

VA-dagene i Midt-Norge
Stjørdal, Rica Hell Hotell, Værnes, 30-31.10.2013

Korrosjonskontroll og vannglass: *Erfaringer og praktiske råd ved oppstart og drift*

prof. Stein W. Østerhus
Institutt for Vann og miljøteknikk, NTNU

Innhold

- Innledning
- Historikk og status
- Bruk og virkemåte
- Effekt og erfaring
- Konklusjon/anbefaling

Vannglassbruk internasjonalt - historikk

- 1640: Løselige alkaliske silikater observert av Van Helmont.
- 1648: Johann Rudolf Glauber (1604-1670) lagde fluid silika (smelta pottaske, K_2CO_3 og silika, SiO_2).
- 1825: Von Fuchs lagde vannglass.
- 1920: Ble vannglass brukt som korrosjonsinhibitor.
- 1945: Stericker: korrosjons beskyttende film på bl.a. jern.
- Mye dokumentasjon på vannglass som kompleksbinder og problemløser for rødt vann.
- Vannglass er oftest brukt sammen med andre inhibitorer (fosfat, sink).
- Generell enighet om at silikat reagerer med sement og danner beskyttende forbindelser (ikke-løselige Ca-silikater).
- Mye dokumentasjon og generelt god effekt på kobber (og spesielt bly).
 - pH effekt som enkelte hevder løses minst like godt med lut (Benjamin 1996).
- Svært variabel og ofte dårlig effekt på jernkorrosjonshastigheten.
 - Avhengig av vannkvaliteten.



Johann Rudolf Glauber

Vannglass bruk i Norge - historikk

- Anders Haavik har vært (og er fortsatt) ildsjelen som har fått VA-Norge til å bruke vannglass
- 1992: Introdusert i Norge som metode for korrosjonskontroll i drikkevann
 - av Akzo Nobell Chemicals AS som senere blir PQ Silica og PQ Norge
- 1993: Pilotforsøk i Inderøy kommune utført i testtrigg av oppgravde rør
- 1994: Tillatelse fra Statens Institutt for Folkehelse til bruk av vannglass for korrosjonskontroll
- 1994: Pilotforsøk på grenledning i Inderøy kommune
- 1995: Oppstart av fullskala drift i Inderøy kommune som den første
- 2000: ca 90-100 vannverk benytter vannglass for korrosjonskontroll
 - I hovedsak små vannverk
- 2003: PQ Norge opphører og BIM Norway blir eneste vannglassprodusent i Norge
- 2010: ca 210-220 vannverk benytter vannglass for korrosjonskontroll
 - Også noen store anlegg er i ferd med å ta i bruk vannglass

Status: Vannglass for korrosjonskontroll

- BIM Norway i Drammen er eneste produsent i Norge
 - Etablert 1910, vannglassproduksjon fra 1974
- Leverer 2 typer vannglass:
 - Krystasil 40 (overflatevann) og
 - Krystasil 40R2 (grunnvann)
- Benyttes av ca 210 – 220 vannverk over hele landet
 - Flest små vannverk
 - Også store vannverk i senere tid: Hammerfest, Tromsø (fra 2011), Glitrevannverk (125 000 pe)
- Pris: fast NOK 1910 pr tonn opplastet i Drammen
 - Frakt kommer i tillegg som en viktig del av totalkostnaden
- Korrosjonskontroll på vannverk er kun en av minst 200 andre anvendelser av vannglass
 - Avgiftning av vann til smoltanlegg (ca 120 millioner smolt)
 - Sement, cellulose, offshore, osv

Vannglassdosering

■ Spesifikasjoner vannglass:

- Natrium silikat
- Vanlig: $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3.22$
- (eller $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 2.05$)
- $\text{pH} = 11.3$
- 27-28 Wt % SiO_2 .
- Tetthet = 1.38 g/cm^3 .

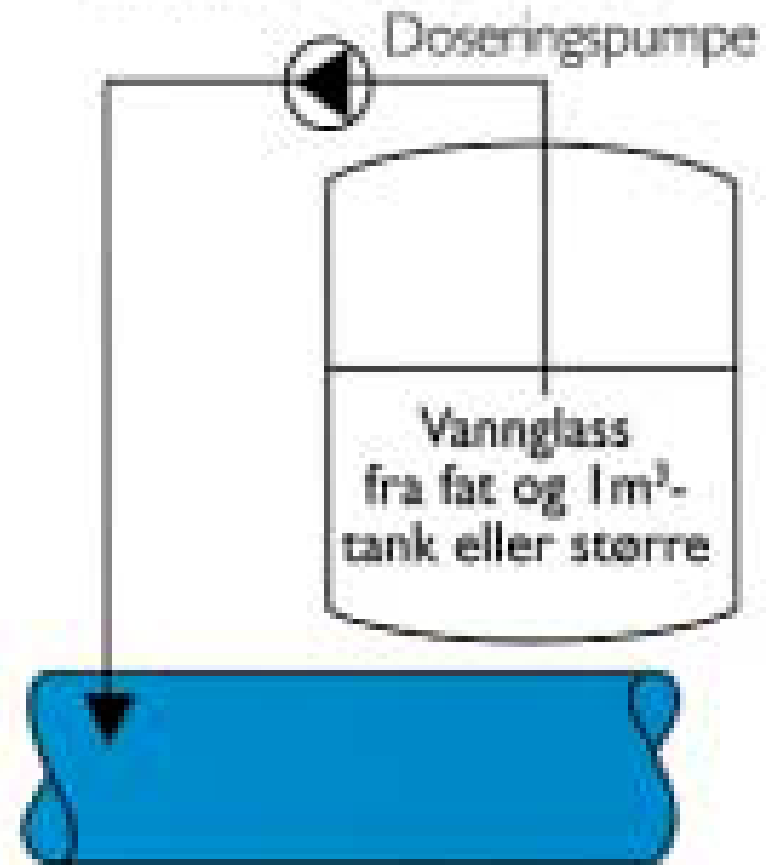
■ Typisk dose:

- Dose = 10-15 mg SiO_2 /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.

