

**OM KORROSION PÅ JÄRN,
KOPPAR och ZINK I SURA VATTEN**

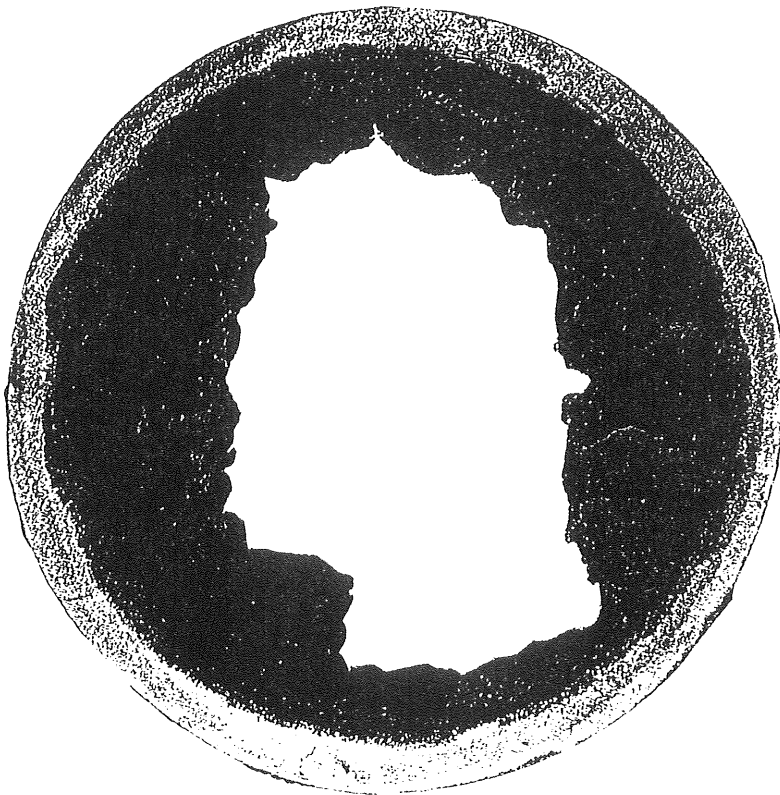
EVA JOHANSSON

TORSTEN HEDBERG

Institutionen för
vattenförsörjnings- och avloppsteknik

ISSN 0280-4026

Nyckelord: Korrosion på järn och koppar, järnkorrosion, kopparkorrosion



OM KORROSION PÅ JÄRN, KOPPAR och ZINK I SURT VATTEN

EVA JOHANSSON

TORSTEN HEDBERG

FÖRORD

Föreliggande rapport behandlar korrosion på ledningsmaterial i serviser i enskilda hushåll. Korrosionshastigheten beror av vattensammansättningen som i sin tur påverkas av den pågående förurning. Hushåll med egen vattenförsörjning utnyttjar i första hand grundvatten. Ett surt grundvatten behandlas i vissa fall för att minska korrosion.

Projektet har genomförts vid Institutionen för vattenförsörjnings- och avloppsteknik, Chalmers tekniska högskola, försöksstationen på Lackarebäckverket.

Försöksarbetet har utförts av Kristina von Schenk och Lackarebäckverkets analyslaboratorium under ledning av Eva Johansson.

Projektet har finansierats av Statens naturvårdsverk, anslaget för åtgärder mot förurning.

Göteborg i november 1987

Torsten Hedberg

Eva Johansson

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

	<u>Sid</u>
1. BAKGRUND	1
2. SPECIFIKA KORROSIONSEGENSKAPER FÖR KOPPAR, JÄRN OCH ZINK	2
2.1 Korrosion på koppar	2
2.2 Korrosion på järn	3
2.3 Korrosion på zink	5
3. SYFTE OCH OMFATTNING	9
4. GENOMFÖRANDE	10
5. RESULTAT	11
5.1 Kopparrör	12
5.2 Järnrör	14
5.3 Förzinkade rör	17
6. DISKUSSION	20
7. SAMMANFATTNING	22
8. SUMMARY	23
REFERENSER	24

1. BAKGRUND

I samband med försurning har man funnit höga metallhalter i vatten i fastigheter med sura brunnar. Vattnet får härvid en metallisk bismak och personer med ljust hår blir grönhåriga. I järnrör eller galvade ledningar har man problem med rött och rostigt vatten. Rostflagor fastnar och ställer till problem i ventiler och kranpackningar. Man vet att vid försurning sjunker pH och vätekarbonathalt medan sulfathalten ökar. Så länge ett vatten har en viss alkalinitet kvar motstår det inverkan av det sura nedfallet. Dock är många sura brunnar inte bara påverkade av surt nedfall utan naturligt sura p g a innehåll av kolsyra. Surt vatten löser mineral från marklagren kring brunnen eller vid perkolationen genom marklagren. Genom denna process ökar således bl a sulfathalten i vattnet.

Ett speciellt problem är att vattnet i en servisledning står stilla under långa tider och ger möjlighet till korrosionsprocesser.

2. SPECIFIKA KORROSIONSEGENSKAPER FÖR KOPPAR, JÄRN OCH ZINK

2.1 Korrosion på koppar

Kopparkorrosion sker då syre finns intill metallytan. I samband med korrosion bildas en rad föreningar beroende av vattensammansättningen. Dessa föreningar är framför allt Cu_2O , CuO och $\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$. Av dessa är Cu_2O den stabilaste och mest skyddande. Cu_2O finns under svagt oxiderande förhållanden vid pH mellan 2 och 8 och vid svagt reducerande förhållanden mellan pH 8 och 14, Obrecht och Pourbaix (1967), fig 1.

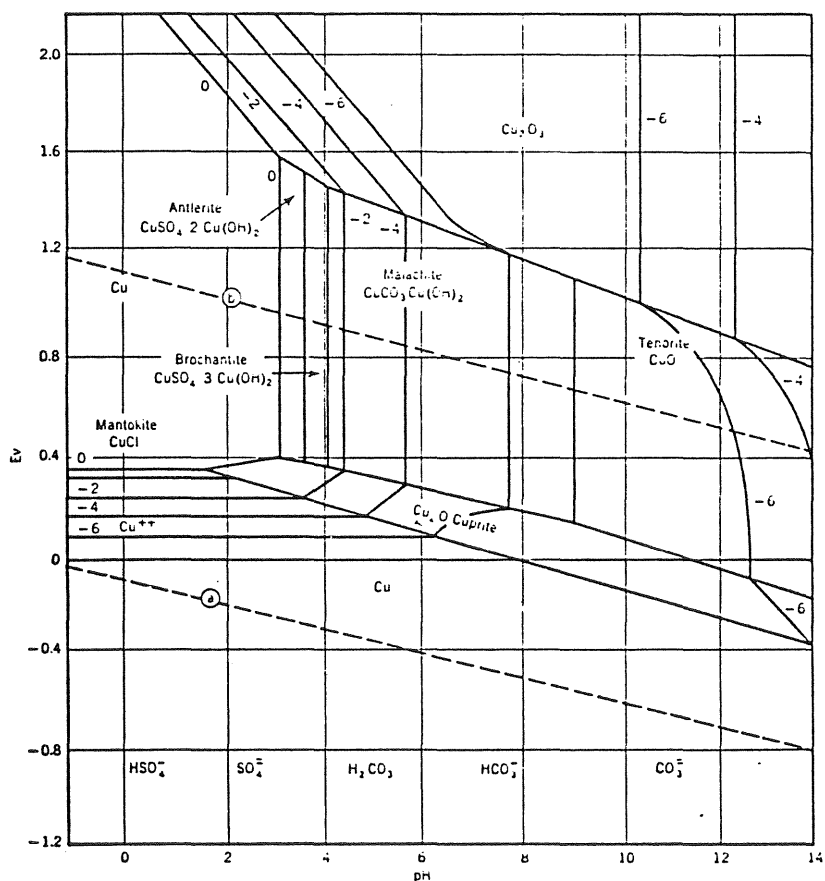


Fig 1 Pourbaix-diagram för systemet $\text{Cu}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{CO}_3-\text{SO}_4^{2-}-\text{Cl}^-$.

