

Undersökning av hur TOC påverkar kopparutlösning i dricksvatten

*Mari Sparr
Claes Taxén*



Svenskt Vatten Utveckling

Svenskt Vatten Utveckling (SVU) är kommunernas eget FoU-program om kommunal VA-teknik. Programmet finansieras i sin helhet av kommunerna. Programmet lägger tonvikten på tillämpad forskning och utveckling inom det kommunala VA-området. Projekt bedrivs inom hela det VA-tekniska fältet under huvudrubrikerna:

Dricksvatten
Ledningsnät
Avloppsvatten
Management

SVU styrs av en kommitté, som utses av styrelsen för Svenskt Vatten AB. För närvarande har kommittén följande sammansättning:

Agneta Granberg, ordförande	Göteborgs kommun
Daniel Hellström, sekreterare	Svenskt Vatten
Henrik Aspegren	VASYD
Per Ericsson	Norrvatten
Stefan Johansson	Skellefteå kommun
Henrik Kant	Göteborg Vatten
Lena Ludvigsson-Olafsen	Smedjebackens kommun
Lisa Osterman	Örebro kommun
Kenneth M. Persson	Sydvatten
Lars-Gunnar Reinius	Stockholm Vatten
Bo Rutberg	SKL
Lena Söderberg	Svenskt Vatten

Författarna är ensamma ansvariga för rapportens innehåll, varför detta ej kan åberopas såsom representerande Svenskt Vattens ståndpunkt.

Svenskt Vatten Utveckling
Svenskt Vatten AB
Box 47607
117 94 Stockholm
Tfn 08 506 002 00
Fax 08 506 002 10
svensktvatten@svensktvatten.se
www.svensktvatten.se
Svenskt Vatten AB är servicebolag till föreningen Svenskt Vatten.

Rapportens titel:	Undersökning av hur TOC påverkar kopparutlösning i dricksvatten
Title of the report:	Investigation of the influence of TOC in Stockholm water
Rapportnummer:	2013-06
Författare:	Mari Sparr och Claes Taxén, Swerea KIMAB
Projektnummer:	29-124
Projektets namn:	Undersökning av hur TOC påverkar kopparutlösning i dricksvatten
Projektets finansiering:	Svenskt Vatten Utveckling och European Copper Institute (ECI)
Rapportens omfattning	
Sidantal:	16
Format:	A4
Sökord:	Kopparutlösning, organiska föreningar, kopparledningar, dricksvatten, experimentell undersökning, riggprovning
Keywords:	Metal release, copper tubing, organic material, drinking water, pipe rig
Sammandrag:	Det är av intresse att förstå hur dricksvattnets humushalt (TOC) påverkar bildandet av de skyddande oxidskikten exempelvis för ett vattenverk som planerar en förändring av sin reningsprocess. Syftet med projektet var att undersöka hur TOC-halten i vattnet påverkar metallupplösningen och bildandet av skyddande skikt på kopparrören. Resultaten visar att minskad TOC-halt i vattnet leder till ökad kopparupplösning initialt. Minskad TOC-halt leder dock sannolikt till lägre kopparupplösning efter ett antal veckors exponering vilket också visas av försöket.
Abstract:	The aim of the project was to investigate how the organic content will influence the copper dissolution and the formation of protective layers at copper tube surfaces. The results show that reducing the organic content leads to increased copper release during the initial time of operation. However, reducing the organic content is likely to lead to lower copper release after weeks of operation which is also indicated by the experiment.
Målgrupper:	Vattenverk, kopparindustrin
Omslagsbild:	Kopparrör. Foto: Mari Sparr, Swerea KIMAB
Rapport:	Finns att hämta hem som PDF-fil från Svenskt Vattens hemsida www.svensktvatten.se
Utgivningsår:	2013
Utgivare:	Svenskt Vatten AB © Svenskt Vatten AB