ENKEL DOSERING



Hva er vannglass

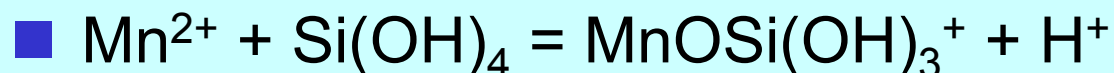
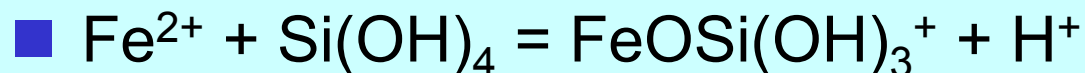
- Vesentlig ringformede polymerer av natrium silikat ($\text{Na}_2\text{O} * n\text{SiO}_2$) med forskjellige $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -forhold.
 - $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ på ca 3.2 er vanlig i Norge
 - $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ på ca 2.05 er også brukt
- Ved tilsetning til vann danner de polymere forbindelsene monomerer (f.eks. Na_4SiO_4 , H_4SiO_4 , evt ulike silikat ioner).
- H_4SiO_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?

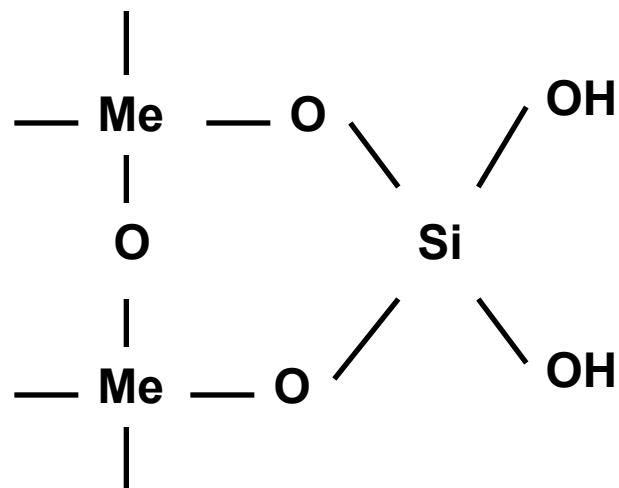
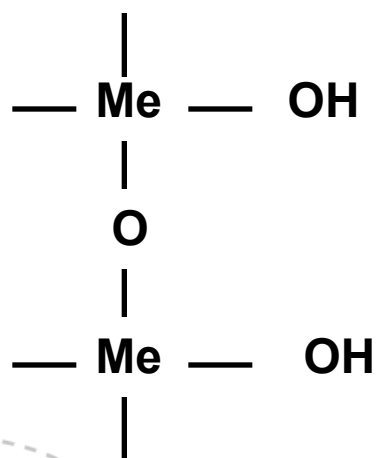
- Kan kompleksbinde metall ion (f.eks. Fe^{2+} , Mn^{2+} , osv) slik at oksydasjon av disse unngås og misfarget vann og turbiditets problemer ikke oppstår.
- Reagere med belegg (metall oksyder) og danner løslige forbindelser slik at f.eks. gammel rust fjernes.
- Silikat reagerer med korrosjonsprodukter 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:



Dosering av vannglass

	<i>Norge</i>	<i>Internasjonalt</i>
Start dose	lav (4 – 8 mg SiO ₂ /L)	høy (25 – 40 mg SiO ₂ /L)
Vedlikeholdsdose	bestemt av pH	bestemt av ønsket SiO ₂ konsentrasjon
Verdi vedlikeholdsdose	10 – 15 mg SiO ₂ /L	4 – 25 mg SiO ₂ /L
Effekt på vannkvalitet	generelt god	generelt god
Effekt på korrosjon	generelt god	blandet
Bruk	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.