Vid låga pH-värden och reducerande miljö, låg syrekoncentration intill metallytan, löses i ett stillastående vatten utfällda kopparföreningar. Korrosionen sker sedan vid tillförelse av syrerikt vatten, Hilburn (1983).

Vid höga pH-värden och låg syrekoncentration, bildas komplex med OH^- varvid utfällningar går i lösning. Vid lägre pH i närvaro av karbonater bildas också lösta komplex, Sunda och Hansson (1979).

Korrosionen och därmed kopparkoncentrationen ökar påtagligt då pH sjunker under 6, Tronstad och Veimo (1940), Gilbert (1966), Cox och Dillon (1980), Meyer (1981), Hilburn (1983), Vik och Bjerkelund (1985) och Cruse et al (1985).

I vatten med höjd alkalinitet bildas $\text{CuCO}_3 \times \text{Cu(OH)}_2$ vilken är stabil vid $\text{pH} < 8.6$, Obrecht och Pourbaix (1967). Vid låga pH-värden går denna förening i lösning av i vattnet ingående vätejoner och kolsyra varvid kopparkoncentrationen i vattnet ökar, Kristiansen (1982). I vatten då lösligheten av CaCO_3 överskrids ökar korrosionen, speciellt i mycket hårda vatten med hög alkalinitet, Tronstad och Veimo (1940), Gilbert (1966), von Franqué et al (1975) och Campbell och Turner (1980).

Sulfater i vattnet höjer inte nämnvärt den allmänna korrosionen av koppar utan ger i första hand punktangrepp, Obrecht och Pourbaix (1967), von Franqué (1972) och (1968), von Franqué et al (1975) och Linder (1982). I sur miljö, $\text{pH} < 4$, fälls koppar-sulfat ut, Obrecht och Pourbaix (1967).

2.2 Korrosion på järn

När järn korroderar löses järn Fe^{2+} ut. Beroende av den kemiska miljön fälls järnet ut som Fe(II)-föreningar eller oxideras till Fe^{3+} och fälls som Fe(III)-föreningar, fig 2 och 3.

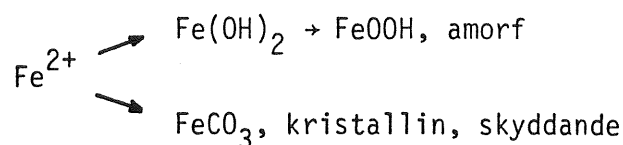


Fig 2 Reaktionsvägar för Fe^{2+}

Dessa reaktioner är beroende av pH och totalt innehåll av kolsyra ($\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$), Kooijmans (1938), Olson och Twardowski (1975) och Singer och Stumm (1970).

Sontheimer et al (1981) har en annan uppfattning där han menar att även FeOOH kan verka som ett effektivt korrosionsskydd, fig 3. Här bibehålles den kristallina strukturen av FeCO_3 för FeOOH .

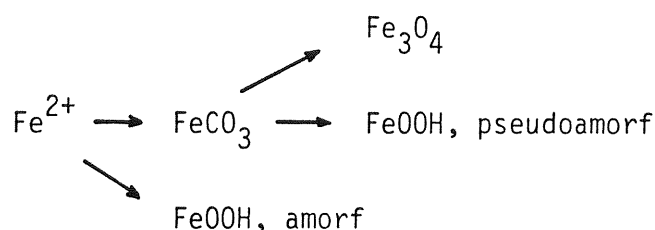


Fig 3 Reaktionsvägar för Fe^{2+} , enligt Sontheimer et al.

För ett stillastående vatten under stationära förhållanden gör Kuch och Sontheimer (1986) en jämförelse med atmosfärisk korrosion vid vilken Fe^{2+} reagerar med FeOOH och bildar Fe_3O_4 som är skyddande. Detta sker intill metallytan då syrehalten i vattnet är låg och korrosionen avstannat. Fe_3O_4 iakttas som svarta avlagringar.

Syret i vattnet orsakar korrosionen. Syrets diffusion mot metallytan i ett stillastående vatten är hastighetsbestämmande dels för korrosionen och dels för oxidationen $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, Whitman et al (1924) och Larson och King (1954).

Vid korrosion bildas OH^- -joner som vid låg alkalinitet höjer pH intill metallytan och hastigheten för oxidationen $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ökar. Denna oxidation är starkt beroende av pH, Stumm och Lee (1961) och Stumm och Morgan (1981). Skyddande föreningar har svårt att fällas ut.

Då i stället vattnet innehåller hög koncentration av kolsyra vid lågt pH reagerar OH^- -jonerna som bildas vid korrosionen med kolsyra varvid vätekarbonat bildas och pH är oförändrat lågt. Fe^{2+} kvarhålls utan att oxideras vidare. Vid pH mellan 6,5 och 8 är korrosionen låg i närvaro av vätekarbonat. Då pH är över 8 ökar oxidationen av Fe^{2+} fortare än FeCO_3 bildas. Det totala innehållet av kolsyra och pH reglerar vattnets buffertkapacitet. Buffertkapaciteten är som lägst vid pH 8,4 och högst vid pH 6,5. Då buffertkapaciteten är som lägst är korrosionen hög, Pisigan och Singley (1987).

Sulfater i vattnet ökar dels den allmänna korrosionen och dels benägenheten för gropfrätning, Baylis (1926) och Larson och Shold (1958). Vid lågt pH i närvaro av sulfater fälls varken FeCO_3 eller Fe_3O_4 ut utan en viss komplexbildning förekommer. Fe^{2+} binds upp utan att oxideras till Fe^{3+} och faller som FeOOH , Sung och Morgan (1980). Metallytan ligger härmed fri.

Finns kalcium i vätekarbonatrikt vatten kan det i konkurrens med FeCO_3 ske en utfällning av CaCO_3 . Detta är möjligt endast då Fe^{2+} övergår i Fe^{3+} vid högt pH då löslighetsprodukten för CaCO_3 också lätt uppnås, Kölle och Sontheimer (1977) och Snoeyink och Jenkins (1980). För att CaCO_3 skall fällas ut krävs också att vattnet har hög hastighet intill metallytan. För att CaCO_3 -kristallkärnor skall slås samman och bilda kristallina skyddande skikt, krävs hög energiindrivning, McCauley (1960) och Larson (1966). I stillastående vatten fälls inget CaCO_3 ut. Även FeCO_3 har problem att fällas ut under de betingelserna.

2.3 Korrosion på zink

Efter studier sammanställda av Trusell och Wagner (1985) kan fig 4 ställas upp. Olika tänkbara föreningar i varierande kemiska miljöer med avseende på pH och alkalinitet anges. Alkaliniteten är i figurerna 0,3 mM, 1 mM och 5 mM. Ur figurerna kan läsas att zink finns i lösning vid pH under 6,5. Lösligheten för föreningarna ökar kraftigt då pH sjunker under 8.

