  mg Pt/L,  $2$  mg  $SiO_2$ /L.

## ■ Ulemper

⇒ Kan gi pittingkorrosjon.

# Eksempel på pitting: membranfiltrering + vannglass

pH = 7.2, 5 mg SiO<sub>2</sub>/L, TOC = 0.5 mg/L, 1 mg Ca/L  
Strømningshastighet = 0.2 m/s



# Oppsummering



# Valg og optimalisering av korrosjonskontroll

- Definere og prioritere de korrosjonsrelaterte problemene.
  - Hvilke problemer skal løses (og i hvilken grad)?
  - Hvilke materialer skal beskyttes?
- Vurdering av prosess.
  - Vil karbonatisering eller vannglassdosering best løse mine problemer?
  - Hvilke doser og konsentrasjoner bør brukes?
- Undersøke forventet effekt.
  - Teoretiske vurderinger, korrosjonsmålinger, nettmålinger, osv.
  - "Lokale forhold" kan gi store avvik fra forventet effekt.
- Kostnadsvurdering.
  - Behandlingskostnader vs besparelser.
- Optimalisering
  - Spesielt aktuelt i forbindelse med jernkorrosjon.
  - Vannkvalitetsjusteringer og korrosjonsmålinger.
  - Kost/nytte vurdering.



# Betingelser ved vannglassdosering

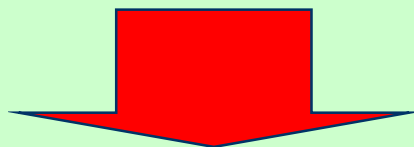
- Beskyttelse av kobber
  - pH > 8.0
- Beskyttelse av sementbaserte materialer
  - Høyt SiO<sub>2</sub>-innhold (ca 10 – 15 mg SiO<sub>2</sub>/L)
- Beskyttelse av jern
  - Svært komplekst. Manglende kunnskap.
  - pH ~7.5-8.5, ca 5-15 mg SiO<sub>2</sub>/L, strømningshastighet > 0.10 – 0.15 m/s.
    - Avhengig av vannkvaliteten
  - Høy kalsiumkonsentrasjon (> ca 10 mg Ca/L) er uheldig.
  - Andre parametere kan også ha betydning (f.eks. NOM, type NOM, klorid, sulfat, oksygen, MIC, osv).
  - “Rent” ionefattig vann er gunstig.
  - Vanskelig å få optimale betingelser for alle forhold.

# Dokumentasjon av effekt



# Effekt av korrosjonskontroll

- Kunnskapen om effekten av vannkvalitet på korrosjon av kobber og sementbaserte materialer er relativt god.
- Mange faktorer har stor betydning for jernkorrosjonshastigheten.
  - ⇒ Strømningshastighet og variasjoner i den.
  - ⇒ Grad av karbonatisering (pH, alkalitet og kalsium).
  - ⇒ Vannglassdose (pH og  $\text{SiO}_2$ ).
  - ⇒ Andre vannkvalitetsparametere (klorid, sulfat, rest-klor, osv).
  - ⇒ NOM innhold og type NOM.
  - ⇒ Metode for NOM-fjerning.
  - ⇒ Samspillet mellom disse faktorene.



- Jernkorrosjon og effekt av vannbehandling for å redusere jernkorrosjon er svært kompleks.
  - ⇒ Fortsatt mange ubesvarte spørsmål.
  - ⇒ Korrosjonsmåling og optimalisering vil ofte være ønskelig.

