

Effekt av natriumsilikat på jernkorrosjon

Av Stein W. Østerhus, SINTEF og Lars Hem, Aquateam

Sammendrag

Bruk av natriumsilikat (vannglass) for korrosjonskontroll er blitt svært populært i Norge de siste 10 årene. Internasjonalt har det vært brukt som korrosjonsinhibitor i mange tiår. Likevel har man relativt lite kunnskap om virkningen av vannglass, effekt av andre vannkvalitetsparametere, optimale doser og driftsbetingelser, og silikatkjemien. I denne artikkelen er generell silikatkjemi og teori presentert, samt resultater fra forsøk der jernkorrosjon i vann med ulike silikatkonsentrasjoner og pH er blitt undersøkt.

Resultatene viser at vannglass effektivt kan redusere jernkorrosjonen. Dette forutsetter imidlertid tilstrekkelig høy pH (> ca 7.5), ikke for høy kalsiumkonsentrasjon og en optimal silikatdose. Da får man også et silikatholdig belegg av korrosjonsprodukter, og liten grad av groptæring. Er derimot ikke silikatdosen og vannkvaliteten optimal, kan man risikere å forverre korrosjonssituasjonen med både økt jernkorrosjon og økt grad av groptæring. Anvendelse av optimal vannglassdose og betingelser er derfor viktig for å oppnå ønsket effekt.

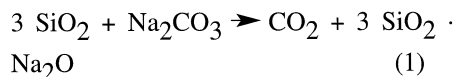
Innledning

Natriumsilikat (vannglass) har vært i bruk som korrosjonsinhibitor i mange tiår både i Europa og USA. På tross av dette, og at en rekke vannverk i Norge har tatt i bruk natriumsilikat de senere årene, har man lite kunnskap om virkningen av vannglass, effekt av andre vannkvalitetsparametere, optimale doser og driftsbetingelser, og silikatkjemien. Denne artikkelen omhandler resultater fra forsøk der jernkorrosjon i vann med ulike silikatkonsentrasjoner og pH er blitt undersøkt, samt resultater fra ett forsøk der silikat sine egenskaper som kompleksbinder av jern ble studert.

Teori

Hva er vannglass?

Vannglass (natriumsilikat) produseres ved å blande ren kvartssand med natriumkarbonat som varmes opp til ca 1400 °C (Iler 1979):



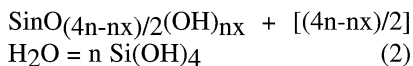
Blandingen avkjøles og det dannes amorf glass som løses i vann og gir vannglass.

Flytende vannglass kan leveres med forskjellige $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ forhold fra 1.60 til 3.3, der det vanligste er 2.0-3.3 med et innhold på 25-30 % SiO_2 (The PQ Corporation). Væskens viskositet øker med økende $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ forhold og økende tørrstoff prosent (AKZO PQ Silica 1991). Det er viskositeten på væsken som begrenser hvor høyt $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ forhold en kan ha, og ved et høyt $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ forhold (f.eks. 3.2) må tørrstoff prosenten reduseres for at viskositeten ikke skal bli for høy. Det er også mulig å lage løsninger med mye høyere $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ forhold, men disse har helt andre fysiske og kjemiske egenskaper (Iler 1979).

I Norge har man benyttet vannglass med $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ forhold på 3.2-3.3 med en tørrstoff prosent på ca 36-38 %. Løsningen er alkalisk med en pH på ca 11-13. Hvis en ønsker større pH-økning ved dosering av vannglass (f.eks. i sure og/eller godt buffrede vann), kan det benyttes vannglass med lavere $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ forhold da disse vil gi kraftigere pH-økning pr mengde SiO_2 som doseres.

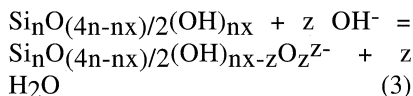
Konsentrert vannglass består av både monomere ($\text{Si}(\text{OH})_4$) og polymere (ofte ringformede strukturer, f.eks $\text{Si}_4\text{O}_4(\text{OH})_8$, som danner polymerer av forskjellig størrelse ved at Si bindes til OH^-) silikater som står i kjemisk likevekt med hverandre (The PQ Corporation), der evt også dimere silikaterer forekommer som mellomprodukt. Konsentrasjonen av monomere og polymere forbindelser er avhengig av $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ forholdet og hvor konsentrert løsningen er. Økning i $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ forholdet i løs-

ningen medfører at både polymer konsentrasjonen og polymer størrelsen øker (Iler 1979). Likevekten mellom polymere og monomere forbindelser kan skrives som:

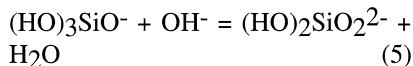
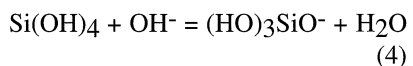


der: n = polymeriseringsgraden
 x = OH^- : Si forholdet i polymeren

I tillegg vil de polymere forbindelsene ioniseres ved høy pH (Iler 1979):

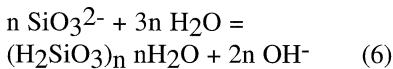


Videre er den monomere forbindelsen $\text{Si}(\text{OH})_4$ i likevekt med monomere silikat ion (Iler 1979):



Høy pH vil drive likevektene (3, 4 og 5) mot høyre. I en konsentrert vannglass løsning (dvs at pH er høy, ~11-13) som har et $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ forhold på 1-2 er derfor de dominerende forbindelsene SiO_3^{2-} og HSiO^- , mens ved høyere $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ forhold vil de ioniserte polymere forbindelsene dominere.

Fra ligning 2 til 5 ser en at det eksisterer en likevekt mellom monomert silikat ion og polymert silikat som kan skrives som:



der SiO_3^{2-} er dehydratisert $(\text{HO})_2\text{SiO}_2^-$.

Hvis konsentrert vannglass fortynnes, vil OH^- -konsentrasjonen og dermed pH, reduseres. Dette medfører hydrolyse av silikat ion som fører til at silikat ion konverteres til høyere polymere forbindelser sammen med gjenværende silikat med lavere $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ forhold (Iler 1979). Graden av polymerisering øker med økende fortynning ned til en silikat konsentrasjon på ca 0.03 %. Hvis vannglass nøytraliseres med syre til $\text{pH} < 10.7$, omdannes silikat ion til $\text{Si}(\text{OH})_4$ som så polymeriseres og til slutt danner gel.