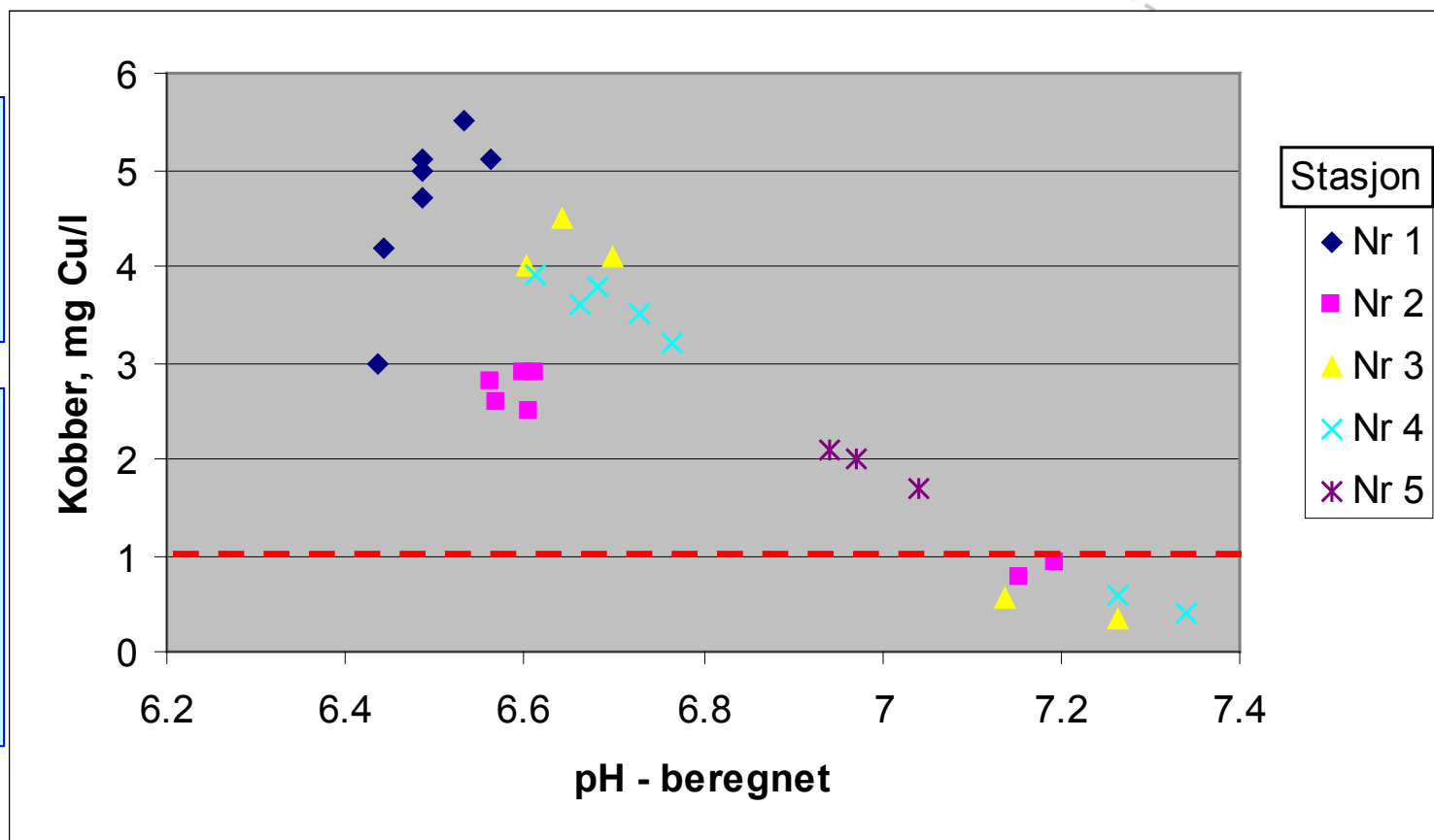
ERFARING: Beskyttelse av kobber

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 ¹

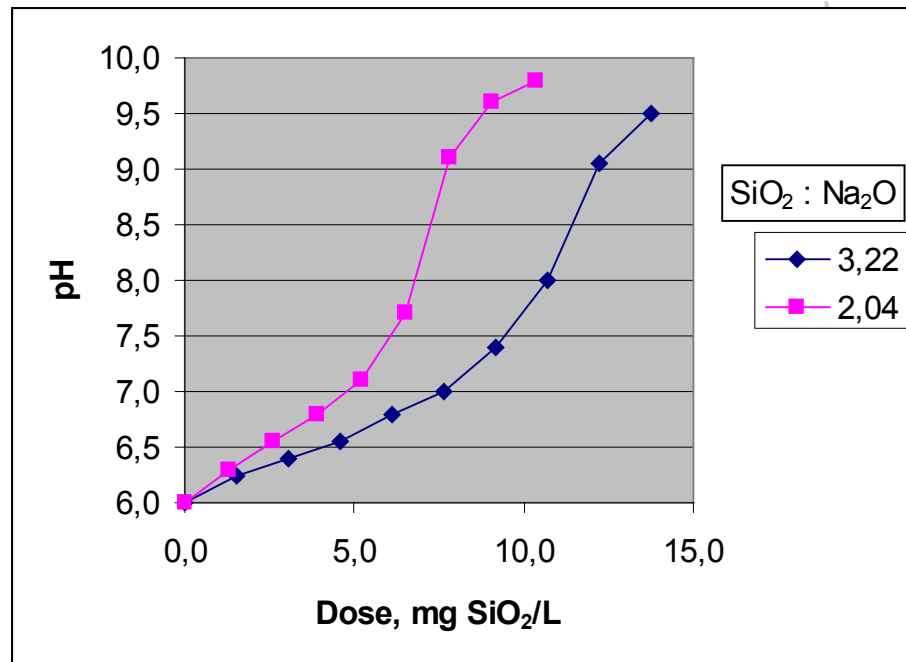
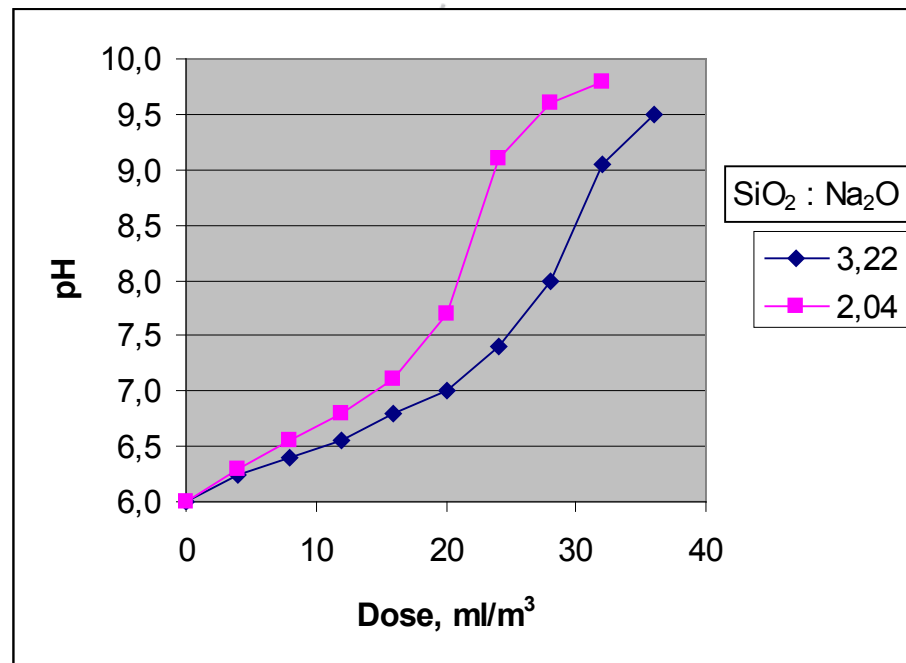
■ Typisk norsk råvannskvalitet:

