

Ending plastlagnaefna og gúmmípakkninga í íslenskum heitavatnslögnum

- Niðurstöður heimildaleitar -

Samantekt

Í verkefninu “Ending plast- og gúmmiefna í íslenskum heitavatnslögnum”, sem styrkt var af Rannís, var þessi heimildaleit unnin með það að markmiði að fá svar við;

- hver sé staða þekkingar á útskolun andoxunarefna,
- hver sé staða þekkingar á áhrifum H_2S á endingu lagnahlutanna.

Séríslenskar aðstæður og hugsanleg áhrif þeirra á endingu plast- og gúmmiefna í íslenskum heitavatnslögnum hafa í verkefninu verið skilgreindar eins og sýnt er í eftirfarandi töflu:

Séríslenskar aðstæður	Áhrif sem stytta endingartímann
Opin hitaveitukerfi (gegnumstreymiskerfi) Hátt hitastig kranavatns H_2S -innihald vatnsins Lengri árlegur upphitunartími	Útskolun aukaefna Hraðari útskolun og niðurbrot efnis Kemískt niðurbrot efnis Styttri líftími

Niðurstaða heimildaleitar á stöðu þekkingar á þessu sviði er eftirfarandi:

Séríslenskar aðstæður	Plaströr	Gúmmípakkningar
Útskolun andoxunarefna í gegnumstreymiskerfum	Áhrifaþættir útskolunar eru vel þekktir, prófunarferli fyrir mælingar á skammtímaútskolun hefur verið skilgreint, en langtímaútskolun úr plaströrum hefur lítið verið skoðuð. Ekki hefur verið hægt að staðfesta hvernig útskolunin úr plaströrum í gegnumstreymiskerfi breytist með tíma, en slík þekking er forsenda þess að hægt sé á grundvelli skammtíma-prófana að áætla útskolun á 50 ára líftíma. Hefur sést hérlendis í PP.	Flæði andoxunarefna úr einum gúmmífasa í annan hefur verið rannsakað þó nokkuð, en ekkert fannst í heimildaleit um flæði úr gúmmí í vatn.
Áhrif herra hitastigs kranavatns á endingu	Áhrif hitastigs á niðurbrot og útskolun eru þekkt en ekki áhrif á H_2S -öldrun.	Endingartími er, samkvæmt grófri þumalfingurreglu, talin helmingast við $10^\circ C$ hitastigshækkun.
Áhrif H_2S á endingu	Þekkingargrundvöllur á áhrifum H_2S á algengustu plastefni í lögnum er það veikur að í nýjasta ISO-staðlinum um efnaþolni plaströra eru fyrri fullyrðingar um H_2S -þol dregið til baka og skilin eftir eyða.	Hefur þó nokkuð verið athugað í olíulögnum. H_2S er yfirleitt talið flýta fyrir öldrun gúmmís, þó í mismiklum mæli eftir gúmmítegundum. Ekki er hægt að yfirfæra niðurstöður úr olíulögnum beint yfir á vatnslagnir.

Efnisyfirlit

1. Inngangur.....	4
2. Endingartími plaströra.....	5
3. Andoxunarefni í plast.....	6
3.1. Áhrifaþættir útskolunar.....	7
3.2. Útskolunarhraði.....	8
3.3. Mæliaðferðir á útskolun.....	9
3.4. Niðurstöður útskolunarmælinga.....	9
3.5. Útskolun og niðurbrot andoxunarefna á Íslandi.....	11
4. Áhrif brennisteinsvetnis (H ₂ S) á plaströr.....	11
5. Áhrif hitaveituvatns á gúmmíþakningar.....	12
6. Ástand gúmmíþakninga.....	13
7. Áhrif brennisteinsvetnis (H ₂ S) á gúmmí.....	13
8. Útskolun aukaefna úr gúmmífasanum.....	15
9. Niðurstöður.....	15
10. Heimildir.....	16
Viðauki.....	18
Upplýsingar frá Hoechst.....	18

1. Inngangur

Í samstarfsverkefni Iðntæknistofnunar og Rannsóknastofnunar byggingariðnaðarins um endingu plast- og gúmmíefna í íslenskum heitavatnslögnum, var þessi heimildaleit unnin, með styrk frá Rannsóknarráði Íslands. Ætlunin var að gera grófa úttekt á því hvaða áhrif “séríslenskar” aðstæður í heitum lagnakerfum geti haft á endingu plast- og gúmmíefna, finna aðferðarfræði og hugsanlega samstarfsaðila við að gera nákvæma úttekt á því. Þeir plast- og gúmmíhlutir sem þar er horft til eru plaströr úr PE, PP, PB og PEX, ýmis konar þéttihringir í tengistykkjum, krönum og blöndunartækjum og filmur á plaströr sem hindra súrefnisgegndræpi.

Í tengslum við endurskoðun á lagnasamþykktum Reykjavíkurborgar sem nú fer fram á vegum embættis borgarverkfræðings hafa Ásbjörn Einarsson og Guðmundur Halldórsson bent á þrjú atriði varðandi það hvað sé séríslenskt í íslenskum lagnakerfum og varða endingu plast- og gúmmíefna, þ.e. að flestöll heitavatnskerfi eru opin sem er sjaldgæft í hitalögnum erlendis, íslenskt hitaveituvatn er mun heitara en heita kranavatnið er víðast erlendis og algengt er að H_2S sé í vatninu.

Margir lagnamenn telja að gúmmípakkningar í krönum og blöndunartækjum endist mun skemur hérlendis en erlendis, en ekki er þekkt hvort það stafi af háum hita hér eða brennisteininum sem haldi áfram að herða gúmmíið. Lítið er vitað hérlendis eða meðal helstu byrgja okkar á hráefnum til plastlagna um hugsanleg áhrif H_2S á plastefnið í heitu vatni, en þekkt er að líftími plaströra er háður styrk sumra efna í umhverfinu.