Förord

De flesta av de material som används för olika ändamål är i det långa loppet inte stabila i de former som normalt används. Metallen bryts ner och strävar efter att återgå till sitt mest stabila tillstånd, det vill säga metall korroderar. För vattenfyllda rör innebär detta att koppar oxideras till kopparjoner, det vill säga kopparjoner löses ut i dricksvattnet. WHO och EU har angett ett gränsvärde för koppar i dricksvatten. Det maximala värdet är 2,0 mg koppar per liter i prover som representerar det genomsnittliga veckointaget av dricksvatten. I nyinstallerade rör kommer kopparhalten att bli ganska hög, men med tiden bildas ett skyddande oxidskikt på ytan som minskar kopparupplösning. Hur snabbt och hur detta oxidskikt bildas beror på ett antal olika vattenparametrar.

Mari Sparr och Claes Taxén

Innehåll

Förord.....	3
Sammanfattning.....	6
Summary.....	7
1 Inledning.....	8
1.1 Mål och syfte	8
2 Utrustning.....	9
3 Resultat och diskussion	11
4 Slutsatser.....	15
 Appendix	
Test rig flow regime and sampling plan (24 h cycle).....	16

Sammanfattning

Experimentella studier har visat att förutom vattensammansättning och drifttid kommer stilleståndperioder också att påverka kopparupplösningen och bildandet av skyddande skikt. Spolningsschemat är därför mycket viktigt och det ska motsvara ett vanligt hushåll, det vill säga hur man öppnar och stänger kranen i ett vanligt hushåll. För att kunna jämföra olika studier har en standardiserad testmetod utvecklats "Influence of metallic materials on water intended for human consumption – Dynamic rig test for assessment of metal release – Part 1: Design and operation", EN 15664-1. Denna europeiska standard om metallutlösning i dricksvatten har utvecklats inom CEN/TC164/WG3/AHG5. Den specificerar tre klasser av dricksvatten som ska användas för test av nya metalliska material. En av dessa, betecknad "Alkaliskt mjukt vatten" har en sammansättning ($\text{pH } 8,2 \pm 0,2$, $\text{HCO}_3^- = 63$ till 94 mg/l) som motsvarar dricksvattnet i Stockholm. Dessutom har Stockholmvatten en hög halt med organiska föreningar i vattnet (ofta angett som den totala mängden organiskt kol). De organiska föreningarna kan binda en viss mängd koppar, och därigenom förorsaka en ökning av den totala kopparhalten i vattnet.

Ett antal tester på kopparrör har genomförts med den standardiserade testrigg som utvecklats inom AHG5. I detta fall kopplas rören direkt till det trycksatta vattenledningsnätet och prover tas under en testperiod på mellan 26 och 104 veckor. Swerea KIMAB har byggt en rigg enligt standarden och denna har använts för att testa kopparrör från olika tillverkare samt att undersöka kopparutlösningen.

Syftet med det aktuella projektet var att undersöka hur halten organiska föreningar påverkar koppar upplösningen och bildandet av skyddande skikt på rörets yta. Halten av organiska föreningar, mätt som TOC, minskades med hjälp av ett kolfilter och jämförande prover på icke-filtrerat vatten utfördes.

Studien visade att metallupplösningen är ganska låg i Stockholms vatten även om halten organiska föreningar är hög. Minskad TOC-halt i vattnet leder till ökad kopparupplösning initialt men kopparupplösning verkar avta efter ett antal veckors exponering.

Visuellt sett så ser rören efter exponering mycket olika ut. Rören som spolats med vatten med reducerad TOC-halt har mycket mer och grönare korrosionsprodukter på ytan. FTIR och XRD-analyser visar att det skyddande oxidskikt som bildas på ytan då rören spolats med normalt Stockholm vatten huvudsakligen består av Cu_2O medan rören som spolats med vatten med reducerad TOC-halt består av Cu_2O och Malakit.

Studien har dessutom gett information om reaktionen mellan organiska material och koppar, vilket är av stort allmänt intresse.