Vannglass har en rekke anvendelsesområder i tillegg til å være korrosjonshemmer. Eksempler på andre anvendelser er f.eks. industriell rengjøring/kompleksbinding (Iler 1979), reparasjon og beskyttelse av sement/betong, oppvaskemidler/vaskemidler, papir og tekstil bleking, hjelpe koagulant ved vannbehandling (AKZO PQ Silica 1991), offshore industrien (Haavik 2000), avgiftning av aluminiumholdig vann i smoltanlegg (Åtland et al 1998), osv.

Silikatkjemi og reaksjoner i drikkevannssystemet

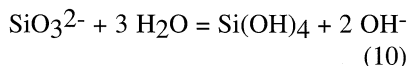
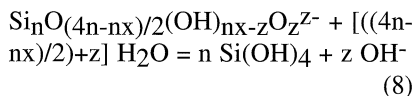
Ved dosering av vannglass til drikkevannssystem (dvs at en har svært fortynnet løsning), depolymeriserer silikat, og monomerer som f.eks

$\text{Si}(\text{OH})_4$ og HSiO_3^- vil være de dominerende silikatforbindelsene (Iler 1979). Depolymeriseringshastigheten øker med økende pH og avtar med økende silikat konsentrasjon (LaRosa-Thompson og Scheetz 1996). Forholdet mellom monomere og polymere silikater vil derfor forandre seg kraftig de første minuttene og timene etter at vannglass er dosert. Graden av depolymerisering, depolymeriseringshastigheten og hvilke silikat forbindelser som dannes, vil imidlertid være avhengig av både doseringsløsningen, dosen og vannkvaliteten.

Når vannglass doseres økes vannets pH både fordi vannglass inneholder base (Na_2O):



og fordi vannglass løsningen domineres av ioniserte polymere silikater (og en del SiO_3^{2-}) pga at pH i løsningen er høy. Disse vil depolymerisere i drikkevannet og deretter danne HSiO_3^- og $\text{Si}(\text{OH})_4$ som igjen vil gi en pH økning. Dette kan skrives som:



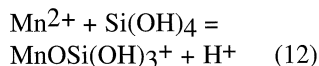
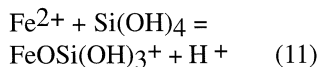
Ligning 8 er depolymeriseringsreaksjonen direkte til $\text{Si}(\text{OH})_4$. Hvis depolymeriseringen derimot går til HSiO_3^- , dannes det mindre OH^- (dvs

[z-n] OH⁻). Den totale mengden OH⁻ som dannes i drikkevannet (og dermed pH-økningen) vil være avhengig av graden av polymerisering, størrelsen på polymerene og ioniseringsgraden til polymerene i doseringsløsningen, samt av graden av depolymerisering etter dosering.

Det tilføres ikke karbonat ved dosering av vannglass. Si(OH)₄ er imidlertid en svak syre som vil gi bufferkapasitet (AKZO PQ Silica 1991, Haavik 1998). I en konsentrert vannglass løsning er derfor bufferkapasiteten stor. Si(OH)₄ har imidlertid en pK₁ verdi på 9.8. Dvs at ved en vanlig drikkevanns-pH vil silikat bidra til bufferevne være svært beskjedent ved dosering av vannglass, både pga av forholdet mellom pH- og pK-verdi og fordi dosen av silikat liten. Dosering av vannglass vil derfor ikke øke vannets alkalitet i nevneverdig grad, bort sett fra den økningen som skjer pga pH-økningen.

Vannglass er kjent for å kunne reagere med en del divalente kation og kompleksbinde disse. Eksempler er reaksjoner med Fe²⁺ og Mn²⁺ (Haavik 1998, The PQ Corporation, Vik et al. 1996). Reaksjonene er sure og vil redusere vannets pH. De reduserer ikke korrosjonen, men løser evt vannkvalitets problem pga korrosjon eller høyt innhold av Fe²⁺ og Mn²⁺ i råvannet, ved at det dannes løselige og fargeløse Fe(II)- eller Mn(II)-kompleks. Jern og mangan vil da ikke oksideres videre, og en unngår utfelling av tungtløselig jernhydroksyd eller manganoksyd som vil misfarge vannet og tilslamme ledningene. En har lite kunnskap om disse reaksjons-

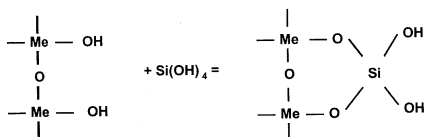
mekanismene. Reaksjonen kan illustreres ved hjelp av ligning 11 og 12:



På tilsvarende måte kan silikat også reagere med/og kompleksbinde f.eks. rust, Fe(III), Mn(IV), en del organiske forbindelser, osv, og dermed løse opp og fjerne belegg og avsetninger i ledningsnett (Haavik 1998, Iler 1979, The PQ Corporation, Vik et al. 1996). Dette vil kunne gi renere ledninger med mindre behov for spyling, større kapasitet, lettere manøvrerbare ventiler, osv (Haavik 1998).

Silikat vil også kunne reagere med korrosjonsprodukter på f.eks jern- og kobberør, og danne belegg av silikat og jern eller silikat og kobber (LaRosa-Thompson 1996, Montgomery 1985, The PQ Corporation). Belegget dannes på toppen av metall/korrosjonsprodukter og er selvbegrensende, dvs at belegget ikke bygges opp til tykke lag og at det vil forsvinne hvis vannglass doseringen opphører (LaRosa-Thompson 1996, Vik et al. 1996). Dannelse av silikatbelegg er illustrert i figur 1. Det er imidlertid lite kunnskap om hvordan et evt belegg dannes. Enkelte hevder at en har en direkte reaksjon mellom silikat og korrosjonsprodukter. Det er imidlertid antagelig mer sannsynlig at det skjer en adsorpsjon av silikat til overflaten, som vil polymeriseres og omdannes til en gel som etter hvert vil gi en Cu- eller Fe-silikatfilm på over-

flaten av korrosjonsproduktene. Det er uenighet om hvordan og i hvilken grad dette belegget beskytter mot videre korrosjon. Enkelte hevder at korrosjonsbeskyttelse oppnås ved å begrense anode reaksjonen (The PQ Corporation), andre hevder at belegget begrenser katode reaksjonen (Mongomery 1985). Det blir også hevdet at effektiv korrosjonsbeskyttelse kun oppnås for et svært begrenset antall typer materialer og vannkvaliteter (Benjamin et al. 1990), og at best effekt oppnås på kobber (Vik et al. 1996). Andre hevder at god effekt oppnås på alle de mest aktuelle ledningsmaterialene (LaRosa-Thompson 1996, The PQ Corporation).