- pH = 6.0
- Alkalitet = 0.04 mmol/l
- Fri CO₂ = 5 mg/L

■ Sammenligning av to typer vannglass:

- SiO₂ : Na₂O = 3.22.
- 27.7 Wt % SiO₂.
- SiO₂ : Na₂O = 2.04
- 23.5 Wt % SiO₂.

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



Eksempel på vannglassdosering ²

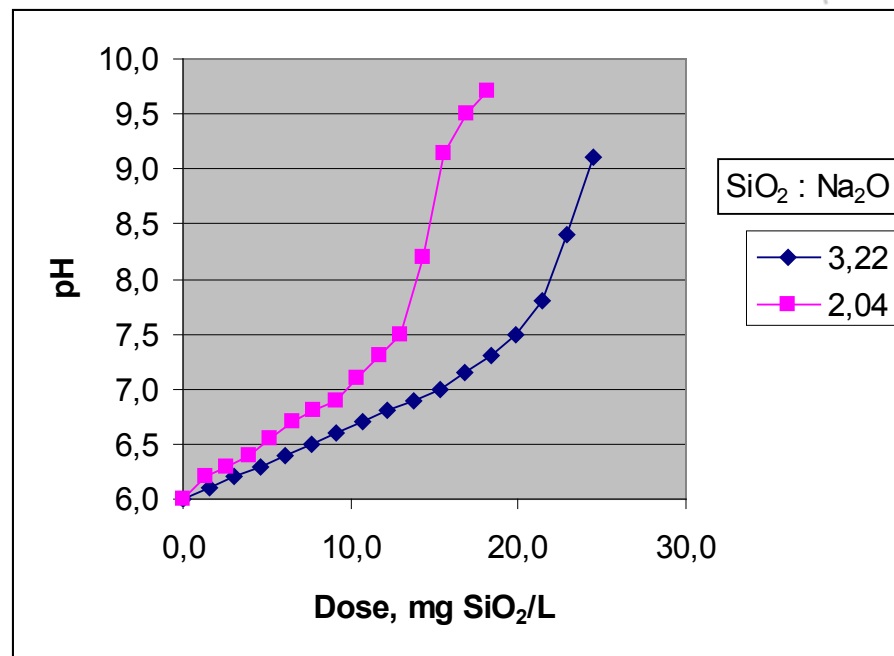
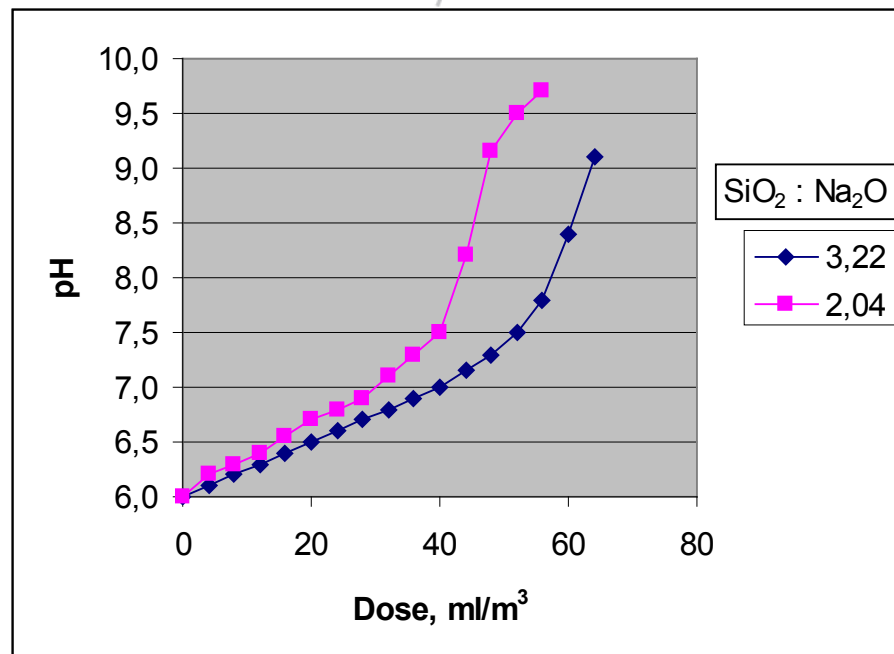
■ Typisk norsk råvannskvalitet:

- pH = 6.0
- Alkalitet = 0.08 mmol/l
- Fri CO₂ = 10 mg/L

■ Sammenligning av to typer vannglass:

- SiO₂ : Na₂O = 3.22.
- 27.7 Wt % SiO₂.
- SiO₂ : Na₂O = 2.04
- 23.5 Wt % SiO₂.