Summary

The aim of the project was to investigate how the organic content will influence the copper dissolution and the formation of protective layers at copper tube surfaces.

The results show that reducing the organic content leads to increased copper release during the initial time of operation. Reducing the organic content is likely to lead to lower copper release eventually which is also indicated by the experiment

Organic content is likely to have two major effects; a reduction of the oxygen consumption rate and a reduction of the scale formation kinetics. The reduction of oxygen consumption is expected to be immediate while scale formation also at low organic concentrations, is a process that takes several weeks. Thus, it is reasonable that the filter leads to increased copper release initially. According to this understanding of effects of organic content on copper release, the use of filter is likely to lead to lower copper release, which is also indicated by the experiment.

The results show that the layer formed on the surface in normal Stockholm water is Cu_2O but there might be other non-crystalline oxides that cannot be detected by XRD. The corrosion products formed on the tube flushed with filtered water are mainly Cu_2O and Malachite. The visual appearance of the tubes are very different. The tubes flushed with water that has passed the filter (reduced organic content) have much more and greener corrosion products on the surface.

A set of model calculations were also performed for the Stockholm tap water, with the normal composition and with reduced contents of NOM. The conclusion of the model calculation is that the reduced TOC leads to a slightly faster aging of the surfaces but the changes are small and the effect on the copper release is predicted to be negligible for the conditions studied.

1 Inledning

Experimentella studier har visat att förutom vattensammansättning och drifttid kommer stilleståndperioder också att påverka kopparupplösningen och bildandet av skyddande skikt. Spolningsschemat är därför mycket viktigt och det ska motsvara ett vanligt hushåll, det vill säga hur man öppnar och stänger kranen i ett vanligt hushåll. För att kunna jämföra olika studier har en standardiserad testmetod utvecklats "Influence of metallic materials on water intended for human consumption – Dynamic rig test for assessment of metal release – Part 1: Design and operation", EN 15664-1. Denna europeiska standard om metallutlösning i dricksvatten har utvecklats inom CEN/TC164/WG3/AHG5. Den specificerar tre klasser av dricksvatten som ska användas för test av nya metalliska material. En av dessa, betecknad "Alkaliskt mjukt vatten" har en sammansättning ($\text{pH } 8,2 \pm 0,2$, $\text{HCO}_3^- = 63$ till 94 mg/l) som motsvarar dricksvattnet i Stockholm. Dessutom har Stockholmvatten en hög halt med organiska föreningar i vattnet (ofta angett som den totala mängden organiskt kol). Organiska föreningarna kan binda en viss mängd koppar, och därigenom förorsaka en ökning av den totala kopparhalten i vattnet.

Ett antal tester på kopparrör har genomförts med den standardiserade testrigg som utvecklats inom AHG5. I detta fall kopplas rören direkt till det trycksatta vattenledningsnätet och prover tas under en testperiod på mellan 26 och 104 veckor. Swerea KIMAB har byggt en rigg enligt standarden och denna har använts för att testa kopparrör från olika tillverkare samt att undersöka kopparutlösningen. Studien visade att metallupplösningen är ganska låg i Stockholms vatten även om halten organiska föreningar är hög. Man fann att ett skyddande oxidskikt bildas under drift. Enligt FTIR-analys utgör oxidskikt huvudsakligen av Cu_2O . Andra möjliga ämnen är karbonater, kanske malakit, men mer troligt organiskt material observeras tillsammans med den bildade Cu_2O . Studien tyder också på att höga halter av organiska föreningar minskar bildningen av malakit och tenorite (CuO).

1.1 Mål och syfte

Syftet med projektet var att undersöka hur halten organiska föreningar påverkar koppar upplösningen och bildandet av skyddande skikt på rörets yta. Halten av organiska föreningar, mätt som TOC, minskades med hjälp av ett kolfilter och jämförande prover på icke-filtrerat vatten utfördes.