Figur 1. Eksempel på dannelse av silikatbelegg ved reaksjon mellom korrosjonsprodukter og silikat.

Det er stort sett generell enighet i litteraturen om at silikat reagerer med sementbaserte materialer, og danner forbindelser som vil gi en beskyttelse av sementen (Vik et al. 1996). Noen hevder dette beskyttende belegget i hovedsak består av ikke løslige Casilikat forbindelser (The PQ Corporation), mens andre hevder at en får en overflate katalysert omdanning av silikat til beskyttende kvarts i sementoverflaten (Benjamin et al. 1990).

Silikatkjemien er imidlertid svært kompleks, og en har relativt lite kunnskap om hvilke reaksjonsmeka-

nismer som råder, og hvilke effekter en kan forvente å oppnå på de mest aktuelle ledningsmaterialene under ulike betingelser når vannglass doseres.

Internasjonale erfaringer med bruk av vannglass

Vannglass har vært i bruk som korrosjonsinhibitor i drikkevannssystem siden 1920-tallet. Likevel finnes det lite godt dokumenterte undersøkelser i litteraturen omkring effekten av vannglass på ulike materialer i ledningsnett. Det finnes noe mer data på effekten av vannglass på vannkvalitetsendringer i ledningsnett.

Mye av de internasjonale erfaringene med bruk av vannglass har vært med vannglass i kombinasjon med en annen inhibitor, f.eks. en fosfat- eller sink inhibitor. Det kan da oppnås helt andre og ofte svært gode resultater enn når silikat brukes alene (Vik et al. 1996). I Norge har slike kombinasjoner ikke vært aktuelle, og i oppsummeringen nedenfor har en derfor bare inkludert undersøkelser der silikat er benyttet som eneste korrosjonsinhibitor.

LaRosa-Thompson og Scheetz har summert resultater fra en rekke amerikanske undersøkelser hvor effekten av vannglass dosering er sammenlignet med andre korrosjonskontroll tiltak (LaRosa-Thompson og Scheetz 1996). De fleste av undersøkelsene er utført i laboratorie- og pilotskala med mange forskjellige råvannskvaliteter. Svært mange av undersøkelsene fokuserte imidlertid på reduksjon av bly i drikkevannet, der dosering av vannglass i de fleste tilfellene var svært

effektivt. Mange av undersøkelsene omhandler kobber, og også i de fleste av disse tilfellene har dosering av vannglass hatt en positiv effekt. De viktigste resultatene som omhandler jern og er relevante for norske forhold er (LaRosa-Thompson og Scheetz 1996):

- I pilotforsøk med svært surt ($\text{pH} < 6$) og bløtt vann (Great Vancouver Water District) ble korrosjonshastigheten til både bløtt stål og kobber (vekttapsmålinger) redusert mer ved bruk av vannglass (12 mg SiO_2/l) ved $\text{pH}=8.0$ enn bare ved å øke pH til 8.0. Konsentrasjonen av kobber i kobberør var imidlertid lavere når pH ble øket til 8.0 enn når vannglass og pH -økning til 8.0 ble kombinert.
- Fullskala forsøk (York Water District) med vannglass dosering (9-16 mg SiO_2/l) til et bløtt vann, som etter koagulering, klorering og pH -justering hadde en pH på 8.3-8.8, resulterte i at alle problemene med "rødt/brunt vann" ble løst. Det var imidlertid kun en svak reduksjon i målte jern konsentrasjoner og ingen endring i målte kobberkonsentrasjoner.
- I pilotforsøk (City of Rochester Water Bureau) med alkalisk ($\text{pH}=7.5-8.5$ og alkalitet=1.2 mmol/l) og hardt vann (ca 30 mg Ca/l), ble kobberkonsentrasjonen redusert ved dosering av 12 mg SiO_2/l . Analyse av kobber belegget med X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) vist at prøven fra råvannet inneholdt 22.1 % Cu

og 76.1 % O, og etter vannglass dosering 18.0 % Cu, 66.5 % O og 15.0 % Si. Korrosjonshastigheten (vekttapsmåling) til bløtt stål økte derimot noe ved dosering av vannglass.

De konkluderer med at vannglass har en positiv effekt på korrosjon av bl.a. kobber og jern, og at denne effekten skyldes mer enn økning i pH , f.eks. at det dannes et beskyttende silikat belegg (LaRosa-Thompson og Scheetz 1996).

Flere undersøkelser tyder på at pH påvirker effekten av vannglass, og at det er behov for høyere doser ved $\text{pH} < 8.5$ (Montgomery 1985). De samme undersøkelsene viser også at bl.a. kalsium, magnesium og klorid påvirker optimal silikatdose. Kalsium synes å bidra positivt med å danne beskyttende belegg, mens magnesium reduserer effekten. Det konkluderes med at silikat dosering er beste måten å redusere korrosjonen av galvanisert stål og kobber i varmt vann, spesielt i resirkuleringssystem. For en bestemt vanntype er det nødvendig med utstrakt testing for å bestemme optimal silikat dose, fordi en for lav dose kan i en del tilfeller øke korrosjonshastigheten, mens en for høy dose kan gi smaksproblemer og misfarget vann (Montgomery 1985).