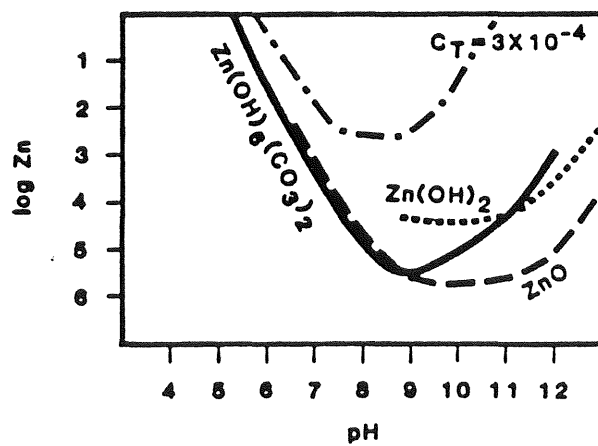
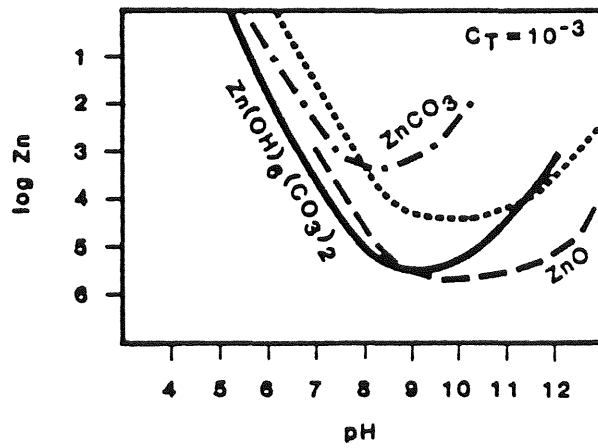
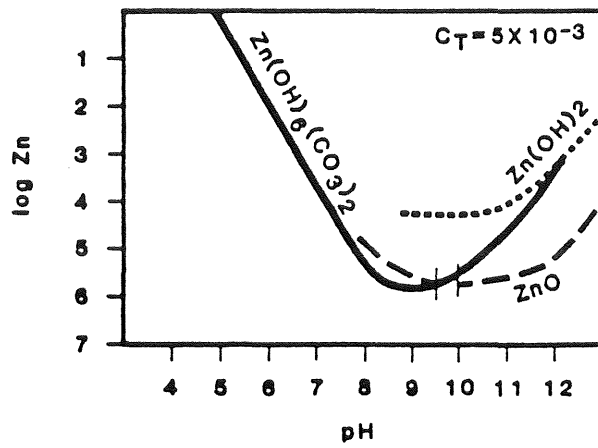


Fig 4 Lösligheten av zinkföreningar vid olika pH och alkaliniteter A) $5 \cdot 10^{-3}$ mM, B) 10^{-3} mM och C) $3 \cdot 10^{-4}$ mM.

Vid $\text{pH} < 7$ sker korrosion av zink varvid zinkjoner löses ut. I stillastående vatten sker korrosionen vid hög syrekonzentration intill metallytan. Utlösningshastigheten för zink och den kemiska miljön intill metallytan beror av diffusionen av ämnen från vattenmassan till metallytan. Pourbaixdiagram ger viktig information om vad som sker i oxiderande, syrerik, eller i reducerande, syrefattig miljö, fig 5 och 6. Då syretillgången begränsas avtar korrosionen, zinkutlösningen från metallen avstannar och den kemiska miljön övergår i reducerande förhållanden varvid korrosionsprodukter löses och fria zinkjoner återfinns i vattnet.

Zinkjoner är i hög koncentration vid lågt pH p g a ökad löslighet av zinkhydroxid, vilken är en stabil förening vid $\text{pH} > 7$, jfr fig 4, 5 och 6. Vid pH mellan 7 och 9 är $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ stabil. Över pH 9 är ZnO stabil.

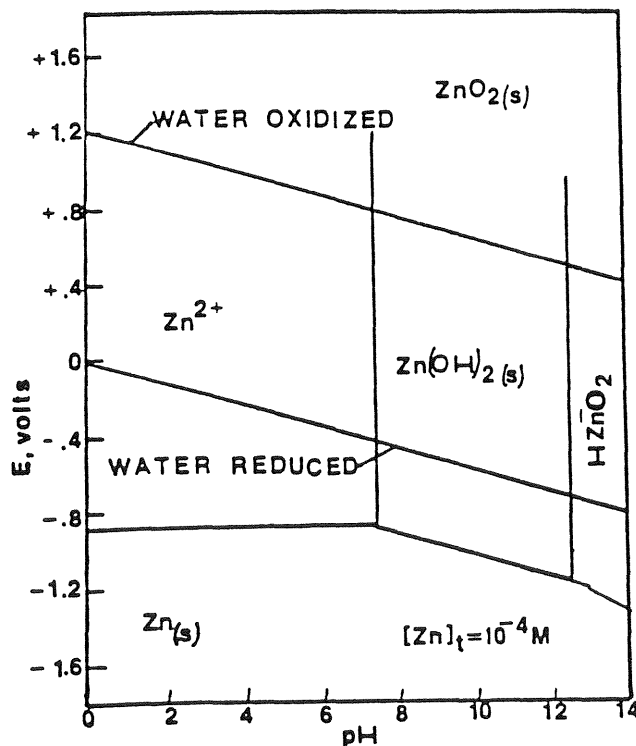


Fig 5 Pourbaix-diagram för systemet Zn-H₂O.

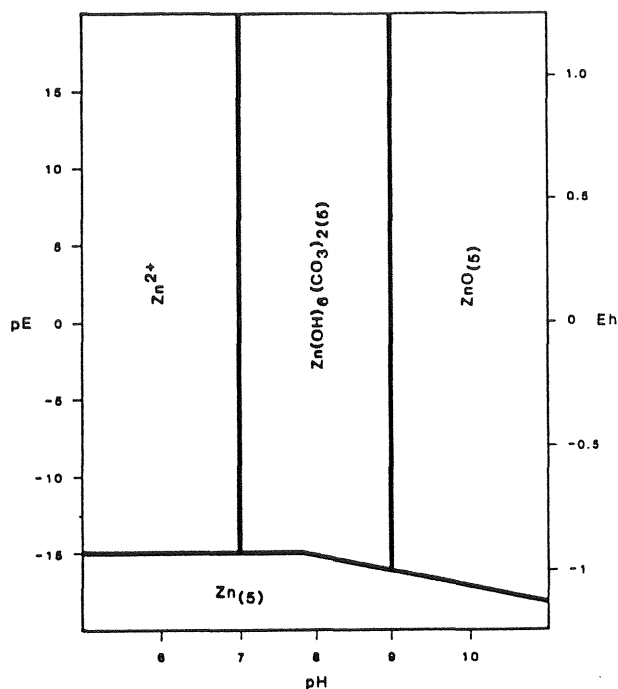


Fig 6 Pourbaix-diagram för systemet Zn-H₂O-H₂CO₃.

I Tyskland finns ett nedre gränsvärde på pH 7, då förzinkade rör inte skall användas.