2 Utrustning

Riggen som byggdes i projektet "Rig testing of copper in Stockholm water" enligt standarden "Influence of metallic materials on water intended for human consumption – Dynamic rig test for assessment of metal release – Part 1: Design and operation", EN 15664-1 användes även för denna undersökning. För att variera TOC i vattnet installerades ett stort kolfilter, AFA 33-filter, innehållande 12,5 kg/50 liter aktivt kol. Filtret levererades av Vattenteknik. Vattenfiltret back-spolades regelbundet varje dag klockan 07.30 för att minska bakterietillväxten i filtret. En bild på riggprovningsen visas i figur 2-1.

Sex rör spolades med testvatten: tre med vanligt vatten och tre med vatten som flödat genom filtret, i rapporten namngett som "filtered water". TOC-halten före och efter filtret analyserades. Filtret isolerades i syfte att minska temperaturskillnaden mellan vattnet som har passerat filtret och det som inte har passerat filtret. Flödesschemat ges i Appendix.

Rören som användes är tillverkade av Cupori, tidigare Outokumpu Pori Tubes. Rördiameterna är 13 ± 1 mm och sex rör användes. Tre av rören flödas med vatten som strömmat genom filtret och således fått en lägre TOC-halt.

Riggen består således av flöjande rör uppifrån och ned:

- Linje 1–3 vatten som har passerat filtret, "filtered water".
- Linje 4–6 normalt Stockholm vatten.

Försöken startade den 15 juni 2011 och avslutades den 28 mars 2012. Vattenprover togs efter 4 och 8 timmar (h), enligt Appendix, och alla vattenprover togs och analyserades enligt direktiven i standarden.



Figur 2-1 Bild på riggprovningsen som används för försöken. Det isolerade filtret syns till höger i bilden.

Filtermassan byttes den 7 december. Flödet stängdes då av klockan 10.00 och återstartades klockan 13.35 samma dag.

Syrehalten mättes med en syresensor av märket Hamiltons, Visiferm DO 120. Detta är en optisk syremätare som inte förbrukar syre och den kan således placeras inne i ett rör för att följa syreförbrukningen. Syremätaren monterades i rör nummer 3, figur 2-1. Syremätaren kan också tas bort för att göra mätningar på de andra rören vilket gjordes i slutskedet av projektet. Temperaturen mättes med termoelement som placerades på rör nummer 2 och 5.

Alla vattenanalyser utfördes enligt standarden av det ackrediterade laboratoriet Eurofins. Kopparanalyserna utfördes med ICP-AES och noggrannheten uppgavs till $\pm 10\%$.

TOC-halen fraktionerades genom en karakterisering av DOC. Denna utfördes på tre vatten: filtrerat vatten den 6 december 2011 (24 veckor efter start), normal vatten and filtrerat vatten efter filterbytet, 12 december 2011. Analysen utfördes av DOC-Labor.

