

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

BLINDERN

0 - 64/63

Undersøkelse av driftsvannet

ved

Åbjøra og Bagn kraftanlegg.

Saksbehandler cand.real. Hans Kristiansen.

17/11 - 64.

## Innledning.

Norsk Institutt for Vannforskning mottok den 8.10.1963 fra firma Jak. J. Alveberg via Norges Vassdrags- og elektrisitetsvesen, Iskontoret, en prøve på et belegg avsatt i trykksjakt ved Åbjøra Kraftanlegg, Aurdal i Valdres. Belegget ble analysert og resultatene er gitt i brev av 18.10.1963 til Norges Vassdrags- og elektrisitetsvesen, Iskontoret. Belegget viste seg å inneholde bemerkelsesverdig mye mangan. Det ble i middel funnet 5,5 %  $\text{SiO}_2$ , 16,3%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 78,2 %  $\text{MnO}_2$  og 2% organisk materiale. Fra vannverk og forsøk i laboratoriet har instituttet erfaring for at manganholdig vann under visse betingelser kan forårsake korrosjon på stål. Korrosjonen ytrer seg som groptæringer. I forbindelse med vårt program om å skaffe et størst mulig erfaringsmateriale om norske vanntyper og dets innvirkning på rørmaterialer, henvendte Instituttet seg i brev av 31.10.63 til Åbjøra kraftanlegg med forespørsel om å få foreta en nærmere undersøkelse av vannet i Åbjøra og Ølsjøen. I brev av 23.11.63 til Instituttet og under besøk av ing. B. Hellem fra Vestfold Kraftselskap og Skiensfjordens kommunale kraftselskap den 3.12.63 fremgikk det at kraftselskapene er av den oppfatning at belegget i trykksjaktene var korrosjonshindrende, men på de steder hvor malingssjiktet har vært defekt har det på stålkonstruksjonen dannet seg rustknoller. Rustknollene oppfattes som angrep av vårfluelarver. Grunnen til denne oppfatning er en artikkel av Njaal Kolbenstvedt i Elektrokjemisk Tidsskrift nr. 5 , 1928.

## Undersøkelse av driftsvannet.

I brev av 4.12.1963 fikk vi godkjent vår anmodning om en foreløpig undersøkelse av driftsvannet til Åbjøra og Bagn kraftverk. Det ble tatt prøver den 13.12.1963 på disse steder:

1. Ølsjø, ved demning
2. Åbjøra kraftstasjon, etter turbinene
3. kjølevann, kobberør
4. " jernrør
5. Bagn kraftstasjon, etter turbinen
6. kjølevann, utløp
7. kjølevann transformator nr.2

Analyseresultatene er oppført i tabell 1. Et mål for vannets aggressivitet er dets evne til å oppløse marmor. Det ble tatt "marmorprøve"

av vann fra : Ølsjø, Åbjøra og Bagn. Resultatene er ført opp i tabell II. En analyse av oksygeninnholdet av vannet i Åbjøra kraftstasjon viste at dette var mettet med oksygen.

Av tabell I ser vi at vannet er svakt surt, bløtt og humusholdig. Vannet er fattig på oppløste salter. Den elektrolytiske ledningsevne svarer til et totalt tørrstoffinnhold på 15 - 20 mg pr. l. Turbiditeten, som er et mål for suspenderte stoffer, er lav.

Vannet inneholder lite organiske stoffer. Bikromat-tallet på vann fra Ølsjøen var 3,3 - 3,1 mg O/l. Bikromat tallet gir noe høyere verdier for organisk stoff enn permangant tallet. (Oksyderbart stoff i mg O/l multiplisert med 4 gir oksyderbart stoff i mg  $\text{KMnO}_4$ /l) . Vannets innhold av fri karbondioksyd i mg  $\text{CO}_2$ /l får en ved å multiplisere tallene for asiditet med 4,4. Vannet inneholder mindre enn 0,05 mg/l mangan, men manganinnholdet vil variere med oksygeninnholdet. Oksygenfattig vann oppløser mangan som toverdige ioner, og når oksygeninnholdet øker felles manganet ut igjen som fireverdige oksyd. Instituttet mottok den 16.5.1964 en vannprobe fra Åbjøra kraftverk. Denne inneholdt 0,09 mg/l mangan. Oksygeninnholdet ble ikke målt i dette tilfellet.

Tabell II viser at vannet er aggressivt. På grunn av sitt innhold av fri karbondioksyd virker det oppløsende på marmor. Karbondioksydinnholdet i vannet fremmer korrosjonen på kobber (st. 3 tabell I) og sink (tabell I). Kobber er oppløst fra rør, mens sink kan være fra oppløst maling eller fra sinkbelegg i galvaniserte jernrør.