Líftími plaströra er reiknaður út frá þrýstiprófunum á vatnsfylltum rörbútum í vatnsbaði. Þar á sér ekki stað nein útskolun á aukaefnum frekar en í lokuðum kerfum vegna lítillar vatnsleysni aukaefnanna. Slík útskolun hefur hins vegar verið staðfest í ákveðnum plaströrum sem um tíma voru notuð í hitaveitur hér á landsbyggðinni, og líftíminn 1,5 - 10 ár í stað útreiknaðra 50 ára. Vitað er að sumir framleiðendur plastefna fyrir hitaþolin rör hafa borið saman útskolun mismunandi andoxunarefna úr plastefninu við sína vöruþróun. Þekkt er að efnin skolast út en hraði útskolunarinnar við mismunandi aðstæður og hvaða áhrif hún hefur á líftímann er ekki þekkt. Hvort hættan sé almennt fyrir hendi í opnum kerfum og þá hversu mikil, er ekki vitað hér á landi.

Sú óvissa sem er um endingu plastlagna fyrir heitt vatn við íslenskar aðstæður hefur hamlað eðlilegri þróun í lögnum hérlendis. Erlendis er plast valkostur í innanhússlagnir, sem oft er haghvæmur og fer vaxandi og mikilvægt að hægt væri að nýta hérlendis. Víða á landsbyggðinni eru miklir hagsmunir fólgnir í því að hitaveitur geti byggt upp ódýrt en jafnframt öruggt plastdreifikerfi.

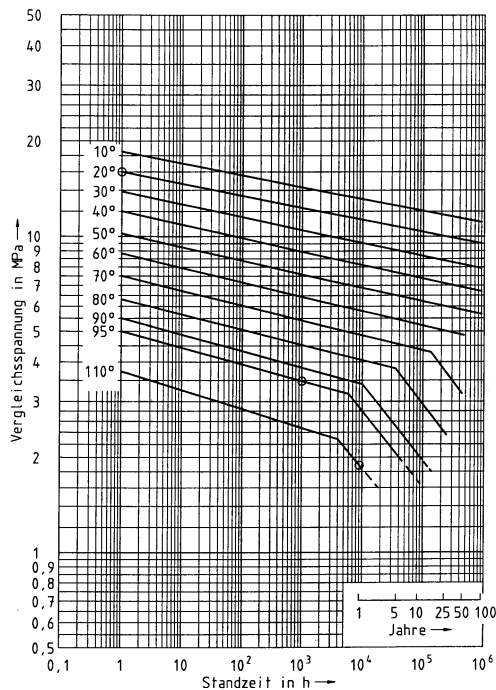
Heimildaleitinni er ætlað að varpa ljósi á hversu viðamikili sé að svara öllum þeim spurningum sem þarf til að með öryggi sé hægt að samþykkja plast í heitar lagnir hérlendis og í samvinnu við hverja. Verkefnið er því nauðsynlegur grundvöllur stærra verkefnis sem hugsanlega yrði unnið í samvinnu við erlenda aðila.

2. Endingartími plaströra

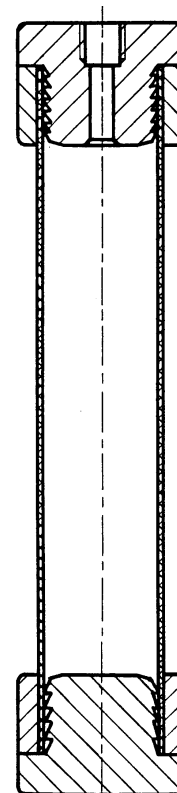
Við mat á endingartíma plaströra í kröfum lagnavottunaraðila og þeim stöðlum fyrir plaströr sem þar er vísað til er gengið út frá því að áhrifavaldar á endinguna séu hitastig og innri þrýstingur. Kröfustaðlar eru til fyrir hverja og eina tegund plastefnis og sýna þeir lágmarksþrýstipól rörs úr því efni við mismunandi hitastig sem fall af tíma, sjá mynd 1.

Almennt viðurkennd prófunaraðferð er ISO 1167, þar sem stuttir rörbútar eru lokaðir í annan endann og tengdir þrýstilögn í hinn endann, fylltir af vatni, hitastigsjafnaðir í vatnsbaði og innri þrýstingi haldið föstum í ákveðinn tíma eða þar til rörið springur, sjá mynd 2. Þetta prófunarferli hefur reynst vel en á því eru þó tvímælalaust eftirfarandi takmarkanir sem valda því að við sérstakar aðstæður gefur það rangt mat á endingartíma:

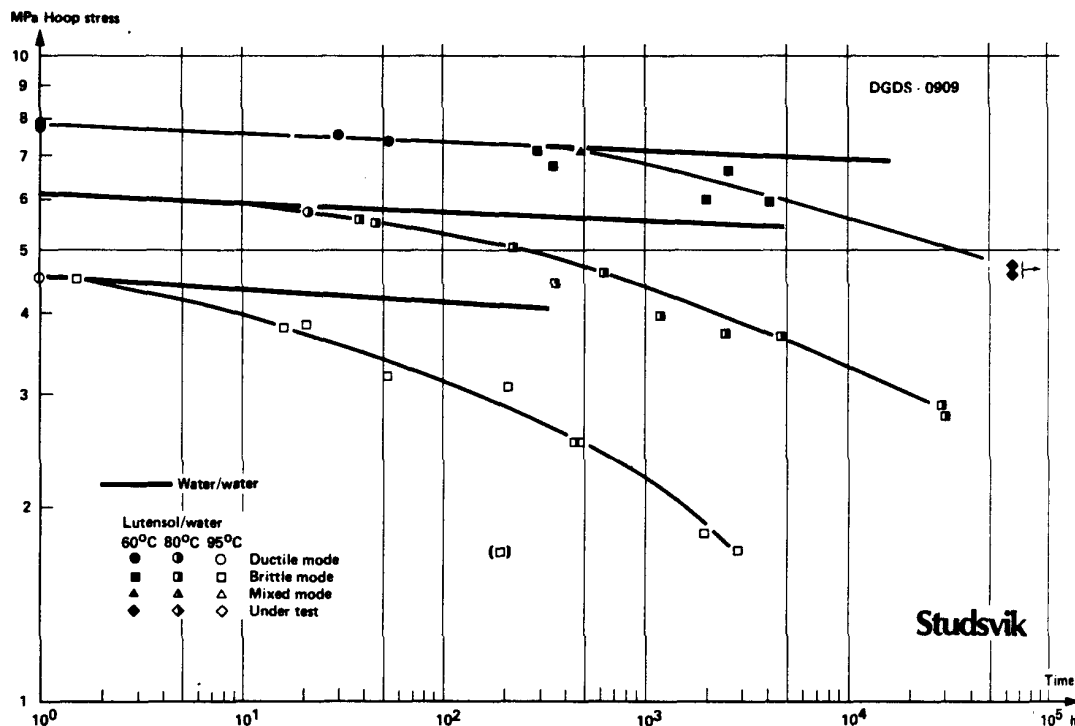
- Þekkt er að yfirborðsvirk (lífræn) efni í vatninu, sem liggja að rörinu, draga úr yfirborðsspennu milli rörs og vatnsfasa og geta stýtt líftímann verulega, sjá mynd 3.
- Efni í vatninu sem liggja að rörinu geta haft veruleg áhrif á niðurbrot plastefnisins og sérstaklega skiptir súrefnisinnihaldið máli.
- Andoxunarefni geta skolast yfir í vatnsfasann, þar skiptir ekki einungis hitastigið máli, endurnýjun vatnsfasans getur að líkindum í sumum tilfellum haft veruleg áhrif og eins geta lífræn efni í vatnsfasanum (t.d. frostlögur) aukið verulega útskolunina.



Mynd 1. Þrýstipólskúrfur fyrir PP-r (algengustu gerð PP-efna í rörum), skv. staðlinum DIN 8078:1996. Fyrsta öldrun efnisins er mekanískt niðurbrot plastefnisins, síðan tekur við annar fasi með samspili kemískrar og mekanískrar öldrunar efnisins og er hné á öldrunarkúrfunni milli fasanna.



Mynd 2. Rörbútur í prófun á innra þrýstipóli skv. ISO 1167. Á efri enda er sýni tengt við þrýstilögn.



Mynd 3. Þrýstipól þess snjóbræðslulagnaefnis sem mest hefur verið notað hér á landi á undanförunum árum. Sveru línurnar sýna þrýstipól með hreinu vatni í rörinu, en grennri línurnar sýna þrýstipól með 2% “sápu” í vatninu, sem getur hæglega stýtt endingartímann verulega. Yfirborðsvirk efni geta flýtt mjög mekanísku niðurbroti og öldrun. Eru því áhrif þeirra á þrýstipólið mikil þar til kemískt niðurbrot verður afgerandi.

3. Andoxunarefni í plast

Andoxunarefnum er blandað í plast til að hefta niðurbrot plastefnisins af völdum hita og súrefnis, annars vegar við framleiðslu plastvörunnar (röranna) þar sem hitastigið fer gjarnan í 230°C og hins vegar við áratuga langa notkun [1]. Andoxunarefnið þarf að uppfylla tvö skilyrði til að það sé hægt að nota í hluti sem endast eiga jafn lengi og rör og það er að vera sjálfst nógu kemískt stöðugt allan tímann og að það tapist ekki út úr plastinu út í umhverfið [2]. Það að andoxunarefnið tapist úr plastinu getur stafað af því að það;

- flæði yfir í annan vökva eða lífrænt efni,
- gufi upp,
- falli út á yfirborði plastsins.

Tvö af mest notuðu andoxunarefnum í vatnsrör í Evrópu eru fenolsamböndin Irganox[®] 1010 frá Ciba-Geigy og Ethanox[®] 330 frá Albemarle (áður Ethyl Corporation) [3]. Önnur fenolsambönd hafa þó mikið verið notuð svo sem Hostonox[®] O3 og O10, frá Hoechst, Irganox 1076, BHT og í bígerð er hjá Grate Lakes Chemical að setja á markað Silanox, silikonbundið fenol sem á að flæða hægar. Nokkrar athuganir hafa farið fram á mögulegri útskolun þessara efna, mest að vísu með hliðsjón af þörfum matvælaíðnaðarins og kröfum til umbúða, en einnig lítillaga með hliðsjón af notkun í rör.

Helstu flokkar andoxunarefna fyrir plast eru talinn upp í töflu 1 [4]:

Tafla 1. Helstu flokkar andoxunarefna fyrir plastefni [4].

Helstu flokkar andoxunarefna	Sameindabungi (g/mól)
Fenolsambönd	200 - 1178
Lífræn súlfíð sambönd	515 - 1160
Lífræn fosfór sambönd	216 - 1829
UV-gleypar	182 - 849
Nikkel sambönd	501 - 713
HALS	261 - 800

Fyrir utan UV-gleypa eru í plastinu oftast bæði grunn-andoxunarefni og auka-andoxunarefni. Grunn-andoxunarefnin virka þannig að þau hvarfast við radikala um leið og þeir myndast. Radikalar þessir eru sameindabrot sem mjög oft valda oxun. Með því að bæta í efni sem hvarfast við radikala um leið og þeir myndast er komið í veg fyrir oxun. Þessi grunnandoxunarefni eru mjög oft fenolsambönd eða amínsambönd.

Auka-andoxunarefnin virka hins vegar þannig að þau brjóta niður peroxíð sem myndast í efninu og koma þannig í veg fyrir að það oxi fjölíðuna. Þessi efni eru oftast fosfítsambönd, brennisteinssambönd eða tíódíprópríónat.