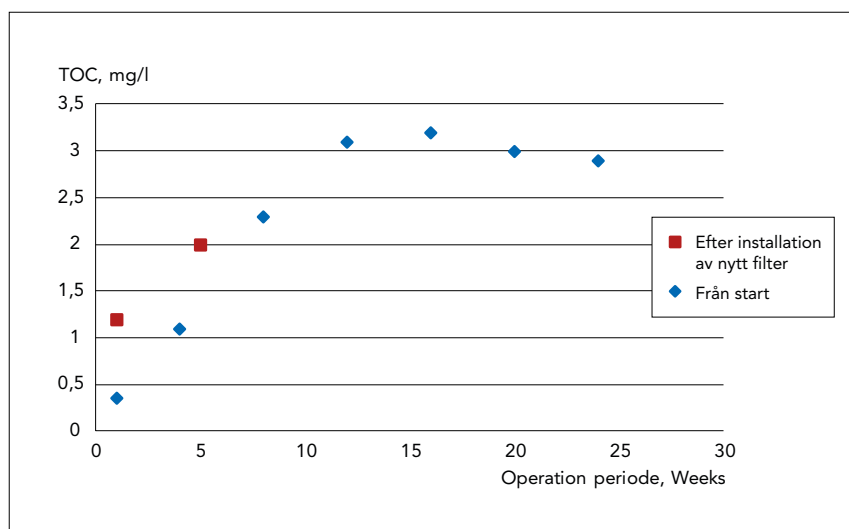
3 Resultat och diskussion

Ett antal olika vattenanalyser utfördes under försökets gång. Vattensammansättningen på försöksvattnet före och efter filtreringen analyserades enligt direktiven i standarden men inga signifikanta skillnader noterades utöver syre och TOC-halten. Analyserna redovisas i tabell 3-1.

Tabell 3-1 Vattenanalyser på använt vatten före och efter filtrering.

	Normalt vatten	Efter filtrering
pH	8,4	8,4
Alkalinitet	81 mg HCO ₃ /l	81 mg HCO ₃ /l
Konduktivitet	0,02 S/m	
Kalcium	36 mg/l	35 mg/l
Magnesium	4,7 mg/l	5 mg/l
Kalium	2,8 mg/l	2,8 mg/l
Natrium	12 mg/l	12 mg/l
Nitrat-kväve	0,36 mg/l	0,16 mg/l
Klorider	18 mg/l	18 mg/l
Nitrat	1,6 mg/l	1,6 mg/l
Sulfat	43 mg/l	44 mg/l
Fosfor	<0,005 mg/l	0,016 mg/l
Silicon	<0,5 mg/l	0,55 mg/l
Kopper	<0,02 mg/l	<0,02 mg/l
Järn	<0,02 mg/l	<0,02 mg/l
Magnesium	<0,001 mg/l	0,001 mg/l
Zink	<0,005 mg/l	<0,001 mg/l

TOC-halten analyserades regelbundet och figur 3-1 visar hur halten varierade under försökets gång. TOC-halten för inkommande vatten låg kring 4 mg/l under juni månad, strax över 4,5 mg/l under juli månad och därefter kring 4,5 mg/l.



Figur 3-1 TOC-halten i vattnet under försöket.

Vattnet analyserades också med DOC-fraktionering, tabell 3-2.

Tabell 3-2 DOC-fraktionering utförd av DOC-Labor.

	DOC ¹ [ppb]	HOC ² [ppb]	CDOC ³ [ppb]	BIO-poly- mers	Humic Subst.	Building Blocks	LMW ⁴ Neutrals	LMW ⁴ Acids
Vanligt Stockholm vatten 2011-12-20	4479	501	3978	74	2368	928	608	< 1
In %	100%	11%	89%	2%	53%	21%	14%	-
Filtrerat vatten 2011-12-06	3376	321	3055	72	1941	731	274	37
In %	100%	9,5%	90,5%	2%	57%	22%	8%	1%
Reducerat (*) %	25%	36%	23%	3%	82%	79%	55%	
Filtrerat vatten efter filterbyte 2011-12-20	2250	125	2126	57	1343	453	273	< 1
In %	100%	5,5%	94,5%	3%	60%	20%	12%	-
Reducerat (*) %	50%	75%	47%	23%	43%	51%	55%	

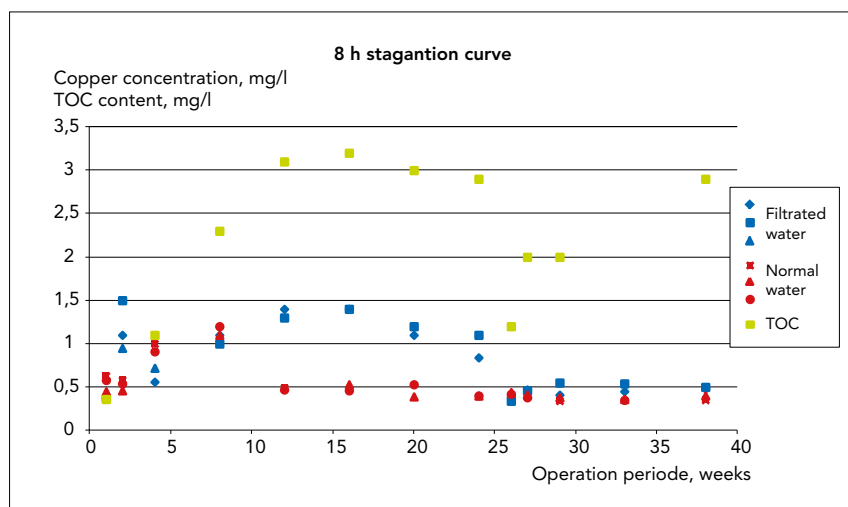
¹ Dissolved Organic Carbon. ² Hydrophobic Organic Carbon.