Korrosionshastigheten är som visats i första hand beroende av pH, men i litteraturen finns också försök som visar att korrosionen ökar med ökad hårdhet, angivet i Trusell och Wagners (1985) sammanställning.

Utlösning av bly och kadmium från zinken har varit ett problem. I de rör som nu tillverkas är dock innehållet av dessa ämnen begränsat.

Mattsson (1970) påpekar att zinkbeläggningen endast är 50-75 µm tjock och om denna beläggning fräts bort på något ställe går zinkkorrosionen fortare p g a att galvaniskt element uppstår mellan zink och underliggande järn. Vid total bortkorrodering av zink övergår ledningen till att bli ett järnrör.

3. SYFTE OCH OMFATTNING

Syftet med denna undersökning är att söka kvantifiera korrosionens storlek i försurade grundvatten. Försurade grundvatten antas kännetecknas av lågt pH, låg vätekarbonathalt, låg kalciumhalt och förhöjd sulfathalt.

Vid försöken användes ett ytvatten som bas. Vattnet genomgick behandling med jonbyte och aktiverat kol. Till detta vatten tillsattes kolsyra, natriumvätekarbonat, kalciumhydroxid samt sulfat och klorid för att erhålla grundvattenkaraktär. De studerade vattens sammansättning framgår av tabell 1.

Tabell 1 Använda vattensammansättningar (mg/l).

Vatten	pH				HCO_3^-	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-
1-4	5	6	7	8	10	5	20	25
5-8	5	6	7	8	10	5	100	25
9-12	5	6	7	8	10	15	100	25
13-16	5	6	7	8	60	5	20	25
17-20	5	6	7	8	60	5	100	25
21-24	5	6	7	8	60	15	100	25
25-28	5	6	7	8	100	5	20	25
29-32	5	6	7	8	100	5	100	25
33-36	5	6	7	8	100	15	100	25
37-38		8	9		100	30	20	25

Studerade rörmaterial omfattade järnrör, kopparrör och varmförzinkade stålrör. Dessa material används normalt som servisledningar i fastigheter. Totalt åtgick 72 rör av varje material. Varje vattensammansättning testades under 10 veckor.

4. GENOMFÖRANDE

Vatten med en viss sammansättning, tabell 1, fylldes i rör av järn, koppar eller varmförzinkat stål. Efter ett dygn tömdes rören och fylldes ånyo med samma vatten. Vattnet var under dygnet stillastående i ett horisontellt placerat rör. Rören märktes så att de under hela försöksperioden låg i samma läge. Vattnet och metallen stod i kontakt med varandra under dygnet varvid ett jämviktssystem utbildas. Vid korrosionen åtgår syre, därför kommer en syrekonzentrationsgradient att utvecklas i röret och korrosionshastigheten, utfällning och upplösning av skyddande föreningar blir beroende av diffusionen av syre mot metallytan. Som mått på korrosionshastigheten användes halten utlöst metall under dygnet. Provtagning gjordes sex gånger under en tio veckors försöksperiod. Första veckorna togs dubbelprov, därefter togs ett samlingsprov från de två rören för varje vatten och material.

Rörbitarna var av 500 mm längd med en inre diameter av 20-22 mm, vilket gav area och volym för respektive rör, tabell 2.

Tabell 2 Yta och volym för respektive rörmaterial.

	Area (dm ²)	Volym (ml)
Koppar	2,9	144
Järn	3,1	163
Förzinkat	3,2	171

För utvärdering av korrosionen och korrosionshastigheten räknades utlöst metall i mg/l under 24 h om med hjälp av yta och volym till mg/dm²d. Värdena avsattes i diagram mot pH och kalcium för de olika alkaliniteterna och sulfathalterna. Speciell vikt lades till metallutlösningen efter 8 och 10 veckors försök för att direkt undvika initialkorrosionsförloppet eftersom alla försök startade med nya rör.

5. RESULTAT

Vid korrosionen på koppar, järn respektive zink åtgår syre och hydroxidjon bildas. Hydroxidjoner påverkar pH, vars förändring beror på vattnets totala innehåll av kolsyra ($\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$). Beroende av pH, totalt kolsyrainnehåll och mängden utlöst metall bildas skyddande eller icke skyddande föreningar varigenom korrosionen förhindras mer eller mindre.

Om korrosionen fortgår kommer syrehalten att minska intill metallytan varvid en reducerande miljö kan uppstå. Utfällningar går i lösning eller andra föreningar faller ut. Vad som sker beror av pH och ingående ämnen såsom kolsyra, vätekarbonat eller sulfathalt och metalljon. Fig 7 visar hur syrekonzentrationen under exponeringstiden ändras vid kopparkorrosion.