Undersøkelser har vist at korrosjonsbeskyttelse av kobber og jern ved dosering av vannglass skjer ved en kombinasjon av at pH øker og at det dannes et tynt amorf silikat belegg over eksisterende korrosjonsprodukter (Vik et al. 1996). Nødvendig silikat dose øker når vannets hardhet,

klorid innhold og innhold av oppløst stoff øker, samt ved høy temperatur.

Flere hevder imidlertid at vannglass sin positive effekt på korrosjonen av kobber og jern kun skyldes at pH øker ved dosering av vannglass, og at andre baser derfor vil være bedre alternativ (Benjamin et al. 1990). Enkelt mener at dette kanskje kan være tilfellet for $\text{pH} > 8$ som vanligvis benyttes, men at en med fordel kan benytte en lavere pH. Det hevdes til og med at vannglass har bedre effekt ved $\text{pH} = 7$ enn ved $\text{pH} > 8$. Uavhengig av hva som er riktig, konkluderes det med at silikat har liten eller ingen positiv effekt på korrosjonen av kobber og jern under de forholdene det vanligvis er benyttet (Benjamin et al. 1990).

Ved undersøkelser i Canada og deler av USA er det imidlertid oppnådd utmerket beskyttelse av kobber og jern ved bruk av vannglass (Vik et al. 1996). Det er ikke tatt stilling til om dette kan skyldes økning i pH. Det er imidlertid enighet om at vannglass er en effektiv kompleksbinder som både vil redusere ”rødt/brunt vann” problemer og fjerne korrosjonsprodukter (Vik et al. 1996).

Norske erfaringer med bruk av vannglass

Når vannglass benyttes som korrosjonsinhibitor i drikkevann, anbefales det som regel en høy start dose på ca 25-30 mg SiO_2/l over bakrunnsverdien (The PQ Corporation, Vik et al. 1996) for å passivere røroverflaten. Man refererer til verdier over bakrunnsverdien fordi silikaten i råvannet ofte allerede vil være kompleks-

bundet til andre forbindelser og dermed ikke vil være reaktiv. Deretter benyttes det en vedlikeholdsdose på typisk 10-15 mg SiO_2/l . Dette til tross, i Norge anbefales det å starte med en lav dose på 4-12 mg SiO_2/l , og deretter gå over til en vedlikeholdsdose på 10-15 SiO_2/l eller lavere (Haavik 1997). Det er to viktige grunner til at det benyttes såpass lave start doser i Norge: 1) De fleste norske vannkvalitetene har svært lav bufferevne, og en høy vannglass dose vil ofte kunne føre til at pH blir for høy, og 2) For en typisk norsk vannkvalitet vil en høy start dose fort føre til at belegg og avsetninger i rørene løsner ukontrollert og gir vannkvalitetsproblemer i starten. Selv om det ikke er blitt undersøkt, antas det at de lave dosene som benyttes i Norge ikke medfører økt risiko for groptæring i typisk norsk drikkevann.

Vannglass ble introdusert i Norge i 1992, og pr. i dag er det over 100 vannverk som har tatt i bruk vannglass (Haavik 2000). De fleste av disse er svært små vannverk. Det benyttes typisk doser på 5-12 mg SiO_2/l , og behandlingskostnadene ligger typisk på 3-9 øre/ m^3 . Det er imidlertid utført lite grundige undersøkelser av disse vannverkene for å dokumentere effekten av vannglass doseringen, bortsett fra analyser av vannkvaliteten ute på nettet. Felles for de fleste av vannverkene er at vannkvaliteten ute på nettet er blitt mer stabil, og at det er blitt mindre akkumulerte korrosjonsprodukter i ledningsnettet (Haavik 1995, Haavik 1998, Norby og Mikaelson 1997, Mikaelson 1997, Pettersen et al. 1997). Det betyr min-

dre problemer med ”rødt/brunt vann”, lavere turbiditet, lavere konsentrasjoner av jern, kobber og aluminium, samt mer stabil pH. I tillegg blir det mindre friksjonstap i ledningene, lavere pumpekostnader, enklere å manøvrere ventiler og mindre behov for spyling og rengjøring av nettet. I noen få tilfeller har det vært problemer med at større mengder korrosjonsprodukter løsner samtidig og gir vannkvalitetsproblemer pga. for høye vannglass doser. Der en har hatt svært lang oppholdstid i enkelte ledninger (lav vannhastighet eller stagnasjon), har det vært vanskelig å oppnå god vannkvalitet. I Innerøy kommune, som var først ute med å ta i bruk vannglass i fullskala, ble det også gjennomført pilotforsøk og noe mer grundige undersøkelser av effekten av vannglass (Haavik 1995). Resultatene viste det samme som referert ovenfor, dvs en gradvis bedring i vannkvaliteten og at rustbelegget nesten forsvant. Det ble ikke utført noen målinger av korrosjonshastighet.

I forsøk i pilotskala som gikk over ca 2 år med et typisk norsk overflatevann som råvann (pH~6, alkalitet~0.02 mmol/l, ca 2 mg Ca/l og temperatur på ca 2-5 °C) ble korrosjonshastigheten for jern redusert med ca 30-35% etter dosering av ca 8-12 mg SiO₂/l ved en vannhastighet på ca 0.2 m/s. Til sammenligning, ved karbonatisering til pH~8.3, alkalitet~0.6 mmol/l, ca 15 mg Ca/l, ble jernkorrosjonen redusert med ca 50-60% under ellers like forhold (Østerhus, 1998). Ved lav vannhastighet, ca 0.01 m/s, ble det ikke målt noen effekt på jernkorrosjonen for noen av de to metodene.

I pilotforsøk er effekten av en tilsetning av natriumsilikat til pH 8 sammenlignet med effekten av en tilsvarende pH-justering med natriumkarbonat, soda (Hem, 2001). Resultatene viste at for både jern og kobber var korrosjonshastighetene de samme med de to ulike kjemikaliene, og det var derfor ikke grunnlag for å konkludere med at natriumsilikat har en korrosjonsforebyggende virkning utover pH-effekter.

Belegget som dannes ved høy vannhastighet når det doseres vannglass er relativt tynt, hardt og krystallinsk som forventes å kunne gi rimelig god korrosjonsbeskyttelse. En vesentlig del av dette belegget er jernsilikatforbindelser. I tillegg inneholder belegget betydelig med forbindelser som Fe₂O₃ og FeCO₃ som også har beskyttende virkning, samt en del amorf jernoksid/hydroksid-forbindelser som gir lite korrosjonsbeskyttelse (Østerhus, 1998 og Østerhus, 2000).