³ Chromatographic Dissolved Organic Carbon. ⁴ Low-molecular weight.

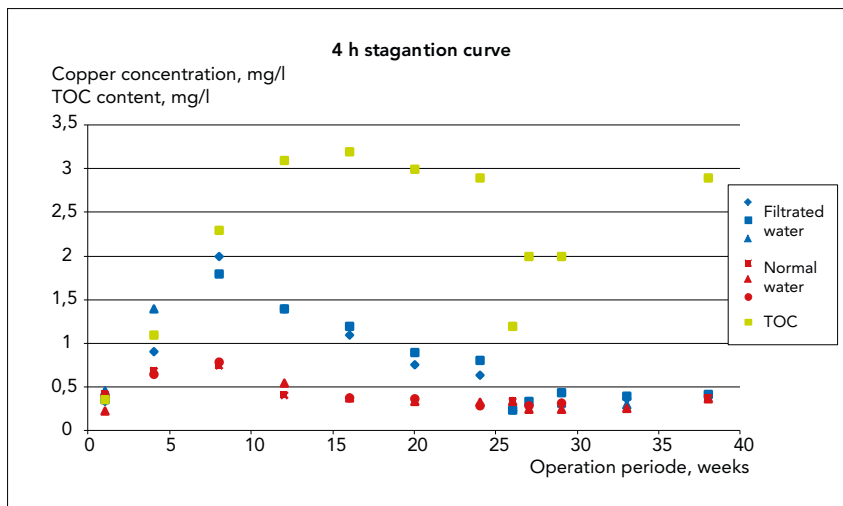
(*) Hur mycket filtret har reducerat halten i procent, det vill säga 1-(filtrerat/normalt vatten).

Tre olika vatten analyserades; vanligt Stockholmvatten 20 december 2011, filtrerat vatten 6 december 2011, och filtrerat vatten efter filterbyte 12 december 2011. Resultaten visar att det nya filtret avlägsnar mer organiska föreningar i form av DOC än vad det gamla filtret gör samt att HOC-halten var lägre efter filterbytet.

Resultaten från riggprovningsen visar en reduktion av TOC-halten leder till ökade kopparhalter under den initiala tiden av försöket. Efter 25 veckors exponering sjunker dock kopparhalterna och alla rören uppvisar då samma metalluppösning, figur 3-2 och 3-3. Det bör dock påpekas att syrehalten i det filtrerade vattnet var låg under de första 15 veckorna på grund av inverkan från filtret. Förstudien som utfördes mellan den 3 december 2010 och 12 januari 2011 visade också samman tendens även om kopparupplösningen var ännu högre i detta fall. Under förstudien var dock TOC-halten lägre då endast ett rör testades och mycket mindre vatten således förbrukades.