Brennisteinssambönd hafa í prófunum á PP rörum virkað vel með fenolsamböndum en fosfítsamböndin hafa hins vegar átt það til að hýdrólýsara fenolsamböndin og gætu því stórauikið útskolun þeirra.

3.1. Áhrifaþættir útskolunar

Þeir þættir sem eru ráðandi varðandi útskolun andoxunarefna úr plaströri eru;

- flæðihraði andoxunarefnisins í plastefninu,
- flæðihraði yfir skilflötinn milli plasts og vatns/lofts,
- hýdrólýsa (niðurbrot) á andoxunarefninum,
- leysni andoxunarefnanna í vatni og/eða gufubrýstingur í lofti.

Sumir framleiðendur andoxunarefna hafa reynt að draga úr útskolun með því að mynda úr þeim stórar þungar sameindir sem haldast betur í efninu, þ.e. flæða hægt og gufa mjög hægt upp. Uppgufunarhraði andoxunarefna ræðst af hitastigi efnisins, lofthraða, sameindabunga andoxunarefnisins og hvaða kraftar virka milli andoxunarefnisins og plastefnisins. Það er því erfitt að segja til um hvað sameindir andoxunarefnisins þurfa að vera stórar til að uppgufunarvandamál séu úr sögunni en athuganir hafa bent til að sameindabunginn þurfi að vera 450 - 600 g/mól. Það er hins vegar mun auðveldara að skola andoxunarefnið úr plastinu en að láta það gufa upp. Sérstaklega á þetta við ef lífræn efni liggja að plastinu en einnig geta andoxunarefnin skolast yfir í vatnsfasa. Það gerist hins vegar hægt vegna lítillar leysni þessara efna í vatni, en þá skiptir miklu máli hve endurnýjun vatnsins við yfirborð plastsins er hröð. Talið hefur verið að til að hætta á útskolun sé hverfandi þurfi sameindabunga andoxunarefnisins að vera um eða yfir 3000 g/mól [4].

Súrefni er mest við yfirborð rörsins, þar er einnig oftast mestur raki í efninu og þar er útskolunin. Þar gengur helst á andoxunarefnin. Flæðihraði andoxunarefnisins í plastinu

má því ekki vera svo líttill, að efnið í miðjunni nái ekki að flæða að yfirborðinu þegar efni fer að vanta þar.

Flæði andoxunarefnisins yfir skilflötinn milli plasts og vatns er að jafnaði mjög orkufrekt skref og gengur því afar hægt. Í vatnslögnum er þó að jafnaði iðustreymi vatns við yfirborðið sem getur hjálpað mikið við að hrifsa andoxunarefnin frá því. Aðstæður eru því allt aðrar heldur en þar sem vatnsfasinn er kyrr, eins og t.d. er þegar plaströr eru langtímaprófuð.

Þekkt er að andoxunarefnið brotni niður vegna hýdrólýsu. Einstakir hlutar þess geta þá að jafnaði virkað sem andoxunarefni, en allt flæði og uppgufun eykst mjög svo og leysni í vatni. Hýdrólýsa krefst vatnssameinda og af þeim er að að jafnaði allnokkuð í vatnsröri, sérstaklega í innra yfirborðinu.

Sumir framleiðendur andoxunarefna hafa reynt að draga úr útskolun með því að mynda sameindir sem hafa nánast enga leysni í vatni. Slík efni koma að jafnaði vel út úr prófunum og ættu að virka vel í hringrásarkerfi. Vatnsfasinn mettast fljótt og nóg af andoxunarefni í plastinu. Í gegnumrennslisröri virkar þessi lausn hins vegar ekki.

3.2. Útskolunarhraði

Útskolunin er í raun flæði (diffusion) í og út úr plastfasanum. Um hana gilda því væntanlega lögmál Ficks.

Í fyrsta lögmálinu er flæðistuðull, D , skilgreindur út frá flæðihraðanum dw/dt og hvernig styrkurinn breytist með vegalengd dc/dx :

$$dw/dt = -DA dc/dx$$

Annað lögmálið hljóðar síðan svo:

$$dc/dt = D d^2c/d^2x$$

Í vatnsrörinu er c konstant yfir rörvegginn í $t = 0$ og styrkurinn er enginn í vatnsfasanum. Í tímanum t hefur c fallið mest yst í plastinu vegna útflæðis, en styrkurinn í vatnsfasanum er enginn vegna stöðugar endurnýjunar hans.

Í raun þekkjast tveir mismunandi ferlar varðandi breytingar í c sem fall af staðsetningu í vegg vatnsröra. Í sumum tilfellum er flæði svo hægt í plastfasanum að það næst nánast fullt veldis-fall yfir rörvegginn frá nánast c_0 og niður í nánast núll við rörvegginn. Í öðrum tilfellum er flæðihraðinn mikill í plastfasanum en orkuþröskuldurinn svo hár yfir í vatnsfasann að hann verður ráðandi þáttur varðandi flæðið. Reynslan sýnir að um þessa tvo ólíku þröskulda getur verið að ræða á útskoluninni.

Út frá Ficks lögmáli leiddu Pfahler et al. [7] út jöfnu fyrir það magn (M) sem hefur flætt burt úr plaströrinu sem fall af tíma og niðurstaða þeirra var:

$$M = K C_0 t^{1/2} e^{-E/RT}$$

Þessi jafna er nokkur rökrétt fyrir flæði í einsleitu efni, en ekki fyrir plaströr í gegnumstreymiskerfi.