Materialer og metoder

Det finnes forbausende lite god litteratur som beskriver hvordan vannglass virker og hvor god effekt en kan forvente i ulike situasjoner. Rapportene fra erfaringer med bruk av vannglass er ofte svært sprikende. I tillegg er reaksjonsmekanismene ved bruk av vannglass lite undersøkt, og selve silikat-kjemien er svært kompleks. En har derfor alt for lite kunnskap om hvordan vannglass virker, hvilke forbindelser i vannglass som gjør hva, hvordan ulike vannkvalitetsparametre påvirker effekten, hvordan ulike materialer påvirkes av vann-

glass, osv. Det er svært viktig å få svar på noen av disse spørsmålene både for å kunne klarlegge i hvilken grad vann-glass er et godt alternativ til f.eks. karbonatisering, og for å kunne optimalisere doseringen av vannglass, eller unngå doser som vil kunne forverre korrosjonssituasjonen.

Formål

Formålet med dette prosjektet har derfor vært å undersøke mekanismene for oppløsning av korrosjonsprodukter og dannelse av korrosjonsbeskyttende film når natriumsilikat tilsettes vannet, samt undersøke innflytelsen av øvrig vannkjemi. Resultatene fra prosjektet vil øke forståelsen av hva som skjer når vannglass benyttes, og dermed også muliggjøre en mer effektiv optimalisering av bruken.

Forsøksbetingelser

Korrosjonsmålingene ble gjennomført på kuponger av jern (stål St37) i et pilotanlegg som bestod av 8 parallelle

rørsløyfer med forskjellig vannkvalitet. Kjemikalier ble dosert kontinuerlig til innløpet slik at ønsket vannkvalitet ble oppnådd. Vannkvaliteten i hver av linjene er angitt i tabell 1. Det ble benyttet resirkulering med en konstant strømningshastighet forbi kupongene på 0.2 m/s, og en midlere hydraulisk oppholdstid i linjene på 30 minutter. Prosedyre for innsetting, uttak og behandling av kuponger er beskrevet av (Hem og Østerhus, 2000). Forsøkene pågikk i 14 måneder.

Vannkvaliteten i forsøkene ble justert vha vannglass ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ –forhold på 3,2), mettet kalvannsklønsning, salpetersyre (1 N) og lut (1 N).

Det ble også gjennomført forsøk med hensikt å teste utløsnings fra korrosjonsprodukter i vann tilsatt forskjellige mengder vannglass, og evt. påfølgende utfelling av jern. Disse forsøkene ble gjennomført på 3 måneders korroderte kuponger som

Tabell 1. Vannkvaliteter for de ulike forsøkslinjene.

Linje	SiO ₂ (mg/l)	Kalsium (mg/l)	pH	Temperatur (°C)
I	11±4	Ca. 31	6,4±0,6	20±2
II	11±7	Ca. 31	7,2±0,8	21±2
III	12±7	Ca. 31	7,6±0,9	21±2
IV	15±7	Ca. 31	7,2±0,7	21±2
V	13±8	20±11	7,4±1,0	21±2
VI	3±21	Ca. 31	6,7±0,4	20±3
VII	3±21	Ca. 31	7,4±0,8	19±3
VIII	3±21	Ca. 31	7,6±0,9	20±3

1) Bakgrunnsverdi

ble plassert i 32 ml beholdere med ulik konsentrasjon av silikat (tabell 2).

Tabell 2. Vannkvaliteter i forsøk med utløsing av jern fra korrosjonsprodukter.

	SiO ₂ (mg/l)	pH
I	0	7,5
II	12,5	7,5
III	25,0	7,5

Beholderne ble plassert på et ristebord i et rom med stabil temperatur på 20 °C. Det ble tatt ut prøveserier etter 1 time, 5 timer, 1 døgn og 5 døgn. Vannet ble analysert mhp. pH og jern på filtrert prøve.

I tillegg til vekttapsmålinger og vannkvalitetsanalyser, ble belegget av korrosjonsprodukter på kupongene fra hver av de 8 linjene analysert med Scanning Electron Microscopy (SEM)

og mikrosonde (EPMA) for å bestemme beleggets struktur og sammensetning.

Resultater

Utløsning av korrosjonsprodukter

Resultatene fra testene med utløsing av jern fra korrosjonsprodukter etter tilsetning av natriumsilikat er vist i tabell 3. Jern på filtrert prøve omtales heretter for enkelthets skyld som oppløst jern, selv om en etter filtrering både vil ha oppløst og kolloidalt jern i vannet.

Rett etter (dvs. én time) at de korroderte kupongene ble senket ned i vann, var innholdet av jern i vannet 2,6-2,8 mg Fe/l uavhengig av mengde natriumsilikat tilsatt. Dersom det var to-verdig jern som ble utløst, er denne jernmengden lavere enn det som maksimalt er løselig i vannet.

Tabell 3. Oppløst jern og silikat i vannet etter tilsetning av natriumsilikat.

Menge natriumsilikat tilsatt (mg SiO ₂ /l)	0		12,5		25	
	Jern (mg Fe/l)	pH	Jern (mg Fe/l)	pH	Jern (mg Fe/l)	pH
Tid etter tilsats av natriumsilikat						
1 time	2,8	7	2,8	7,2	2,6	7,3
5 timer	0,73	7,3	7,0	7,3	6,8	7,3
1 døgn	0,26	7,9	0,32	7,8	6,0	7,9
5 døgn	0,083		0,079		0,32	

I prøven som ikke var tilsatt natriumsilikat sank konsentrasjonen av jern i vannet med økende tid. Når to-verdig jern oksideres til tre-verdig, vil løseligheten for jern reduseres drastisk, og jern (III) felles ut som hydroksid.