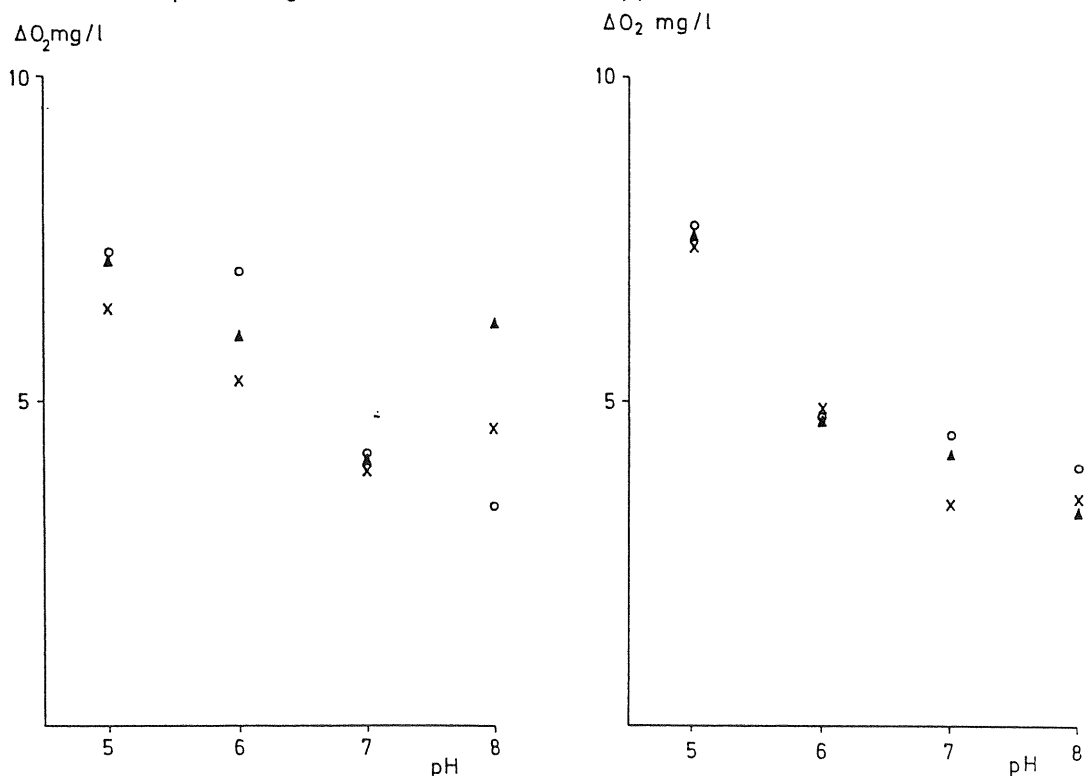
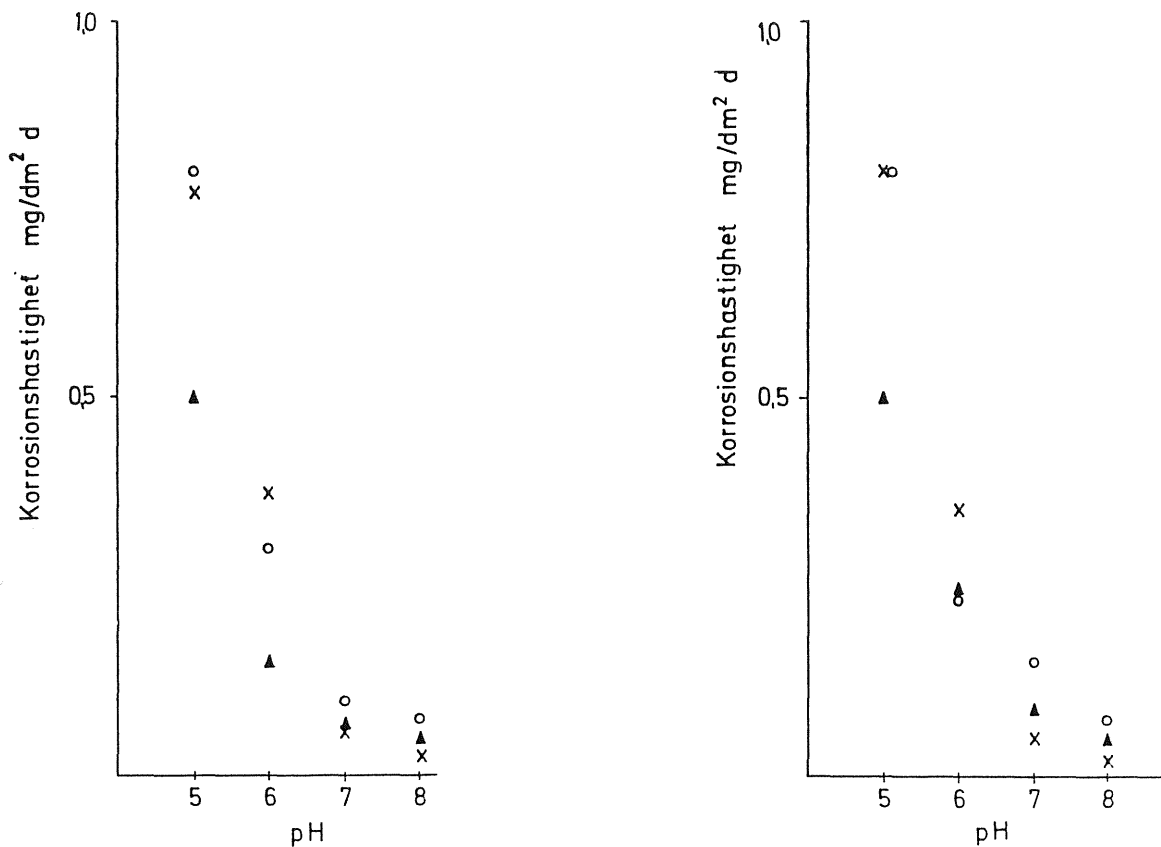


Fig 7 Syrehaltsförändring under ett dygn vid stillestånd beroende av pågående korrosion för koppar vid A) 60 mg HCO_3^- /l och B) 10 mg.
 x 20 mg SO_4^{2-} /l och 5 mg Ca^{2+} /l
 o 100 mg SO_4^{2-} /l och 5 mg Ca^{2+} /l
 ▲ 100 mg SO_4^{2-} /l och 15 mg Ca^{2+} /l

5.1 Kopparrör

En pH-ökning gav en tydlig sänkning av korrosionshastigheten, fig 8 och 9.



Korrosionshastighet mot pH vid olika alkaliniteter vid

Fig 8 20 mg SO₄²⁻/l.
 x 10 mg HCO₃⁻/l
 o 60 mg HCO₃⁻/l
 ▲ 100 mg HCO₃⁻/l

Fig 9 100 mg SO₄²⁻/l.
 x 10 mg HCO₃⁻/l
 o 60 mg HCO₃⁻/l
 ▲ 100 mg HCO₃⁻/l

Då sulfathalten ändras från 20 till 100 mg/l sker ingen uttalbar förändring av korrosionshastigheten. En ökning av vattnets kalciumhalt vid samma pH ger en ökad korrosionshastighet, fig 10. Högst är korrosionsökningen för en alkalinitet på 100 mg $\text{HCO}_3^-/1$ vid pH 8. Vid jämförelse mellan olika alkaliniteter vid detta pH är dock korrosionen större vid 60 mg $\text{HCO}_3^-/1$ än vid 10 och 100 mg $\text{HCO}_3^-/1$.

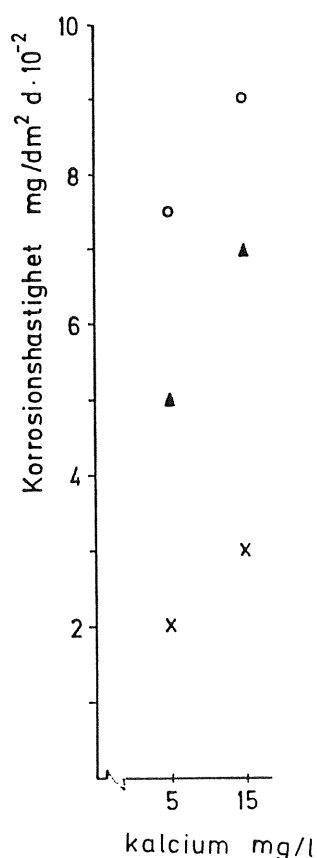


Fig 10 Korrosionshastighet mot kalcium vid olika alkaliniteter vid pH 8.
 x 10 mg $\text{HCO}_3^-/1$
 o 60 mg $\text{HCO}_3^-/1$
 ▲ 100 mg $\text{HCO}_3^-/1$

Korrosionen sker då syrehalten intill metallytan ej är begränsad. Vid minskning av syrehalt går bildade kopparkoxider eller kopparkarbonater i lösning och metallytan blir fri varvid korrosionen fortsätter då nytt vatten tillförs. Vid pH 6 och hög halt kolsyra är korrosionshastigheten som högst.

5.2 Järnrör

Korrosionshastigheten är beroende av pH. Låga pH-värden ger kraftig ökning av utlöst järn, vilket framgår av fig 11 och 12.