#### Rustknoller.

Den 25.3.1964 var cand.real. Holtan og cand.real. Kristiansen fra NIVA sammen med ing. Hellem fra kraftselskapet på befaring ved kraftstasjonen. Stasjonen var da ute av drift p.g.a. ettersyn. De stålkonstruksjoner (ventiler, rør, m.v.) i kraftstasjonen som hadde vært i kontakt med vann var besatt med rustknoller. Knollene var fra 1 til 5 cm i diameter og ca. 5 til 10 mm høye.

Under rustknollene var det korrosjonsgroper i metallet. Ned til ca. 5 mm dype. Under en enkelt knoll var det flere adskilte korrosjonsgroper. Det vil si at vi har både katodiske og anodiske områder under samme rustknoll. De deler av trykksjakten som ennå ikke var sandblåst var besatt med rustknoller. Øverst i trykksjakten var det

rester av et malingsbelegg. Der malingsbelegget var intakt var det ingen rustknoller. Det ble tatt prøver av rustknollene og noen korroderte stålbolter med rustknoller på.

#### Kjemisk undersøkelse av rustknoller.

Tabell III viser kjemisk analyse av noen rustknoller. Rustknollene ble oppløst i ca. 10% HCl. Det uløselige er sand fra vannet. Innhold av organisk stoff er bestemt som glødetap av det uløselige. Det organiske stoffet er dels planterester, dels små svarte flak som kan være grafitt fra stålet.

Manganinnholdet er lavt, og langt lavere enn i vanlig stål. I enkelte rustknoller fra trykksjakten er det funnet spor av bly. For å se om kobber kan være årsak til dannelsen av korrosjonsgroper, ble noen korroderte jernprøver bestrålt i atommile og undersøkt ved hjelp av autoradiografiske metoder. Det vises til rapport fra Sentralinstituttet for Industriell Forskning om at det ikke var kobber.

#### Mikroskopiske undersøkelser av rustknoller.

Den biologiske komponent i rustknollene besto vesentlig av bryozoer (*Plumatella* sp.), diatomer (*Ceratoneis arcus*) og jernbakterier (*Leptothrix* sp.). Bortsett fra enkelte knoller, hvor forekomsten av bryozoer var forholdsvis stor, utgjorde organismeinnholdet en ubetydelig del av knollens totale volum.

Ut fra de observasjoner som er gjort ved den mikroskopiske undersøkelse, antar vi at forekomsten av organismer er et ledsagende fenomen uten direkte sammenheng med dannelsen av rustknollene.

#### Diskusjon.

Av det materialet Instituttet har samlet inn ser det ikke ut til å være noen direkte sammenheng mellom vårfluelarver og korrosjon i dette tilfellet. Den biologiske aktivitet på en jernoverflate kan imidlertid forstyrre oksygeninnholdet ved overflaten slik at jernet angripes lokalt. Korrosjonen (den oksygenforbrukende) avhenger av

oksygeninnholdet i vannet slik: Ved oksygenmetning er korrosjonen liten på grunn av at oksygenet virker passiverende på jernet. Når oksygeninnholdet avtar øker korrosjonen og når maksimum ved ca. 40% metning for så å avta igjen til null når oksygeninnholdet er null. I oksygenfritt miljø kan også andre korrosjonsreaksjoner opptre, som korrosjon fremkalt av sulfatreduserende bakterier.

Tabell I.

Kjemiske analyser.

Stasjon nr. sted	PH	El. ledn. evne 20°C M <sup>2</sup> .10 <sup>6</sup>	Farge mg Pt/l	Turbiditet mg SiO <sub>2</sub> /l	Alkalitet ml N/10 HCl/l	Asiditet ml N/10 NaOH/l	Hårdhet mg CaO/l	Jern mg Fe/lmg	Mangan Ma/l	Sink mg Zu/lmg	Kobber Cu/l
1. Ølsjø	7,2	12,8	12,0	0,7	2,6	0,4	6,2	0,06	<0,05	0,08	0,01
2. Åbjøra kraftst.	6,6	19,0	17,9	0,2	1,9	0,4	3,8	0,06	<0,05	0,10	0,01
3. " kjølvann	6,8	14,5	16,0	0,4	1,8	0,4	5,7	0,05	<0,05	0,17	0,40
4. " "	6,7	11,0	19,0	0,6	1,7	0,4	3,8	0,10	<0,05	0,15	0,01
5. Bagn kraftst.	6,8	19,5	14,5	0,3		0,4	5,1	0,05	<0,05	0,12	0,01
6. " kjølvann	6,9	19,0	13,4	0,2	1,9	0,4	5,1	0,05	<0,05	0,13	0,02
7. " "	6,7	15,0	14,5	0,2	1,9	0,3	5,1	0,05	<0,05	0,12	0,01

## II

Marmorprøver.