I prøvene som var tilsatt natriumsilikat økte mengden jern i vannet de første 5 timene etter tilsetningen av natriumsilikat, for deretter å synke gradvis. Med en silikatdosering på 12,5 mg SiO₂/l var jernkonsentrasjonen i vannet etter 5 døgn den samme som når det ikke ble dosert natriumsilikat. Med en silikatdosering på 25 mg SiO₂/l sank jernkonsentrasjonen langsommere, og etter 5 døgn var jernkonsentrasjonen tilsvarende det som ble målt etter 1 døgn med ingen eller lav dosering.

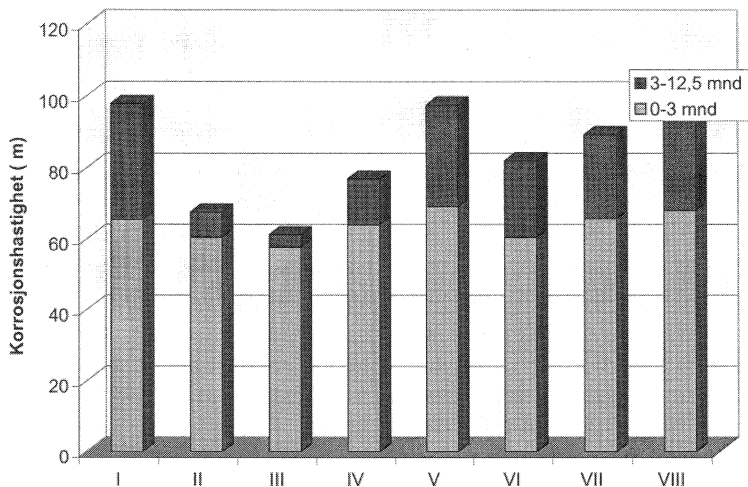
En av de egenskapene ved natriumsilikat som fremheves som positivt av driftspersonalet ved mange vannverk som benytter dette kjemikallet for korrosjonskontroll, er at rust løses opp og transporteres vekk med vannet. Det er foreslått at dette skyldes at silikat kompleksbinder jern. Det er imidlertid også observert at jernet kan felle ut igjen i høydebassenger. Forsøksresultatene viser at silikat kompleksbinder jern, men at denne effekten avtar over tid (dvs at kompleksene ikke er tilstrekkelig stabile), og at den avtar raskest ved de laveste silikatdoseringene. En mulig mekanisme er at to-verdig jern kompleksbindes, som derved vil retardere oksidasjonen av to-verdig jern, men at oksidasjonen av kompleksbundet to-verdig jern til tre-verdig gradvis vil skje og medfører at jern etterhvert

felles ut (en annen mulig mekanisme kan være at kompleksene polymeriseres og danner såpass store kolloider at de felles ut). Hvorvidt jern felles ut som hydroksid, eller som kompleks av tre-verdig jern og silikat med lav løselighet, er ikke kjent. Dersom det er denne mekanismen som er årsaken til forsøksresultatene, innebærer dette at kompleksbundet to-verdig jern oksideres saktere enn jern som ikke er kompleksbundet, noe som synes rimelig.

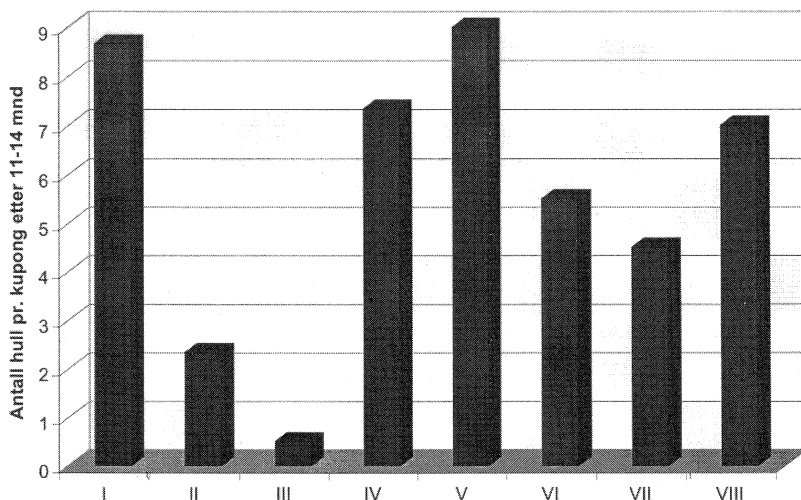
Korrosjonshastighet, groptæring og belegg

Det var en høy korrosjonshastighet i alle linjene de første 3 månedene. Deretter var korrosjonshastighetene svært forskjellige, med de laveste hastighetene der det ble dosert natriumsilikat ved pH 7,2-7,6 (forsøkslinje III). Effekten av silikat ved ulike pH fås direkte ved å sammenligne henholdsvis forsøkslinje I og VI, forsøkslinje II og VII, og forsøkslinje III og VIII i figur 7 og 8. Dosering av natriumsilikat ved pH 6,4 ga en svak økning av korrosjonshastigheten i forhold til å ikke dosere silikat. Dosering av kalsium samtidig med natriumsilikat ga omtrent den samme korrosjonshastigheten som når en ikke doserte natriumsilikat, noe som kan tilsi at kalsium kompleksbindes i stedet for jern.

Det var stor variasjon mellom de ulike linjene mhp. groptæring. I figur 8 er det vist hvor mange hull som ble observert i de ulike kupongene etter 11-14 måneder.



Figur 7. Korrosjonshastighetene fordelt på 0-3 måneder etter start, og fra 3-ca. 12,5 måneder (verdien etter 12,5 måneder er middelveien av hastigheten etter 11 og 14 måneder) (se tabell 3 for vannkvalitetene ved de ulike linjene).



Figur 8. Antall hull i kupongene som ble tatt ut etter 11 og 14 måneder (se tabell 3 for vannkvalitetene ved de ulike linjene).