3.3. Mæliaðferðir á útskolun

Nokkrar mismunandi aðferðir eru notaðar til að meta útskolun og skulu þær helstu hér nefndar:

1. Í umbúðaiðnaði er algengast að plastið sé lagt í einhvern vökva í ákveðinn tíma vigtað fyrir og eftir til að sjá hve mikið efni hefur tapast (sbr. íslenska og evrópska reglugerð fyrir plast í snertingu við matvæli). Við svona prófun sést hins vegar ekki hvaða efni flæða úr plastinu, andoxunarefni eða önnur aukaefni [5].
2. Til eru drög að ISO staðli, ISO/FDIS 8795, um mælingar á útskolun efna úr plaströrum fyrir neysluvatn. Þar er sýni úr rörunum látið liggja í vatni í 72 klst. og greiningar síðan gerðar á vatninu. Staðallinn segir að nota skuli viðeigandi efnagreiningaraðferðir án þess að skilgreina þær nánar.
3. Virkni andoxunarkerfis í plaströrum hefur gjarnan verið metið með OIT mælingum sem byggjast á því að plastefnið er hitað í 190-230 °C í miklu súrefni og mælt hve langan tíma taki þar til andoxunarefnið er “búið” og plastefnið fer að sýna merki niðurbrots. Þetta hefur mörgum þótt góð aðferð og m.a. verið notuð til að mæla hve mikið andoxunarefni minnkar í útskolunarprófunum. Nokkrir annmarkar eru á þessari aðferð, s.s. að sumir röraefnisframleiðendur setja meira andoxunarefni í plastið en leysanlegt er við notkunarhitastig. Andoxunarefnið er uppleyst í plastbráðinni við framleiðslu rörsins og rörið storknar í því ástandi. Yfirmettunin veldur hins vegar því að á næstu mánuðum myndast andoxunarefniskristallar í efninu og jafnvel utan á rörinu. Smám saman minnkar þá uppleyst andoxunarefni í byrjun þótt útskolun eigi sér ekki stað. Við OIT mælinguna er 50 ára oxun framkvæmd á u.þ.b. 30 mín. og þá ná kristallarnir ekki að leysast upp og virka svo einungis uppleyst andoxunarefni mælist [6].
4. C¹⁴ mæling hefur nokkuð verið notuð, vegna þess hversu næm hún er og styrkur útskolaðra efna svo lítill að erfitt er að greina hann með öðrum aðferðum. Þá er andoxunarefnið merkt með C¹⁴ kolefni og útskolun mæld með C¹⁴ greiningu á vökvafasanum og jafnvel plastinu sjálfu. Andoxunarefnið mælist þótt það hafi brotnað niður.

Af þessum mæliaðferðum er C¹⁴ aðferðin sú eina sem í raun segir hve mikið andoxunarefni hefur tapast úr plastinu. Hún hentar því vel við rannsóknir á útskolun þar sem hægt er að koma því við að merkja andoxunarefnið með C¹⁴ og blanda því í þekktu magni í plastefnið. Við gæðaprófanir á röraefni t.d. vegna vottunar er þessi aðferð hins vegar ekki tiltæk. Þá þarf að fara einhverjar aðrar leiðir og væntanlega byggja á OIT aðferðinni.

3.4. Niðurstöður útskolunarmælinga

Í þeim heimildum sem skoðaðar hafa verið eru niðurstöður mjög margvíslegar. Ástæðan er sú að mjög mismunandi forsendur eru fyrir hverri prófun fyrir sig.

Almennt mæla menn nokkra útskolun andoxunarefnanna. Eins og áður segir er kenning Pfahler et al. [7] að útskolun sé í beinu hlutfalli við kvaðratrótina af útskolunartímanum og byggist það á þeirri forsendu að mjög verulegt viðnám sé fyrir flæði andoxunarefna í sjálfu plastefninu miðað við viðnámið yfir fasaskilin. Mælingar þeirra styðja þá kenningu. Ef viðnámið væri aðallega yfir fasaskilin eins og reyndist vera í óbirtum mæliniðurstöðum PGI í Gautaborg á útskolunarhraða mætti búast við að útskolunin breyttist í réttu hlutfalli við það efni sem væri eftir.

Pfahler et al. mæla útskolun á tveimur andoxunarefnum úr PP og HDPE í 40 daga og í töflu 2 má sjá niðurstöður ef útskolunin fyrir PP væri framreiknuð á 50 ár með þeirra útleiðslu á Ficks lögmáli.

Tafla 2. Útskolun andoxunarefna úr PP.

Andoxunarefni í PP	Útreiknuð útskolun á 50 árum við 49°C (mg/dm ²)	Útreiknuð útskolun á 50 árum við 85°C (mg/dm ²)
Hostalen 03	0,06	3
AO I (ónefnt)	0,2	11

PP- rör með 3mm veggþykkt og 0,1% andoxunarefni inniheldur 27mg/dm² af andoxunarefni.

Útskolunarhraði sömu andoxunarefna er mældur af stærðargráðunni 10 sinnum meiri í HDPE en í PP [7]. Þeir draga þá ályktun að það stafi af meiri hreyfingum HDPE sameindanna og benda á að glerhitastigið, T_g , sem eru mörk þess sem einhverjar innbyrðis hreyfingar sameindanna eru mögulegar, er við u.þ.b. -100 °C fyrir HDPE og 20°C fyrir PP. Sé það skýringin, þá ætti útskolunarhraðinn að vera enn hægari í PB þar sem T_g er 78°C.

Skemmri endingartími PE röra en annarra pólýólefinröra hefur lengi verið þekkt staðreynd. Þótt PE sé “kemískt” fullt eins stöðugt og PP og PB þá hafa þau rör ekki haldið styrk sínum jafn vel. Orsökina er talin vera “mekanískt” niðurbrot eða umröðun og er því líka tengd T_g gildinu. Á þeim forsendum eru rörin prófuð og talið að PE þoli ekki langtíma notkun nema fyrir kalt eða ylvolgt vatn, PP þoli hærri hita, þá PB og PEX hæsta hitann enda búið að skerða innri hreyfanleikann með þverbindingu sameindanna í PEX. Ef tekið væri tillit til útskolunar virðist því sem röð efnanna væri að mestu sú sama, nema hvað útskolun úr PEX er erfiðara að áætla og endingartími plastefnanna er hugsanlega styttri og háður fleiri breytum.