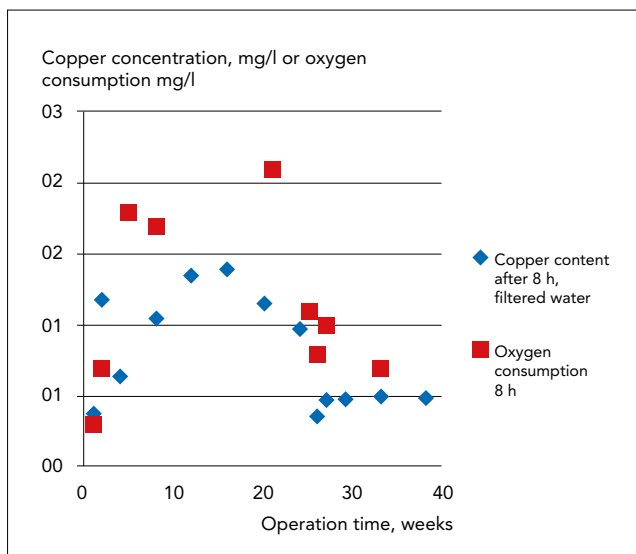


Figur 3-2 Kopparhalterna i vattnet efter 8 timmars stillestånd. Figuren visar även TOC-halten i vattnet.

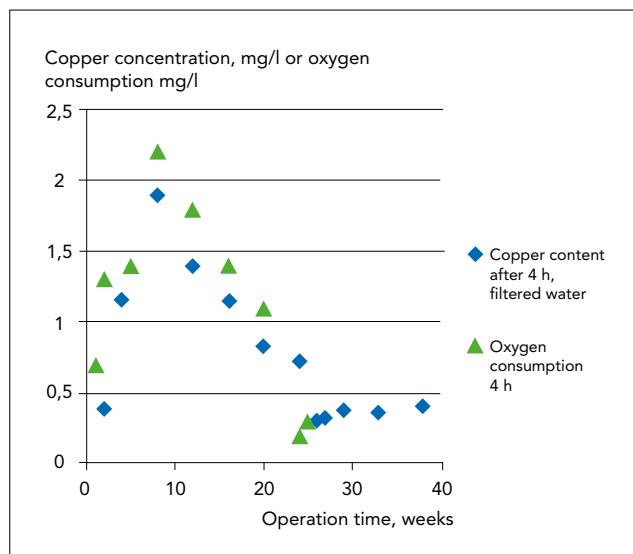


Figur 3-3 Kopperhalterna i Vattnet efter 4 timmars stillestånd. Figuren visar även TOC-halten i vattnet.

Mätningar av syreförbrukningen visar att filtret orsakar syrereduktion vilket inte är förvånande. Detta komplicerar dock utvärderingen då förhållandena inte blir riktigt jämförbara. Figur 3-4 och 3-5 visar syreförbrukning och kopparupplösning efter 4 och 8 timmar stillestånd med filtrerat vatten. Hög förbrukning av syre ger höga kopparhalter och kurvorna följer samma tendens.



Figur 3-4 Kopparhalten och syreförbrukningen efter 8 timmars stillestånd, filtrerat vatten.



Figur 3-5 Kopparhalten och syreförbrukningen efter 4 timmars stillestånd, filtrerat vatten.

Resultaten är inte helt oväntade. TOC har sannolikt har två effekter, minskad syrereduktionen och en långsammare bildning av skyddande oxidskikt. Minskningen av syrekonsumtion förväntas vara omedelbar, medan bildningen av skyddande oxidskikt, även vid låga TOC koncentrationer, är en process som tar flera veckor. Därför är det rimligt att filtrering leder till ökade kopparhalter i vattnet initialt. Med tiden bör dock kopparupplösningen minska vilket också visas i försöket. Visuella undersökningar av rören efter exponering visar också att rörens insida ser mycket olika ut, figur 3-6.

Rören som spolats med normalt Stockholm vatten är svartaktiga/mörka och består av mycket lite korrosionsprodukter medan rören som spolats med reducerad TOC-halt är gröna och har mycket korrosionsprodukter på insidan. Analyser med FTIR och XRD-undersökningar visar att de skyddande skikten för normalt Stockholmvatten huvudsakligen består av Cu_2O . De skyddande skikten i rören som spolats med vatten med reducerad TOC-halt består av Cu_2O och Malakit.