■ Høyere CO₂-innhold øker viktigheten av å benytte type 2.04.



Erfaringer med vannglass (kobber)

- Kraftig reduksjon i kobberkorrosjonen og i konsentrasjonene av kobber i henstandsvann
 - Primær årsak til gunstig effekt er økning i pH (Inderøy 1995, Orkdal 1997, Sogndal 1998, Gloppen 2002)
 - Usikkert om silikat kan gi en gunstig tilleggseffekt
- Også reduksjon i konsentrasjonen av andre metall ioner som kommer fra husinstallasjoner (for eksempel sink, bly, nikkel, krom, osv).
- Enkelte problem å oppnå tilstrekkelig høy pH
 - Mulige årsaker (resultat kan beregnes):
 - Feil dose og/eller feil vannglass type
 - For lav råvanns-pH eller for godt bufret vann
 - Sure reaksjoner som senker pH

ERFARING: Beskyttelse av sement

Tæring og beskyttelse av sement

■ Porevann i likevekt med sementpasta:

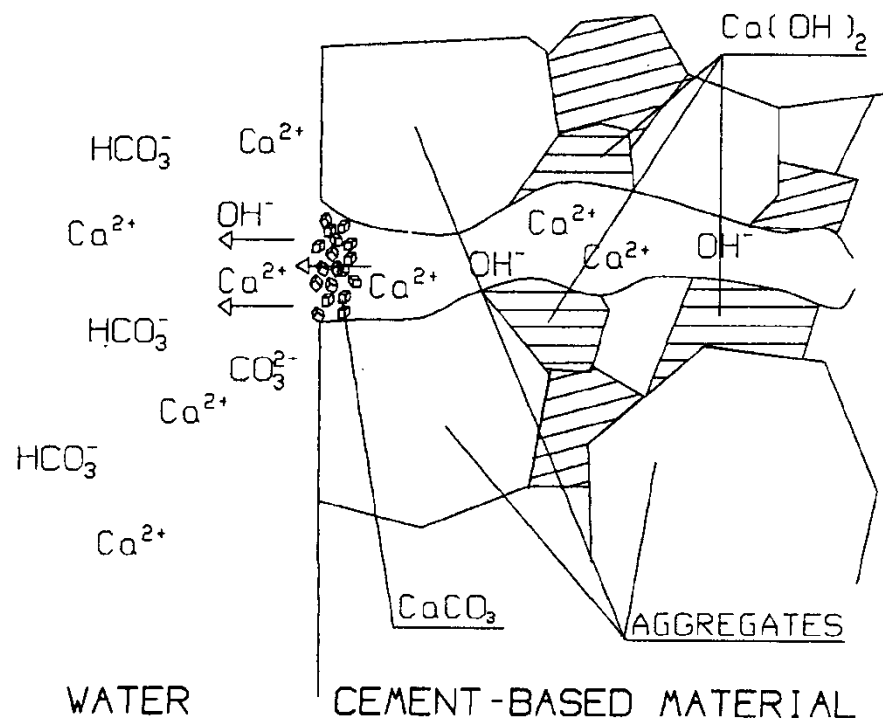
- Høy pH og Ca.
- Evt. også høy Al.

■ Transport av porevann til bulkfasen:

- Økning i pH, Ca og Al.

■ Utfelling og tetting av poreåpningene:

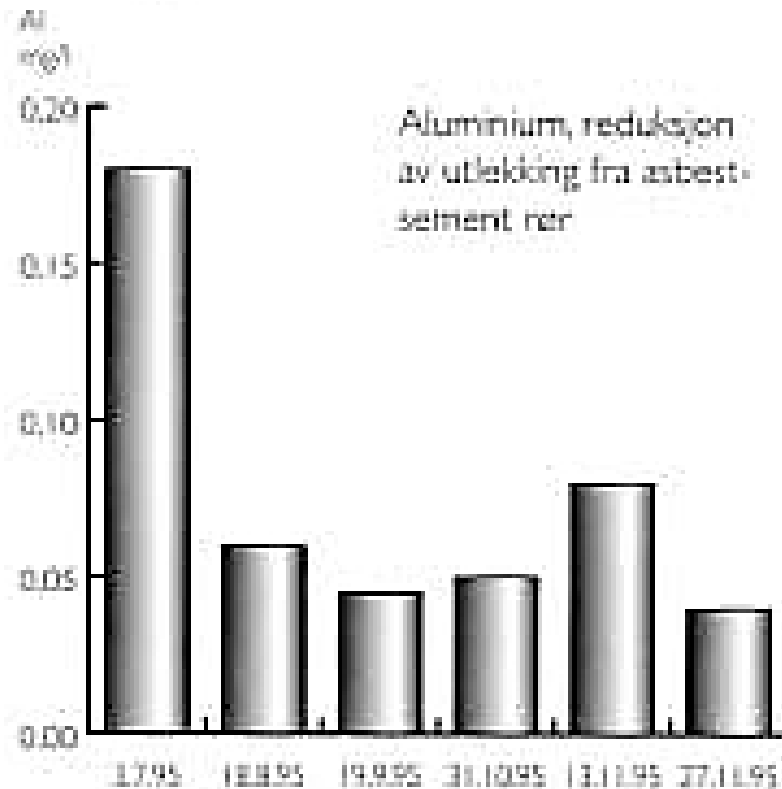
- Belegg av kalsiumsilikater
- Utfelling av CaCO_3 . (alternativt $\text{Al}(\text{OH})_3$).
- Avhengig av vannkvalitet.
- Kalsiumsilikater gir beskyttelse av sementen.