Útskolunarhraðinn í vatn hefur mælst vera óháður seltu (jónastyrk), en háður því hvort vatn eða fita liggja að rörunu [6]. Þetta á ekki að koma á óvart því andoxunarefnin hafa margfaldan leysanleika í fitu á við vatn. Litlar áhyggjur þarf þó að hafa af þessu í almennum vatnslögnum, helst í hringrásarkerfum með frostlegi.

Við samanburðarmælingar á útskolun er mikilvægt að sýnin séu ný. C¹⁴ mælingar sýndu að tveggja ára gamalt sýni gátu haft allt að átta sinnum meiri útskolun við 49°C í 40 daga. Ástaðan var sú að við geymslu í andrúmslofti braut súrefni andoxunarefnið niður í yfirborði plaströrsins og þessi brot skoluðust tiltölulega hratt út. Brotin geta að verulegu leyti verið virkt andoxunarefni og því slæmt að missa þau úr plastefninu.

Útskolun er háð hraða niðurbrots á andoxunarefninu. Í súrefnisríku vatni má gera ráð fyrir mun hraðari útskolun en í súrefnissnauðu.

Í viðauka eru niðurstöður mælinga frá Hoechst [9], sem sýna þó nokkra útskolun úr HDPE og PP við allt niður í 49°C. Gegnumstreymi virðist ekki vera notað við þær prófanir.

3.5. Útskolun og niðurbrot andoxunarefna á Íslandi

Á Íslandi eru notuð sömu plastefni og í allri N-Evrópu og gert ráð fyrir að þau henti einnig fyrir íslenskar aðstæður. Séríslenskar aðstæður eru þó fyrir hendi og eru þær skilgreindar í töflu 3.

Tafla 3. Séríslenskar aðstæður í íslenskum hitaveitukerfum.

Séríslenskar aðstæður	Áhrif sem stytta endingartímann
Opin hitaveitukerfi (gegnumstreymiskerfi)	Útskolun aukaefna
Hátt hitastig kranavatns	Hraðari útskolun og niðurbrot efnis
Lengri árlegur upphitunartími	Styttri líftími
H ₂ S-innihald vatnsins	Kemískt niðurbrot efnis

Að sögn G. Pfahler [8] sem fengist hefur við þróun andoxunarefna og stöðugleika þeirra og útskolun í yfir tuttugu ár nota hráefnaframleiðendur plaströraefnis aðallega fenolsambönd sem andoxunarefni og fremur erfiðlega hefur gengið að fá þá til að velja þau fenolsambönd sem eru stöðugri og flæða hægar, enda eru þau efni dýrari. Hráefnaival miðast að mestu leyti við þarfir markaðarins, sem í raun eru skilgreindar af vottunaraðilum og í þeirra kröfum og hefðbundnum prófunum er ekki tekið á þeim þáttum sem við flokkum sem séríslenskar aðstæður. Hann telur fjóra þætti hafa höfuðáhrif á endingu andoxunarefnanna, þ.e;

- aðflutning súrefnis,
- hitastig,
- aðstæður til útskolunar,
- efnainnihald vatnsins.

Efnafræði vatnsins virðist skipta mjög miklu máli varðandi niðurbrot andoxunarefnanna og þar sem niðurbrot er mikið snareykst útskolunin. Súrefnisinnihald vatnsins hefur einnig afgerandi áhrif til hröðunar á niðurbroti andoxunarefnanna og þar með útskolun. Séu lífræn efni í vatninu (t.d. frostlögur) má búast við margföldun í útskolunarhraða.

4. Áhrif brennisteinsvetnis (H₂S) á plaströr

H₂S hefur ekki mælst hafa marktæk áhrif á PE við hóflega hátt hitastig, en Kuppinger [8] telur PP (sem hann og Pfahler hafa aðallega unnið með) mun viðkvæmara fyrir H₂S.

Tafla 4. H₂S-þol plastefna skv. Georg Fischer 1992 [10].

Efnaálag	Hitastig	PVC	HDPE	PP
Mettuð H ₂ S vatnslausn	20°C	+	+	+
	40°C	+	+	+
	60°C	0	+	+
H ₂ S þurr gas	20°C	+	+	+
	40°C	+	+	+
	60°C	+	0	+

+ þolir

0 takmarkað þol

- þolir ekki

Þetta kemur ekki heim og saman við efnaþolnitöflu frá Georg Fischer (B.04.01) frá 1992 [10] þar sem vitnað er í ISO/TR 7471-1978 og 7474-1979, sjá töflu 4.

Þessir tveir framantöldu ISO staðlar hafa nú verið dregnir til baka og í staðinn gefinn út ISO/TC 10358-1993 um efnaþolni plaströra, þar sem eftirfarandi H₂S-þol er gefið upp:

Tafla 5. H₂S-þol plastefna skv. ISO/TC 10358-1993.

Efnaálag	Hitast.	PVC	HDPE	PP	PB	PEX
Mettuð H ₂ S lausn	20°C 60°C				+	
H ₂ S þurr gas	20°C 60°C	+	+	+	+	

+ þolir

0 takmarkað þol

- þolir ekki

Í staðlinum er kveðið á um efnaþol PB og PEX fyrir ýmis konar efni sem ekki var gert í fyrri stöðlum. Hvernig PEX þolir H₂S er hins vegar ekki gefið upp. Taflan gefur til kynna að mælingar á hvernig HDPE og PP þoli H₂S-lausn hafi ekki verið gerðar á fullnægjandi hátt og auknar eða breyttar kröfur hafi verið gerðar til efnaþolsprófunarinnar frá því sem var þegar fyrri töflur voru gefnar út.