Sted		pH	Alkalitet ved pH 8,35	ml /10 HCl/1 pH 4,00	mg CaO/1
Ølsjø	<u>med marmor</u>	7,3		2,4	2,6
	uten marmor	8,8	0,25	3,95	4,2
Åbjøra	<u>med marmor</u>	6,6		1,8	1,9
	uten marmor	8,9	0,45	3,8	4,2
Bagn	<u>med marmor</u>	6,7		2,1	2,3
	uten marmor	9,0	0,4	4,0	4,4

Tabell III

Analyse av rustknoller.

	Innveid g	Uløst %	Glødetop %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Mn O <sub>2</sub> %
Fra trykksjakt	0,6325	20,5	0,08		
	0,6207	12,2	0,56		0,07
	0,3527	30,1	0,9	53,4	0,04
	1,7915	15,8	0,4	64,0	spor
Fra kraftstasjon	0,5155	ikke påvist	1,3	74,3	0,03
	0,3712	1,5	0,6	69,2	spor
	0,3118	ikke påvist	1,4	76,2	0,05
	1,5534	0,45	1,2	67,1	spor

## Vedlegg.

Avskrift av rapport datert 22.mai 1964 fra Sentralinstitutt for Industriell Forskning.

Undersøkelse av groptøring på jernprøver ved hjelp av autoradiografi.

Hensikten med undersøkelsene var å se om det var akkumulert kopper i gropene på noen korroderte jernprøver.

Det ble valgt ut representative prøver med typisk groptøring. Disse ble neutronaktivert i 1 døgn ved en neutronflux på  $2 \cdot 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup> sek. Det ble her og tatt med noen prøver av korrosjonsprodukter. Disse satt som en relativt fast masse over gropene.

Etter bestrålingen ble prøvene undersøkt ved hjelp av autoradiografiske metoder. Røntgenfilm blir her lagt i kontakt med den overflaten som skal undersøkes. Strålingen, særlig  $\gamma$ -strålingen, fra den aktiverte prøven vil sverte filmen og gi et bilde av hvordan aktiviteten fordeler seg i det øverste skiktet av prøven. Et område som er mer aktivt enn omgivelsene vil svertes mer og avgrenses skarpt på filmen når dette ligger i overflaten, og mer og mer diffust ettersom avstanden til overflaten øker.

Etter ca. 1 døgns bestråling vil kopper ha en høyere spesifikk aktivitet (imp/min g) enn jern. Det dannes her en radioaktiv kopperisotop med halveringstid 12,8 timer, Cu-64, og en jernisotop med halveringstid 45 døgn, Fe-59.

Det ble tatt autoradiografier ca. 1 døgn etter bestrålingen og ca. 1 uke etter. Samtidig ble aktiviteten fra prøvene kontrollert med  $\gamma$ -spektrometer. I tidsrommet fra 1-3 døgn etter bestrålingen

domineres aktiviteten av Cu-64. Det var her noe mindre Cu-64 i forhold til Fe-59 i korrosjonsproduktene enn i jernprøvene. Etter ca. 1 uke er koppperaktiviteten sterkt redusert og vil ikke ha noen innflytelse på svertingen av autoradiografiene. Det første døgnet etter bestrålingen vil aktiviteten fra jernprøvene for det meste skrive seg fra aktivert mangan, Mn-56 med 2.6 timer halveringstid. Denne aktiviteten vil dekke over aktiviteten fra Cu-64, og det er derfor nødvendig at mesteparten av aktiviteten fra Mn-56 "dør ut" før undersøkelsene av kopperets fordeling kan ta til.

De to seriene av autoradiografier som ble tatt av jernprøvene ca. 1 døgn og ca. 7 døgn etter bestrålingen, viser den samme sverting med og uten aktivt kopper. De prøvene av korrosjonsprodukter som ble undersøkt etter samme metoder ga tilsvarende resultater.

#### KONKLUSJON

Autoradiografiene viser at det ikke finnes noen anrikning av kopper i korrosjonsgropene eller på korrosjonsproduktene. Alle prøvene ga en diffus sverting hvor svertingsgraden var avhengig av prøvenes tykkelse.

Saksbehandler	Godkjent	Oppdrag nr.
G. Lunde	J. Lothe	EI 0023