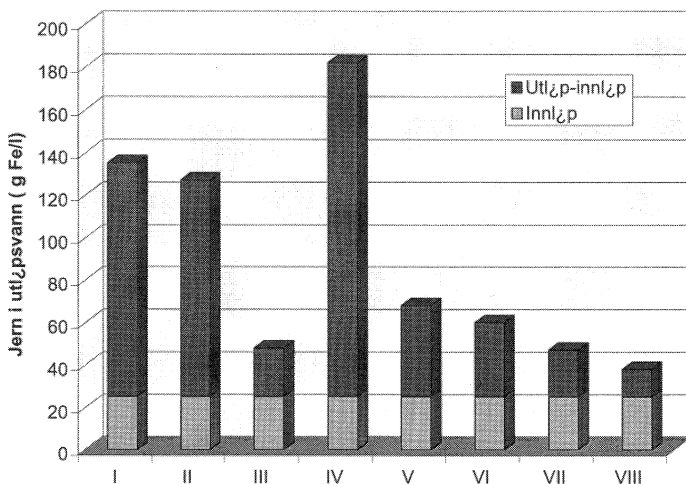
Resultatene som er fremstilt i figur 8 viser at det var en betydelig grad av groptæring når det ble dosert natriumsilikat, men ikke dersom korrosjonshastighetene fra 3-12,5 måneder var lav. Dersom korrosjonshastighetene fra 3-12,5 måneder var like, var det mer groptæring ved dosering av natriumsilikat enn uten slik dosering.

Betydningen av vannbehandlingen for mengden jern i utløpsvannet er vist i figur 9. Det vil i stor grad være oppløst jern som følger vannet ut, men noe partikulært materiale må en forvente at er inkludert i måleresultatene. Der det ble dosert natriumsilikat var innholdet av jern i utløpsvannet betydelig høyere enn når det ikke ble dosert silikat, noe som tyder på at jernets løselighet økes som følge av kompleksbinding med silikat. Det er imidlertid to unntak: I linje 3 var det

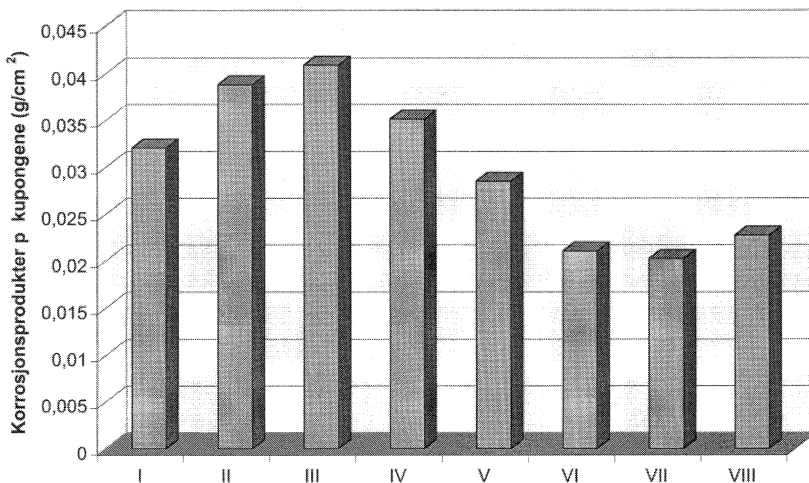
relativt lave jernkonsentrasjoner. Dette kan ha sammenheng med en relativt lav korrosjonshastighet, eller med en høyere pH enn for de andre linjene med silikatdosering.

I linje 5 var det også relativt lave jernkonsentrasjoner. Dette kan ha sammenheng med at kalsium kan være kompleksbundet i stedet for jern. Innholdet av jern i utløpet fra denne linjen var imidlertid noe høyere enn der det ikke ble dosert silikat.

I de tre linjene der det ikke ble dosert silikat synker innholdet av jern ved økende pH, noe som må ses i sammenheng med at løseligheten for både to-verdig og tre-verdig jern synker med økende pH i det pH-området som har vært aktuelle for disse forsøkene. I figur 10 er mengden korrosjonsprodukter fremstilt.



Figur 9. Jern i utløpsvannet fra forsøkene 3 måneder etter oppstart.

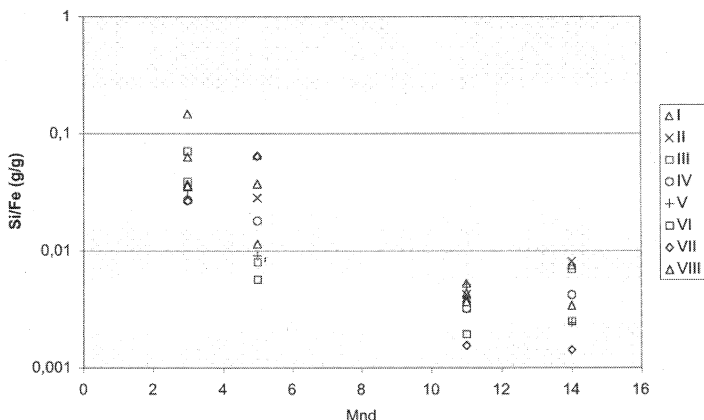


Figur 10. Korrosjonsprodukter på kuponger tatt ut etter 11 og 14 måneder.

Tilsynelatende var det minst korrosjonsprodukter der det var mest korrosjon, noe som unektelig synes som et paradoks. Et like stort paradoks er det at de linjene med mest transport av jern i utløpsvannet også hadde mest korrosjonsprodukter på kupongene. Her må det imidlertid tilføyes at korrosjonsproduktene på flere av kupongene satt svært løst, og at belegget delvis løsnet ved uttak av kupon-

gene. Belegget kan også ha løsnet før uttaket, og enten blitt transportert ut, eller blitt akkumulert i slanger og rør. Resultatene i figur 10 viser dermed at med dosering av natriumsilikat fikk en et belegg av korrosjonsprodukter som er noe mer motstandsdyktig mot erosjon enn uten silikatdosering.

Mengden silikat i korrosjonsproduktene er vist i figur 11 som forholdet mellom silisium og jern.



Figur 11. Forholdet mellom silisium og jern i korrosjonsproduktene.

Forholdet mellom silisium og jern i korrosjonsproduktene synker med tiden for alle linjene. Forholdet er, ikke uventet, høyest der det ble dosert natriumsilikat. SEM- og mikrosondeanalysene viste også at det ble dannet belegg av silikater på toppen av de øvrige korrosjonsproduktene (jernoksid/hydroksid og jernkarbonat) når det ble dosert vannglass.