Erfaringer med vannglass (sement materialer)

- God beskyttelse av sement
- Belegg av kalsiumsilikater som tetter sementporene
 - Økt levetid på rørene (Orkdal 1998)
 - Mindre problem med pH-økning (Inderøy 1995, Ellingsøy 2000)
 - Mindre utlekking av kalsium og aluminium (Inderøy 1995, Sogndal 1998, Sætre 1998)
- Enkelte tilfeller av høy pH og forhøyet Al i vannet
 - Lang behandlingstid kan være påkrevet

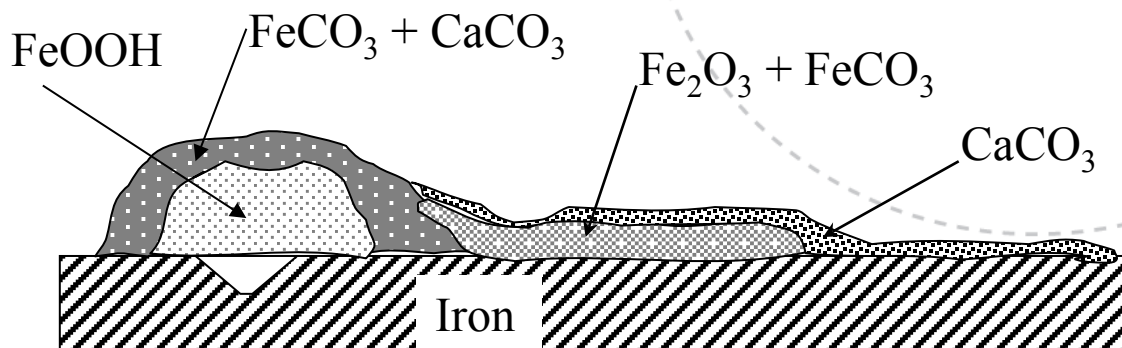
Redusering av aluminium i vannet



ERFARING: Beskyttelse av jern

Dannelse av beskyttende belegg

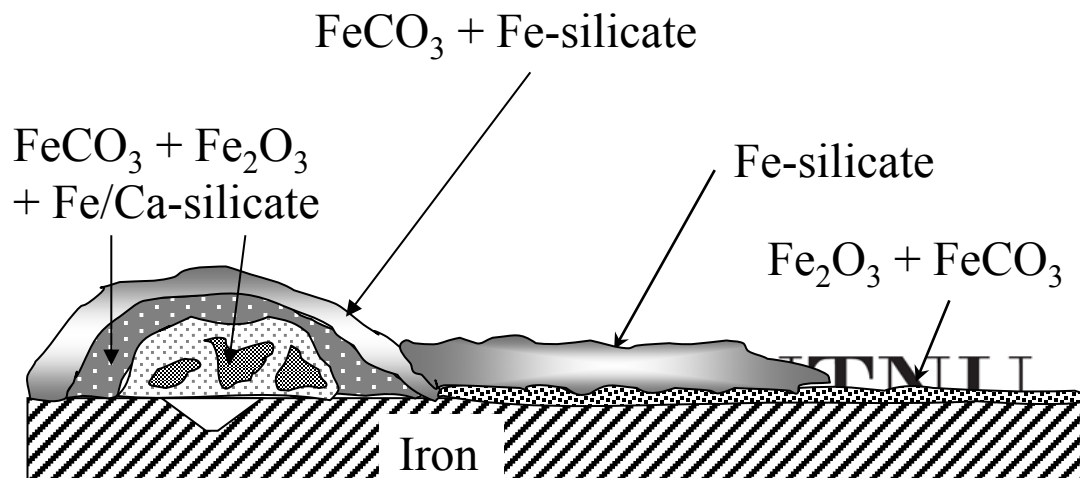
Ved karbonatisering



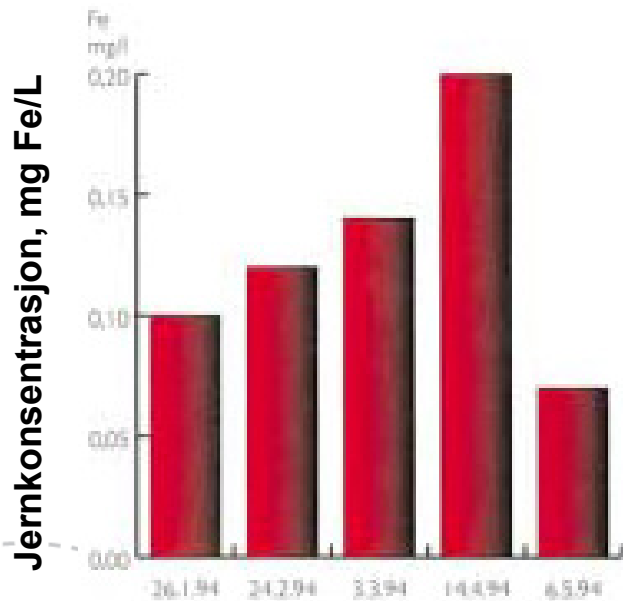
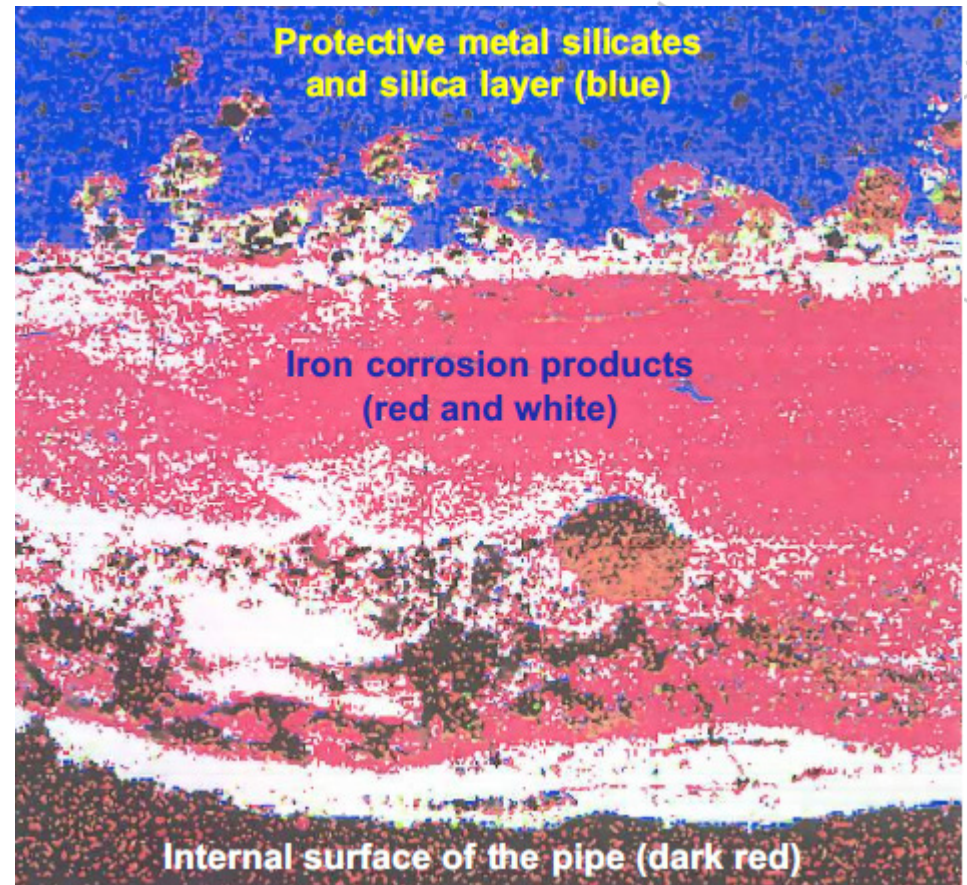
Uten korrosjonskontroll:
Belegg dominert av FeOOH
som er løstsittende og gir
lite korrosjonsbeskyttelse

Ved dosering av
vannglass

Ofte tynnere belegg



Fjerner korrosjonsprodukter og/eller Dekker over korrosjonsprodukter



Erferinger med vannglass (jern) ¹⁾

- Fjerner rustknoller, korrosjonsprodukter, manganbelegg, osv
 - Frigjør fastrustet ventiler og spjeld (Inderøy 1995, Sætre 1999)
 - Mindre friksjon og økt hydraulisk kapasitet (Stamsund 1997)
 - Redusert spylebehov (Stamsund 1997, Gimilvann 1998)