5. Áhrif hitaveituvatns á gúmmíþakkingar

Þekkt er að ending gúmmíþakkinga í lagnakerfum er háð hitastigi, hitastigssveiflum, aflfræðilegu álagi og efnafræðilegri samsetningu vatnsins. Við öldrun harðnar gúmmíð og verður stökkt. Hátt hitastig er talið aðalorsakavaldur öldrunar gúmmís í hitaveitum, en einnig má ætla að efnafræðileg samsetning vatnsins hafi áhrif á öldrunarhraða gúmmís, einkum súlfíðinnihaldið.

Tafla 6. Efna- og hitaþol helstu þakkingategunda [10] og [11].

Efni	Sk.st.	Efnaþol	Hámarkshitastig í vatni	
			langtíma	skammtíma
Pólyetraflúorethýlen (t.d. Teflon [®])	PTFE	Mjög efnaþolið, en gegndræpni talsverð.	250°C	300°C
Nítríl-gúmmí	NBR	Gott efnaþol gagnvart olú. Þolir illa skautuð leysiefni og oxandi umhverfi.	90°C	120°C
Hýdrógenerað nítríl-gúmmí	HNBR	Gott efnaþol gagnvart olú, þolir oxandi umhverfi betur en NBR.		150°C
Ethýlen-própýlen-gúmmí	EPDM	Heppilegt í ágengu umhverfi, en þolir illa olú og fitu.	90°C	120°C
Klórópren-gúmmí (t.d. Neoprene [®])	CR	Þolir vel flestar vatns-lausnir, en er viðkvæmt gagnvart arómatískum og klór-kolvetnum.	80°C	110°C
Flúor-gúmmí	FPM	Þolir mjög vel leysiefni.	150°C	200°C
Klór-súlphónýl pólyéthýlen (t.d. Hypalon [®])	CSM	Heppilegt í ágengu umhverfi, en þolir illa olú og fitu.	100°C	140°C

Endingartími pakkninga minnkar með hækkandi hitastigi. Gróf þumalfingurregla segir að líftíminn helmingist við hitastigshækkun um 10°C. Einnig er talið að miklar hitastigssveiflur flýti fyrir öldrun á gúmmí, þar sem efnið dregst saman og þenst út á víxl. Auk þess er talið að súrefni og/eða brennisteinsvetni í hitaveituvatni geti haft merkjanleg efnafræðileg áhrif á gúmmípakkningar. Reynslan sýnir að gúmmípakkningar hafa oft stuttan líftíma í hitaveitulögnum hér á landi, en litlar upplýsingar eru að finna um notkunarhæfni mismunandi gúmmíefna í jarðhitavatni. Tafla 6 lýsir helstu tegundum gúmmíefna hvað varðar efna- og hitaþol.

Vitað er að það sem eyðileggur eiginleika gúmmíefna er annars vegar útskolun aukaefna úr gúmmíinu og hins vegar efnahvarf fjölliðunnar, niðurbrot eða aukning þverbindinga. Flæði aukaefna hefur verið rannsökuð töluvert í sambandi við límingar sem hafa gefið sig vegna þess að andoxunarefnin hafa skolast út úr límingunni og fjölliðan brotnað niður. Áhrif brennisteinsvetnis á fjölliður hafa verið rannsökuð í sambandi við endingu plast- og gúmmíefna í olíulögnum.

6. Ástand gúmmípakkninga

Gerðar eru skilgreindar kröfur til eiginleika gúmmípakkninga, hvað varðar teygjanleika og hörku. Samþjöppunarstuðull, C_s (%), (“Compression set”) er mælikvarði á varanlega þykktarbreytingu eftir ákveðna samþjöppun í tiltekinn tíma á gúmmísýni af tiltekinni stærð og er mælikvarði á fjaðureiginleika efnis, þ.e. hversu mikið það fjaðrar til baka í upprunalega þykkt efnis eftir samþjöppun.

$$C_s = (H_0 - H_x) / (H_0 - H_d) * 100(\%)$$

þar sem,

H_0 : Upprunaleg þykkt sýnis

H_x : Þykkt x klst eftir að samþjöppun lýkur

H_d : Þykkt við samþjöppun

Oftast er miðað við að skipta þurfi út pakkningum þegar C_s er 80%.

Harka er mælikvarði á stífni gúmmís og mælist oftast í einingunni Shore. Keilulaga hlut er þrýst ofan í efnið með ákveðnu álagi og dýptin mæld. Því hærra sem gildið er þeim mun harðara er efnið. Nýjar gúmmípakkningar hafa u.þ.b. 70-80 Shore A og miðað er við að skipta út pakkningum með u.þ.b. 90 Shore A.

Togþolsprófun er einnig notuð til að meta ástand efnis, þar sem togþol og tog lenging minnkar þegar gúmmí aldrast og teygjanleikinn minnkar.

7. Áhrif brennisteinsvetnis (H_2S) á gúmmí

Ending flestra gúmmítegunda er takmörkuð í umhverfi þar sem hiti og þrýstingur er hár og styrkur brennisteinsvetnis og koldíoxíðs mikill. Þetta á til dæmis við í bíla- og olíuðnaði. Áhrif brennisteinsvetnis á gúmmí hefur töluvert verið rannsakað í olíuðnaði. NBR-gúmmí hefur yfirleitt gott olíuþol, en síður ef styrkur brennisteinsvetnis er hár. Brennisteinsvetni í umhverfinu virðist alltaf valda eyðileggingu á gúmmíblöndum, en í mismiklum mæli. Rannsóknir hafa sýnt að HNBR þoli brennisteinsvetni betur en NBR [12]-[15] og er ástæðan talin vera

mettanleiki pólýmerkeðjunnar. Hertz og Bussem [16] vilja þó meina að H₂S geti ekki hvarfast við vínýl-hópa NBR og telja að HNBR verði fyrir sömu áhrifum og NBR, þar sem um er að ræða efnahvörf við C≡N-hópa. Í [17] og [18] er aðferðum við að meta endingu gúmmíefna við mismunandi aðstæður lýst.