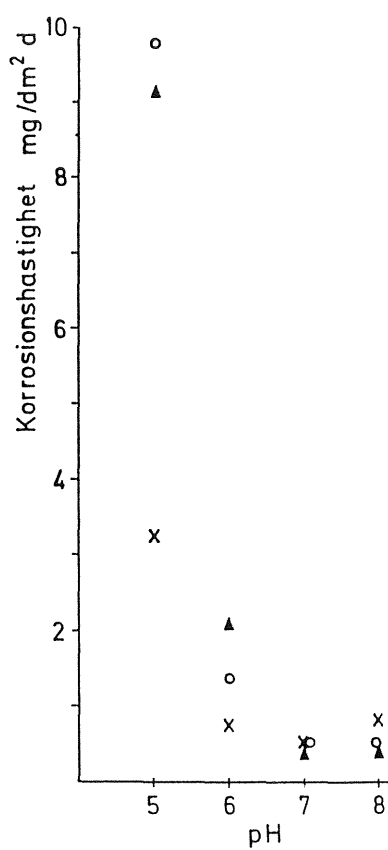


Fig 11 Korrosionshastighet mot pH vid olika alkaliniteter vid 20 mg SO₄²⁻/l.
x 10 mg HCO₃⁻/l
o 60 mg HCO₃⁻/l
▲ 100 mg HCO₃⁻/l

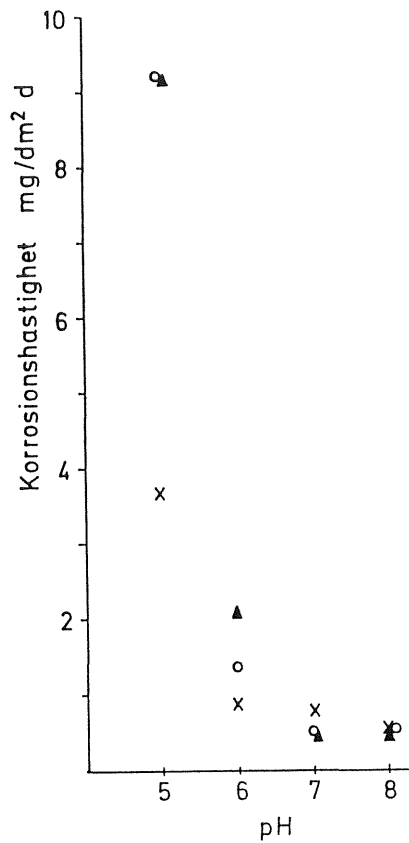


Fig 12 Korrosionshastighet mot pH vid olika alkaliniteter vid 100 mg SO₄²⁻/l.
 x 10 mg HCO₃⁻/l
 o 60 mg HCO₃⁻/l
 ▲ 100 mg HCO₃⁻/l

Skillnaden i korrosionshastighet vid ändrad sulfatkoncentration är obetydlig. Vid låg alkalinitet vid pH 5 är kolsyrakoncentrationen låg vilket kan förklara den lägre korrosionshastigheten. Vid pH 7 och 8 bildas FeCO₃ i närvaro av vätekarbonat. Tillkomsten av kalcium ändrar inte korrosionshastigheten påtagligt. Skyddsskiktet kan härvid utgöras av FeCO₃ och CaCO₃, fig 13 och 14. CaCO₃-utfällning sker, som tidigare nämnts, i ringa omfattning då vattnet står stilla i röret.

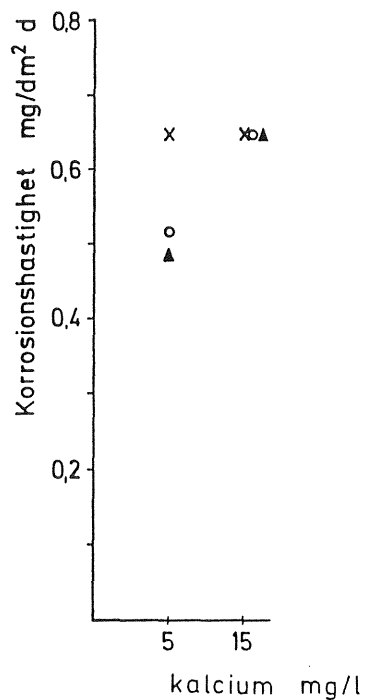


Fig 13 Korrosionshastighet mot kalcium vid olika alkaliniteter vid pH 7.

x 10 mg HCO₃⁻/l
 o 60 mg HCO₃⁻/l
 ▲ 100 mg HCO₃⁻/l

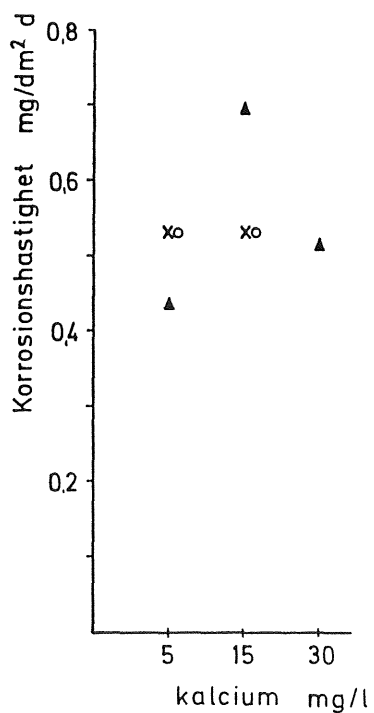


Fig 14 Korrosionshastighet mot kalcium vid olika alkaliniteter vid pH 8.

x 10 mg HCO₃⁻/l
 o 60 mg HCO₃⁻/l
 ▲ 100 mg HCO₃⁻/l

Vid pH-höjning ökar korrosionen genom att den utlösta Fe^{2+} -jonen övergår till Fe^{3+} vilket ökar möjligheten för utfällning av FeOOH som inte bildar ett effektivt skyddsskikt, se fig 11 vid pH 8 och låg alkalinitet.

5.3 Förzinkade rör

Vid pH under 6 ökar korrosionshastigheten kraftigt speciellt märkbart i vatten med alkalinitet 60 och 100 $\text{mg HCO}_3^-/1$, fig 15 och 16. Vid låga pH är koncentrationen av kolsyra hög.

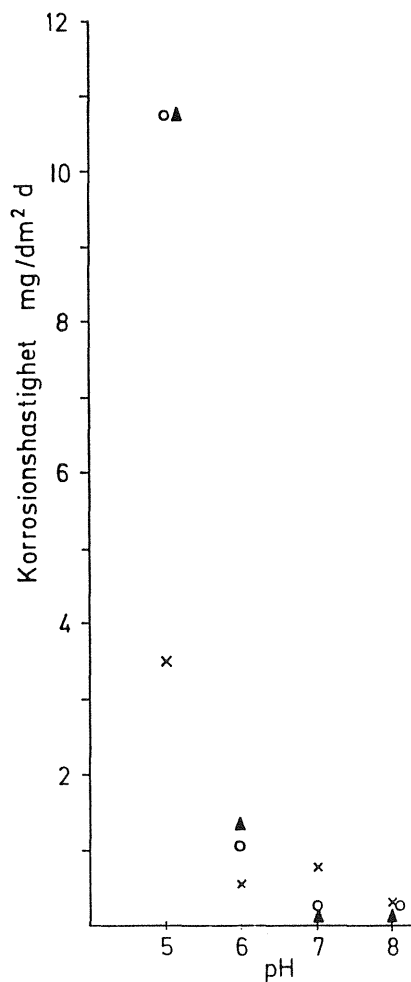


Fig 15 Korrosionshastighet mot pH vid olika alkaliniteter vid 20 $\text{mg SO}_4^{2-}/1$.
 x 10 $\text{mg HCO}_3^-/1$
 o 60 $\text{mg HCO}_3^-/1$
 ▲ 100 $\text{mg HCO}_3^-/1$