# Dokumentasjon av effekten av korrosjonskontroll - Erfaring

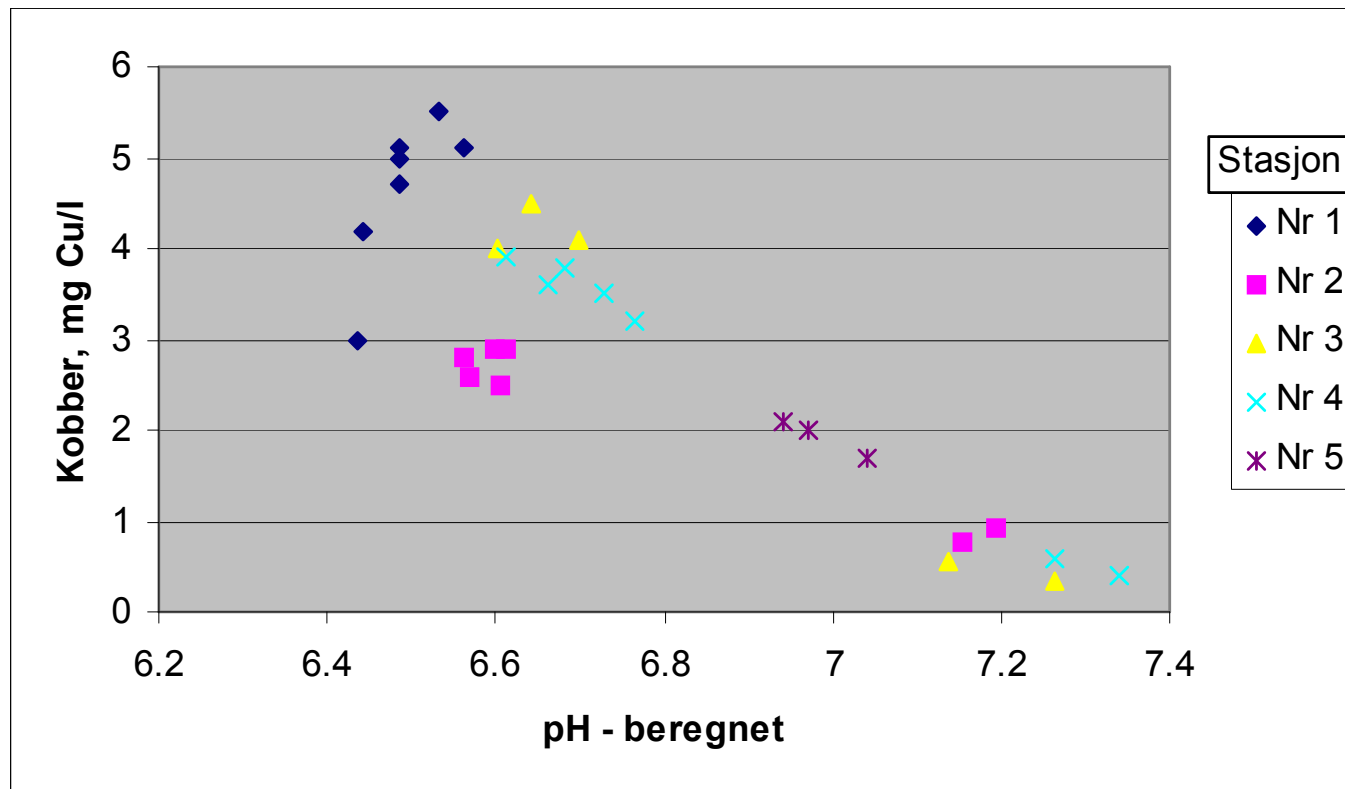
- Svært få grundige fullskala undersøkelser for å dokumentere effekten av korrosjonskontroll.

Årsak?

- Tidkrevende
  - ⇒ Det tar svært lang tid for å få pålitelige resultater.
- Valg av metoder
  - ⇒ Vanskelig å velge metoder.
  - ⇒ Det finnes mange metoder, men ingen som er fullgode.
  - ⇒ Kan være relativt kostbart
- Vanskelig
  - ⇒ Mange av de aktuelle metodene er avanserte.
  - ⇒ Risiko for mangelfulle data og feiltolkning.

# Kobber – valg av metoder

- Analyse av vannkvalitet i henstandsvann
  - ⇒ Bruk av egen målerigg (rørsløyfe).
  - ⇒ Variabelt strømningsregime.
- Teoretiske likevektsberegninger



# Sementbaserte materialer – valg av metoder

- Analyse av vannkvalitetsendring.
  - ⇒ Fokus på pH, Ca, alkalitet, Al og SiO<sub>2</sub>.
  - ⇒ Ta hensyn til røralder, strømningshastighet og oppholdstid.
- Teoretiske likevektsberegninger og modeller.
  - ⇒ Beregning av utvasking og utfelling av Ca-forbindelser.
  - ⇒ Modellering utvasking av Ca- og Al-forbindelser.
- SEM- og røntgenanalyse av rørprøver.
  - ⇒ Analyser av snitt av sementen for å vurdere utvaskingsdybde og Ca-konsentrasjonsprofil.
  - ⇒ Bestemmelse av utvaskingshastighet.

# Jern – valg av metoder

- Analyse av vannkvalitet og vannkvalitetsendring.
  - ⇒ Analyse av vannkvalitetsendringer (inkl. partikulært materiale).
- SEM- og røntgenanalyse av rørprøver.
  - ⇒ Bestemmelse av korrosjonsangrepets art, groptæring, osv.
  - ⇒ Bestemmelse av korrosjonsbeleggets struktur og sammensetning.
- Pilotforsøk med vekttapsmålinger.
  - ⇒ Bestemmelse av korrosjonsforløp, korrosjonshastighet og groptæring ved ulike strømningsforhold.
- Vekttapsmålinger i ledningsnett.
  - ⇒ Bestemmelse av langtidskorrosjon og groptæring.
- Teoretisk beregninger og modellering.
  - ⇒ Relatere målingene til teoretiske beregninger og modeller.



# Oppsummering-dokumentasjon

- Stort behov for mer dokumentasjon
  - Store forskjeller i effekt mellom anlegg

## Er viktig for følgende forhold:

- Effekt av korrosjonskontroll
  - Er det effekt? hvor/hvilke effekter? Er effektene som forventet? osv
- Metode for korrosjonskontroll
- Drift av ledningsnett
  - Spyle- og rengjøringsrutiner, endring i hydrauliske forhold, rehabilitering av ledninger, osv.
- Optimalisering av korrosjonskontroll prosessen