 - Mindre turbiditet og rødt vann problemer pga dannelse av fargeløse kompleks (Sogndal 2000, Mosjøen 2000)
- Fjerner biofilm
 - Mindre begroing og slam (Årnes Vannverk 1999, Inderøy 2000)
- Rustbeskyttende belegg
 - Redusert jernkonsentrasjon (Inderøy 1995, Orkdal 2000)
- Redusert korrosjonshastighet
 - Økt levetid på ledningsnett (Orkdal 1998, Skullerud 1999, Orkdal 2005, Meråker 2005)

Erfaringer med vannglass (jern) ²⁾

- Kan gi problemer med høy turbiditet og jern konsentrasjon
 - Årsak: For høy start-dose eller generell overdosering
- Kan gi jernutfellinger og slamansamlinger på utsatte steder
- I enkelte tilfeller kan lang behandlingstid være påkrevet før ønsket effekt nås
- Problemer med å nå tilstrekkelig høy pH i enkelte tilfeller
- Effekten er vannkvalitetsavhengig
 - Best effekt i ionefattig vann
- Mulige vannkvalitets- og/eller korrosjonsproblem i blandings-soner mellom karbonatisert og vannglassdosert vann
 - Høy Ca-konsentrasjon kan virke negativt sammen med vannglass
 - Variasjoner i vannkvalitet (pH, Ca, alkalitet, SiO₂) virker negativt
 - Virkningsmekanisme karbonatisering/vannglass er ulike
 - ...men lite dokumentasjon