Figur 3-6 Rören efter 40 veckors exponering. Rören till höger har spolats med vanligt vatten (rör nr 6) och rören till vänster med filtrerat vatten. (Röret längst till vänster är den undre delen av röret.)

4 Slutsatser

Följande slutsatser kan dras från undersökningen:

- Minskad TOC-halt i vattnet leder till ökad kopparupplösning initialt.
- Minskad TOC-halten leder sannolikt till lägre kopparupplösning efter ett antal veckors exponering vilket också visas av försöket.
- Filtret reducerade mängden organiska föreningar men effekten degraderade under försökts gång.
- Visuellt sett så ser rören efter exponering mycket olika ut. Rören som spolats med vatten med reducerad TOC-halt har mycket mer och grönnare korrosionsprodukter på ytan.
- FTIR och XRD-analyser visar att det skyddande oxidskikt som bildas på ytan då rören spolats med normalt Stockholm vatten huvudsakligen består av Cu_2O .
- FTIR och XRD-analyser visar att det skikt som bildas på ytan då rören spolats med vatten med reducerad TOC-halt består av Cu_2O och Malakit.

Appendix

Test rig flow regime and sampling plan (24 h cycle)

Test rig flow regime and sampling plan (24 h cycle)

Hours of cycle	Time (example)	Stagnation time, min.	Through-flow a in litres	Sample b
0:00–0:01	22:00–22:01	0	5	
0:01–8:00	22:01–6:00	479		After 479 min (8 h)
8:00–8:01	6:00–6:01	0	5	
8:01–8:30	6:01–6:30	29		
8:30–8:31	6:30–6:31	0	5	
8:31–9:00	6:31–7:00	29		
9:00–9:02	7:00–7:02	0	10	
9:02–9:15	7:02–7:15	13		
9:15–9:16	7:15–7:16	0	5	
9:16–9:30	7:16–7:30	14		
9:30–9:31	7:30–7:31	0	5	
9:31–10:00	7:31–8:00	29		After 29 min (0.5 h)
10:00–10:02	8:00–8:02	0	10	
10:02–11:00	8:02–9:00	58		After 58 min (1 h)
11:00–11:02	9:00–9:02	0	10	
11:02–13:00	9:02–11:00	118		After 118 min (2 h)
13:00–13:02	11:00–11:02	0	10	
13:02–13:30	11:02–11:30	28		After 28 min (0.5 h)
13:30–13:31	11:30–11:31	0	5	
13:31–13:45	11:31–11:45	14		
13:45–13:46	11:45–11:46	0	5	
13:46–14:00	11:46–12:00	14		
14:00–14:02	12:00–12:02	0	10	
14:02–14:30	12:02–12:30	28		
14:30–14:31	12:30–12:31	0	5	
14:31–15:00	12:31–13:00	29		
15:00–15:01	13:00–13:01	0	5	
15:01–19:00	13:01–17:00	239		After 239 min (4 h)
19:00–19:02	17:00–17:02	0	10	
19:02–20:00	17:02–18:00	58		After 58 min (1 h)
20:00–20:01	18:00–18:01	0	5	
20:01–20:30	18:01–18:30	29		
20:30–20:31	18:30–18:31	0	5	
20:31–21:00	18:31–19:00	29		
21:00–21:02	19:00–19:02	0	10	
21:02–21:15	19:02–19:15	13		
21:15–21:16	19:15–19:16	0	5	
21:16–21:30	19:16–19:30	14		
21:30–21:31	19:30–19:31	0	5	
21:31–22:00	19:31–20:00	29		
22:00–22:01	20:00–20:01	0	5	
22:01–23:00	20:01–21:00	59		
23:00–23:01	21:00–21:01	0	5	
23:01–24:00	21:01–22:00	59		



Box 47607, 117 94 Stockholm

Tel 08 506 002 00

Fax 08 506 002 10

E-post svensktvatten@svensktvatten.se

www.svensktvatten.se