Konklusjon

Fra forsøkene kan man trekke følgende hovedkonklusjoner:

- a) Silikat kompleksbinder jern, men denne effekten avtar over tid (dvs at kompleksene ikke er tilstrekkelig stabile), og den avtar raskest ved de laveste silikatdoseringene. Det betyr at oppløst kompleksbundet jern vil kunne felle ut over tid i ledningsnett.
- b) Vannglass kan redusere jernkorrosjonen, og de beste resultatene oppnås ved relativt høy pH.
- c) Der de laveste korrosjonshastighetene ble målt, ble det også påvist lag av jernsilikater og andre silikater over korrosjonsprodukter av jernoksider/hydroksider og jernkarbonater.
- d) Hvis man har lav pH (mindre enn 7.0) etter vannglassdosering, øker både generell korrosjon og groptæring i forhold til om det ikke doseres vannglass (forutsatt at pH er den samme i begge tilfeller).
- e) En økning i silikatdosen fra 11 til 15 mg SiO_2/L ga ingen

reduksjon i korrosjonshastigheten.

- f) Tilsetning av kalsium sammen med natriumsilikat resulterte i økt korrosjonshastighet og økt groptæring sammenlignet med når kun natriumsilikat ble tilsatt. Korrosjonshastigheten var omtrent den samme som om en verken tilsatte kalsium eller natriumsilikat, mens groptæringen var høyere. En mulig forklaring på den negative effekten av kalsium kan være at kalsium bindes til silikat i stedet for jern.
- g) Under optimale betingelser kan vannglass gi god korrosjonsbeskyttelse av jern. På den annen side, en ikke optimal vannglass kan forverre både korrosjonshastigheten og graden av groptæring.

Forsøksresultatene har gitt et bidrag til forståelsen av den korrosjonsbeskyttende effekten av natriumsilikat. Det dannes belegg av jernsilikater utenpå jernkarbonater og -oksider/hydroksider, og dersom dette belegget er homogent reduseres oksygentransporten og dermed korrosjonshastigheten. Man må imidlertid være forsiktig med å generalisere konklusjonen over da silikatkjemien er svært kompleks og det er en rekke faktorer som kan påvirke effekten av vannglassdoseringen. For eksempel vil konklusjonene i a og e opplagt påvirkes av råvannsvannkvaliteten, og den negative effekten av kalsium (konklusjon f) kan muligens reduseres ved å øke silikatdosen.

Det er altså ikke bare silikatkonsentrasjonen, pH og kalsiumkonsentrasjonen som påvirker optimal dose og effektene av å dosere vannglass, men en rekke andre faktorer og vannkvalitetsparametere er antagelig også viktig. Disse faktorene og parametrene bør derfor undersøkes nærmere.

Referanser

1. **AKZO-PQ Silica (1991).** *Waterglass – Sodium and Potassium Silicates*, AKZO-PQ Silica rapport.
2. **Benjamin, M. M., Reiber, S. H., Ferguson, J. F., Vanderwerff, E. A. and Miller, M. W. (1990).** *Chemistry of Corrosion Inhibitors in Potable Water*, Report from AWWA Research Foundation, Denver.
3. **Haavik, A. (1995).** *Erfaringer med bruk av vannglass i Norge*. AKZO PQ Silica Norge ANS.
4. **Haavik, A. (1997).** *Manual for tilsetting av vannglass til drikkevann*. AKZO PQ Silica.
5. **Haavik, A. (1998).** *Hva er vann-glass*, Vann, nr 1, side 108-113.
6. **Haavik, A. (2000).** personlige meddelelser.
7. **Hem, J. og Østerhus, S.W. (2000).** *Effekt av natriumsilikat på jernkorrosjon*, SINTEF-rapport nr STF A01088, ISBN 82-14-02284-3.
8. **Hem, L. (2001).** *Korrosjonskontroll Skullerudsonen. Effekten av vannbehandlingen for korrosjonshastighetene i ledningsnettet*. Aquateam-rapport.
9. **Iler, R.K. (1979).** *The Chemistry of Silica – Solubility, Polymerization, Colloidal and Surface Properties and Biochemistry*, John Wileys and Sons.
10. **LaRosa-Thompson, J. and Scheetz, B. (1994).** *Use of Sodium Silicate to Inhibit Corrosion in Water Distribution Systems*, Report from Intercollege Materials Research Lab, The Pennsylvania State University.
11. **Mikaelsen, B. (1998).** *Erfaringer fra vannverk som bruker vann-glass*, Vann nr 1, side 114.
12. **Montgomery, J.M. (1985).** *Water Treatment Principles and Design*, John Wileys and Sons.
13. **Norby, L.E. og Mikaelsen, B. (1997).** *Gimlevann vannverk – Vannglass som korrosjonskontroll*, Kommunalteknikk nr 9.
14. **Pettersen, H., Danneborg, R. og Ljunggren, E. (1997).** *Stamsund v annverk – hevet ledningskapasitet og vannkvalitet med vannglassdosering og rensepluggkjøring*, Kommunalteknikk nr 4.
15. **Østerhus, S.W. (1998).** *Vannglass som korrosjonsinhibitor. Resultater fra pilotforsøk i Orkdal kommune*, SINTEF rapport nr STF22 A98319.
16. **Osterhus, S.W. (2000).** *The Effect of Mineralization and Silicate Addition for Corrosion Control in Soft Low Carbonate Waters*, in proceedings from international seminar on Pipe Material Selection in Drinking Water Systems – Sustainable Drinking Water Distribution Management, Chalmers University of Technology, Gøteborg.

17. **The PQ Corporation.** *PQ Soluble Silicates: for Protection of Water Systems from Corrosion*, Bulletin 37-3.
18. **Vik, E. A., Ryder, R. A., Wagner, I. and Ferguson, J. F.** (1996). *Mitigation of Corrosion Effects*, Chapter 8 in *Internal Corrosion of Water Distribution Systems*, 2nd edition, AWWA Research Foundation, Denver, CO.
19. **Åtland, Å., Håvik, A., Rosse-land, B.O., Salbu, B. og Teien, H.C.** (1998). *Vannbehandling med silikat – Hurtig avgifning av aluminium*, Norsk Fiskeoppdrett, nr 7, side 40-41.