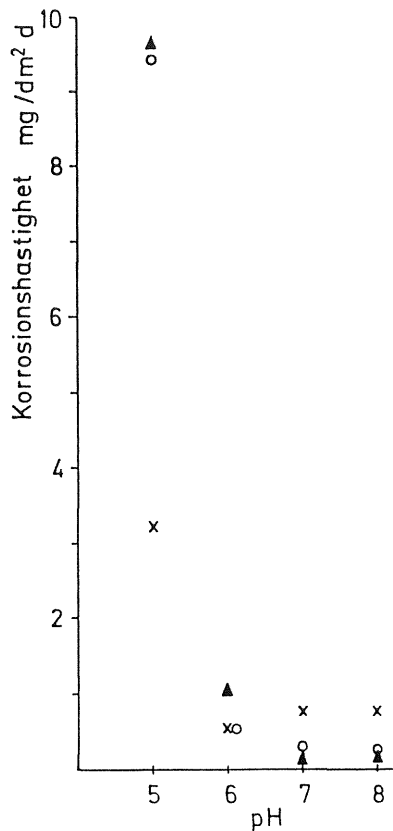


Fig 16 Korrosionshastighet mot pH vid olika alkalinitet vid 100 mg SO₄²⁻/l.
 x 10 mg HCO₃⁻/l
 o 60 mg HCO₃⁻/l
 ▲ 100 mg HCO₃⁻/l

Zinklagret utanpå stålröret är mellan 50-75 µm tjockt, vilket motsvarar mellan 400 och 600 g/m². Detta lager kan beräknas finnas kvar vid en jämn avfrätning vid pH 5 (HCO₃⁻ 60 och 100 mg/l) i 1,5 år, vid pH 5 (HCO₃⁻ 10 mg/l) i 4,5 år och för pH 8 i 30 år.

En ökad sulfathalt förändrar inte korrosionshastigheten. En ökning i kalciumhalt ger heller ingen större ändring i korrosionshastigheten, fig 17. Detta kan förklaras med att ingen CaCO₃ fälls ut i stillastående vatten. Vid pH 8 ger en ökad alkalinitet en större effekt på korrosionshämmning än ökad kalciumhalt.

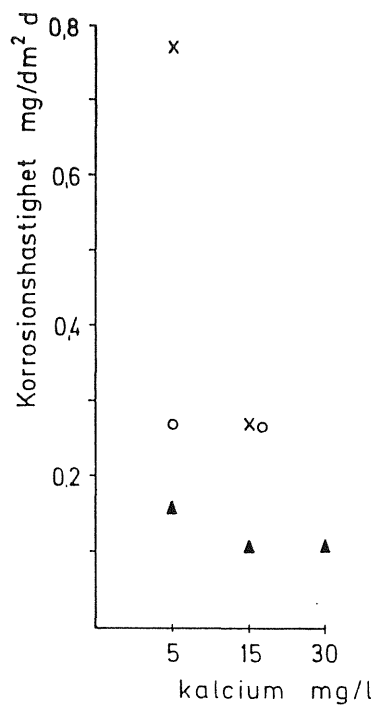


Fig 17 Korrosionshastighet mot kalcium vid olika alkalinitet
 x 10 mg HCO₃⁻/l
 o 60 mg HCO₃⁻/l
 ▲ 100 mg HCO₃⁻/l

6. DISKUSSION

För enskilda hushåll med sura brunnar gäller i första hand att höja pH för att minska mängden utlöst metall.

Har fastigheten övervägande kopparrör och förzinkade rör bör i första hand pH höjas utan att öka kalcium och alkalinitet (vätekarbonat). För kopparrör rekommenderas $\text{pH} > 7,5$ och för förzinkade rör > 7 . För järnrör gäller att pH kan tillåtas vara lägre än för koppar och vätekarbonathalten bör vara hög. Det är positivt med en viss kalciumhalt 15-30 mg Ca/l.

Av ovanstående framgår att det är viktigt att hålla sig till ett material och inte blanda materialen. Viktigt att veta är också att gamla förzinkade rör, då zinken är bortfrätt, övergår att bli rena järnrör med samma egenskaper som dessa. Då bör vattensammansättningen anpassas till detta. Lämpliga åtgärder som kan användas för att minska korrosion i kallvatten bör vara:

För kopparrör pH-höjning

För zinkrör pH-höjning med viss alkalinitetshöjning

För järnrör Måttlig pH-höjning och alkalinitets- och eventuell kalciumhöjning

Korrosionen på undersökta material ökar markant då pH-värdet är under 6.

Korrosionsstudierna har utförts under preciserade betingelser i laboratorieskala. Försöksmetodiken har i viss mån anpassats för att efterlikna de förhållanden som beträffande uppehållstid råder i enskilda fastigheter. Röribitar av materialen har fyllts och tömts på vatten varje dygn under en 10-veckors period. Halten metall har analyserats efter 1, 2, 4, 6, 8 och 10 veckor. Inverkan av följande vattenparametrar har studerats: pH (pH 5 - pH 8), vätekarbonat (10, 60, 100 mg HCO_3^- /l), kalcium

(5, 15 mg Ca²⁺/l), sulfat (20, 100 mg/l). Totalt har 38 vattensammansättningar undersökts.

Resultaten av undersökningen har delvis presenterats vid IWSA-Congress i Rom november 1986.

7. SAMMANFATTNING

Vid korrosion av koppar, järn och zink åtgår syre och en syre-koncentrationsgradient utvecklas i röret. Korrosionshastighet, utfällning och upplösning av korrosionsprodukter blir beroende av diffusion av syre mot metallytan. Som mått på korrosionshastighet användes halten metall i vattnet. Om utfällda föreningar ger eller inte ger skyddande skikt på metallytan beror också på vattensammansättningen. De undersökta vattensammansättningarna karaktäriserades dels som surt grundvatten och dels som vatten där åtgärder mot korrosion har satts in. Följande parametrar studerades: pH 5-8, totalt innehåll av kolsyra 10, 60 och 100 mg HCO_3^- /l, kalciuminnehåll 5 och 15 mg Ca^{2+} /l och sulfatinnehåll 20 och 100 mg SO_4^{2-} /l.

Resultatet beträffande kopparkorrosion visade att korrosionshastigheten minskar då pH höjs (> 7,5). En höjning av sulfathalten gav ingen ändring av korrosionshastigheten. Då kalciuminnehållet respektive innehåll av kolsyra/vätekarbonat ökade så ökade korrosionshastigheten på koppar.

Järnkorrosionen ökade markant då pH var < 6. Vid pH 7 och 8 och vid samtidig hög alkalinitet var korrosionshastigheten mycket låg. Kalcium ändrade ej korrosionshastigheten i denna studie. Även sulfathaltsändring gav oförändrad korrosionshastighet.

I vatten med pH < 6 och högt innehåll av kolsyra ökade korrosionshastigheten kraftigt på zink. Då zinklagret är 50-75 μm tjockt beräknas detta under rådande betingelser kunna finnas kvar cirka 1,5 år. Vid pH 8 och hög alkalinitet räcker zinklagret däremot i cirka 30 år. Varken kalcium eller sulfathalt påverkade korrosionshastigheten för zink.

8. SUMMARY

During the corrosion process oxygen is consumed and an oxygen concentration gradient is developed within the pipe. The corrosion rate, precipitation of corrosion products depend on the diffusion of oxygen towards the metal surface. As a measurement of corrosion rate the metal concentration in the water was used. Whether the precipitated products give protective coatings or not depend on the water constituents. The examined waters may be characterized as acid groundwaters.

The following parameters have been studied pH 5-8, hydrogen carbonate concentrations in the range of 10-100 mg HCO_3^- /l, calcium concentrations 5 and 15 mg Ca^{2+} /l and sulphate concentrations 20 and 100 mg SO_4^{2-} /l.