Optimal vannglassdosering

- Beskyttelse av kobber
 - $\text{pH} > 8.0$
- Beskyttelse av sementbaserte materialer
 - Høyt SiO_2 -innhold (ca 10 – 15 mg SiO_2/L)
- Beskyttelse av jern
 - Svært komplekst, men god effekt kan forventes dersom:
 - $\text{pH} \sim 7.5\text{--}8.5$, ca 5-15 mg SiO_2/L , strømningshastighet $> 0.10 - 0.15$ m/s.
 - Avhengig av vannkvaliteten
 - Høy kalsiumkonsentrasjon ($> \text{ca } 10$ 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.
 - Fortsatt behov for mer kunnskap

Sekundære uønskede effekter

Dannelse av uønsket belegg:

- Varmtvannssystem er ikke noe problem fordi løseligheten til SiO_2 øker med økende temperatur (i motsetning til for CaCO_3)
- «Scaling» i industri applikasjoner
 - Lavtrykk dampproduksjon (oppkonsentrering: utfelling SiO_2 , Al- og Fe-silikater)
 - Høytrykk dampproduksjon (SiO_2 utfelling i dampen på lavtrykkssiden)
 - Membraner (RO og NF), f.eks. i næringsmiddel- eller farmasøytisk industri
- Husholdning
 - Belegg på glasstøy, i dusj, overflater med vann søl, osv
- Industri som av en eller annen grunn ønsker lite silikat
 - Pga f.eks. uønsket utfelling, kompleksbinding, reaksjon, osv
- Fjerning av silikat (krav om ultra rent vann)
 - Silikat er vanskelig å fjerne (vanskeligere enn kalsium/hardhet)
 - Ionebytte: vanskelig pga SiO_2 ikke er ionisert og har lav selektivitet. Mulig men krever hyppig og grundig regenerering
 - RO: effektivt, men må benytte lav «recovery» for å unngå «scaling»

Oppstart

For høy startdose kan medføre vannkvalitetsproblemer. Derfor:

- Start med en lav vannglassdose
 - Analyser vannkvalitet ute på ledningsnettet
 - Påse at uønsket vannkvalitetsendring (turbiditet, jern, aluminium, osv) ikke skjer ute på ledningsnettet
 - Dersom vannkvalitet på nettet er stabil, kan vannglassdosen gradvis økes
 - Fortsett å påse at uønsket vannkvalitetsendring ikke skjer ute på ledningsnettet
 - Fortsett å gradvis øke vannglassdosen inntil ønsket pH (eller silikat konsentrasjon er nådd)
 - Dette tar normalt noen måneder, men både kortere og lengre tid forekommer
-
- Tiden det tar å få full effekt på et ledningsnett (dvs fjerne belegg/rust/korrosjonsprodukter og danne korrosjonsbeskyttende film) kan variere mye fra noen måneder til år
 - Avhengig av vannkvalitet og ledningsnett (material, tilstand, oppholdstid, strømningshastighet, osv)

Noen vanlige driftsproblem og tiltak

- Når ikke tilstrekkelig høy pH
 - For lav dose
 - Feil type vannglass
 - Uegnet råvannskvalitet
 - Teoretiske beregninger og vurdering kan/bør utføres
- Ønsket effekt oppnås ikke
 - Uegnet råvannskvalitet eller distribusjonssystem
 - Dårlig drift
- Problemer med høy turbiditet
 - For høy dose
 - Langt og komplisert system (lang behandlingstid kan være påkrevet)
- Belegg-problemer i industri
 - Kan være aktuelt i forbindelse med dampproduksjon, dampturbin, membranlegg, osv som krever ultra-rent vann
 - Fjerning av silikat lokalt

Oppsummering - Vannglass

Fordeler:

- Lave kostnader, enkel og drifte og vedlikeholde
- Kan fjerne belegg og korrosjonsprodukter
- Kan redusere rødt vann problemer
- Generelt god effekt på kobber og sementbaserte materialer, relativt god effekt også på jern

Ulemper:

- Kan gi vannkvalitetsproblemer
- Effekt er avhengig av vannkvalitet
- Mer optimalisering av dose og undersøkelse av effekt er ønskelig.



Kan betraktes som likeverdig med karbonatisering for korrosjonskontroll

Konklusjon og anbefaling

- Generelt kan man anbefale bruk av vannglass for korrosjonskontroll på lik linje med karbonatisering. Dette gjelder også for større vannverk.
 - Gode erfaringer med bruk av metoden – få ulemper
 - Lave kostnader (ca 3 – 10 øre/m³)
 - Enkel å igangsette, drifte og evt avslutte ⇒ Liten risiko
- Lokale forhold bør imidlertid vurderes før valg av metode
 - Råvannskvalitet, materialtyper og ønsket effekt
 - Annen behandling, utstyr, industri, osv
 - Kan være avgjørende om metoden er egnet
 - Viktig med varsling om endring i vannkvalitet
- Effekt av korrosjonskontroll bør i større grad dokumenteres
 - Evaluere effekt av metode
 - Optimalisere driften
 - Øke kunnskap om metoden og effekten av den

A close-up photograph of reddish-brown soil, likely from a forest floor. The soil is crumbly and contains several small, smooth, light-colored stones. Some dark, root-like structures are visible, extending through the soil. The lighting is warm, highlighting the texture of the soil.

Takk for oppmerksomheten !

Spørsmål?