The results concerning copper corrosion showed that corrosion decreased at pH above 7.5. An increase in sulphate concentration did not give any change in corrosion rate. An increase in the amount of calcium and carbon dioxide/hydrogen carbonate increased the corrosion rate of copper. The consequence of this result is that treatment procedures that implies a marked increase of these components should be used with care.

Iron corrosion was high when pH was lower than 6. At pH between 7-8 at the same time as the concentration of hydrogen carbonate was high, the iron corrosion rate was very low. In this study no correlation between iron corrosion and calcium concentration was found which might be explained by the fact that the water was standing still in the pipe. Even an increase in sulphate concentration from 20 to 100 mg/l did not change the corrosion rate.

In waters with low pH ($\text{pH} < 6$) and a high concentration of carbone dioxide the corrosion rate of zinc was high. If the zinc layer is 50-75 μm thick this layer will last, during this conditions, for 1.5 years. At pH 8 and a high hydrogen carbonate concentration the layer will last for a long periode. Neither calcium nor sulphate changed the corrsioin rate on zinc.

REFERENSER

1. Baylis J.R. (1926): Factors other than Dissolved Oxygen Influencing the Corrosion of Iron Pipes, Ind. Eng. Chem. 18, 370-380.
2. Campbell H.S. och Turner M.E.D. (1980): The Influence of Trace Organics on Scale Formation and Corrosion, BNF Metals Technology Centre, MP 596, Oxfordshire, England.
3. Cox S.A. och Dillon B.I. (1980): Cuprosolvency in Adelaide Water, Silver Jubilee Conference, Australian Corrosion Association, Adelaide, Australien.
4. Cruse H., von Franqué O. och Pomeroy R.D. (1985): Corrosion of Copper in Potable Water System, Chapter 5, från International Corrosion of Water Distribution System, en rapport från AWWA Research Foundation, USA och DVGW - Forschungsstelle am Engle-Bunte Institut der Universität Karlsruhe, Tyskland.
5. von Franqué O., Gerth D. och Winkler B. (1972): Einzelergebnisse aus laufenden Untersuchungen zum Verhalten von Kupferrohren in Trink- und Brauchwässern und Darstellung des neusten Standes der Gesamtschadensentwicklung von Kupferrohren, Werkst. u. Korr. 23, 4, 241-246.
6. von Franqué O., Gerth O. och Winkler B. (1975): Ergebnisse von Untersuchungen an Deckschichten in Kupferrohren, Werkst. u. Korr. 26, 4, 255-258.
7. Gilbert P.T. (1966): Dissolution by Fresh Waters of Copper from Copper Pipes, Wat. Treat. and Exam. 15, 165-186.
8. Hilburn R.D. (1983): Modeling Copper Corrosion in Water with low Conductivity by using Electrochemical Techniques, Jour. AWWA 75, 149-154.
9. Kooijmans, J. (1938): Korrosion und Schutzschichtbildung durch Leitungswasser, DGW 81, 611-633.
10. Kristiansen, H. (1982): Corrosion of Copper by Soft Water with Different Content of Humic Substances and Various Temperatures, Vatten 38, 2, 181-188.
11. Kuch, A. and Sontheimer, H. (1986): Instationäre Korrosion - Eine Ursache der Rostwasserbildung in Wasserteilungsnetzen, Gwf-Wasser/Abwasser 127, 621-629.

12. Kölle, W. and Sontheimer, H. (1977): Untersuchungen zur Schutzschichtbildung in Gussrohren, vom Wasser 49, 277-294.
13. Larson, T.E. (1960): Loss in Pipeline Carrying Capacity Due to Corrosion and Tuberculation, J. AWWA 52, 1263-1270.
14. Larson, T.E. and King, R.M. (1954): Corrosion by Water at Low Flow Velocity, J. AWWA 46, 1-9.
15. Larson, T.E. and Shold, R.V. (1958): Current Research on Corrosion and Tuberculation of Cast Iron, J. AWWA 50, 1429-1432.
16. Linder, M. and Lindman, E.K. (1982): Undersökning av punktfrätning Typ III i kopparrör, BFR, Research anslag 791011-3, Stockholm, Sweden.
17. Mattsson E. (1970): Elektrokemi och korrosionslära, Bulletin nr 56, Korrosionsinstitutet, Stockholm.
18. McCauley, R.F. (1960): Controlled Deposition of Protective Calcite Coatings in Water Mains, J. AWWA 52, 1386-1396.
19. Meyer, E. (1981): Gesetzmässigkeiten des Eintrags von Schwermetallen in das Trinkwasser durch Rohrwerkstoffe bei unterschiedlicher Wasserbeschaffenheit, Schr.-Reihe Verien WaBoLu 52, 9-30.
20. Obrecht, M.F. and Pourbaix, M. (1967): Corrosion of Metals in Potable Water Systems, J. AWWA 59, 8, 977-992.
21. Olson, L.K. and Twardowski, C.J. (1975): FeCO_3 , US Fe(OH)_3 , Precipitation in Water-Treatment Plants, J. AWWA 67, 150-153.
22. Pisigan, R.A. and Singley, J.E. (1987): Influence of Buffer Capacity, Chlorine Residual, and Flow Rate on Corrosion of Mild Steel and Copper, J. AWWA 79, 62-70.
23. Singer, P.C. and Stumm, W. (1970): The Solubility of Ferrous Iron in Carbonate-bearing Waters, J. AWWA 62, 198-202.
24. Snoeyink, V.L. and Jenkins, D. (1980): Water Chemistry, Ed. by Johan Wiley & Sons, New York, USA.
25. Sontheimer, H., Kölle, W. and Snoeyink, V.L. (1981): The Siderite Model for the Formation of Corrosion-Resistant Scales, J. AWWA 73, 572-587.

26. Stumm, W. and Lee, G.F. (1961): Oxygenation of Ferrous Iron, *Ind. Eng. Chem.* 53, 143-146.
27. Stumm, W. and Morgan, J.J. (1981): *Aquatic chemistry*, 2nd Ed. by John Wiley & Sons, New York, USA.
28. Sunda, W.G. and Hanson, P.J. (1979): Chemical Speciation of Copper in River Water, Chapter 8. Effect of Total Copper, pH, Carbonate and Dissolved Organic Matter, *Chemical Modeling in Aqueous System*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, D.C., USA.
29. Sung, W. and Morgan J.J. (1980): Kinetics and Product of Ferrous Iron Oxygenation in Aqueous Systems, *Env. Scienc. & Techn.* 14, 561-568.
30. Tronstad, L. and Veimo, R. (1940): J. Preliminary Researchers on the Action of Water on Copper Pipes, *J. Inst. Metals* 66 (1940), 17-33.
31. Trusell R R och Wagner I (1985): Corrosion of Galvanized Pipe, Chapter 3, från *International Corrosion of Water Distribution System*, en rapport från AWWA Research Foundation, USA, och DVGW - Forschungsstelle am Engle-Bunte Institut der Universität Karlsruhe, Tyskland.
32. Whitman, G.W., Russell, R.P. and Altieri, V.J. (1924): Effect of Hydrogen - Ion Concentration on the Submerged Corrosion of Steel, *Ind. Eng. Chem.* 16, 665-670.
33. Vik Arctander, E. and Bjerkelund, E. (1985): Alkalisering av drikkevann, korrosjonskontroll, NTNFS utvalg for drikkevannsforskning, *Drikkevannsrapport 12*, Oslo, Norway.