Í George Fischer [10], kemur fram að hreint H₂S og mettuð brennisteinsvetnislausn hafi við 80°C áhrif á allar þær gúmmíblöndur sem listinn nær til, sjá töflu 7. Taflan sýnir að áhrifin eru bæði háð hitastigi og styrk brennisteinsvetnis. Ætla má að áhrif hitaveituvatns (1-2 ppm H₂S) séu minni, en engar upplýsingar eru til um þau áhrif og því nauðsynlegt að kanna endingu mismunandi gúmmítegunda við slíkar aðstæður.

Tafla 7. Áhrif brennisteinsvetnis á mismunandi gúmmítegundir við mismunandi hitastig [10].

	Hitastig (°C)	NBR	EPDM	CR	FPM	CSM
H ₂ S, þurr gas	20	+	+	o	+	+
	40	o	o	-	+	o
	60	-	-		o	o
	80				-	-
	100					
	120					
Metuð H ₂ S- vatnslausn	20	o	+	o	+	+
	40	-	o	-	+	+
	60		-		+	o
	80				o	-
	100					
	120					

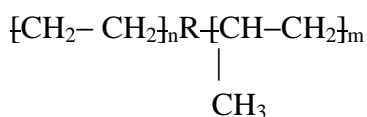
+ þolir

o takmarkað þol

- þolir ekki

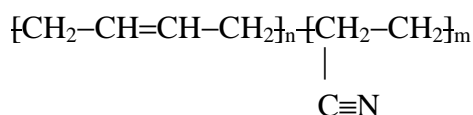
Helstu gúmmítegundir sem notaðar eru í pakkningar í vatnslögnum eru EPDM, NBR og HNBR.

Ethýlen-própýlen-gúmmí (EPDM) er sampólýmer af ethýleni, própýleni og þriðja ómettaða mónómer-hópnum sem gerir þverbindingu mögulega:



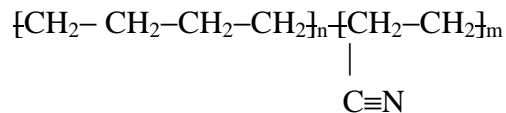
Þar sem pólýmerkeðjan er mettuð er hún þolin í oxandi umhverfi. EPDM þolir oft hátt hitastig (>100°C) í lengri tíma. Það er þó háð uppbyggingunni, sérstaklega hvaða efni notuð eru til þverbindingar og hvaða íblöndundarefni eru notuð. EPDM þolir illa olú og óskautuð leysiefni. EPDM hefur samkvæmt ofanverðri töflu betra brennisteinsþol en NBR, en þolið fer minnkandi með auknu hitastigi.

Nítrílgúmmí (NBR) er kópólýmer af bítadíen og akrýlónítríl:



Ómettun pólýmerkeðjunnar gerir hana viðkvæma gagnvart oxun og því sérstök þörf á virkum andoxunarefnum. Talið er að brennisteinsvetni hvarfist við vínýl-hópa NBR. Við það eykst fjöldi þverbindinga og þar með harðnar gúmmíið. Auk þess geta nítríl-hópar hvarfast við brennisteinsvetni og myndað thióamíð-hópa. Við það verður gúmmíið stökkara.

HNBR á að sameina kosti EPDM og NBR og þola olú og oxandi umhverfi. HNBR er framleitt með því að hvarfa vetni (H₂) við NBR:



Þar með hverfur vínýlhópurinn og hvarfgirni HNBR í oxandi umhverfi er því mun minni en hvarfgirni NBR. H₂S er þó talið hvarfast við nítrílhópa og prófanir Moore og Ridland [15] gefa til kynna að hraði öldrunar HNBR aukist með fjölda C≡N-hópa.

8. Útskolun aukaefna úr gúmmífasanum

Aukaefnum er bætt út í plast og gúmmí til þess að auðvelda vinnslu efnanna eða til þess að gefa vörum ákveðna eiginleika. Dæmi um aukaefni eru andoxunarefni, hvatar, brennisteinn, kolaryk og olíur. Við framleiðsluna leysast flest þessara efna upp í gúmmífasanum. Við notkun vörunnar í vatni, olú eða öðrum leysiefnum hafa sum aukaefnin tilhneigingu til að skolast út úr gúmmífasanum. Það leiðir til þess að varan missir ákveðna eiginleika og hættan á niðurbroti fjölliðunnar eykst.

Flæði aukaefna, s.s. andoxunarefna, í gúmmífasanum hefur verið þó nokkuð rannsakað. Pushpa et al. [19] hafa rannsakað flæði fenol-andoxunarefna í gúmmíblöndum. Niðurstöður þeirra rannsókna sýna að flæði er bæði töluvert háð lögun og stærð andoxunarsameinda og metnunargráðu gúmmíblöndunnar. Andoxunarefni, notuð í gúmmíblöndum eru yfirleitt stórar og greinóttar sameindir. Andoxunarefni koma í veg fyrir að gúmmí hvarfist við súrefni og brotni niður. Útskolun andoxunarefna leiðir því til þess að öldrun verður hraðari, það lýsir sér til dæmis í því að teygjuþol gúmmís minnkar og gúmmíið harðnar. Það leiðir svo aftur til minnkandi þéttieiginleika og aukinnar hættu á broti. Litlar tölulegar upplýsingar eru til hvað varðar útskolun andoxunarefna.

9. Niðurstöður

Séríslenskar aðstæður (gegnumstreymi, hátt hitastig og H₂S-innihaldið) virðast geta haft afgerandi áhrif á líftíma þeirra plaströra sem hér eru notuð fyrir heitt vatn og áætlað hefur verið að endist í 50 ár í hringrásarkerfi með hreinu vatni.

Lítill vitneskja er til um endingu gúmmíefna í jarðhitavatni, en þar getur magn brennisteinsvetnis og hitastig vatnsins haft töluverð áhrif. Mikilvægt er að þekkja áhrif þessara þátta á mismunandi gúmmítegundir í jarðhitavatni, svo hægt sé að komast hjá röngu efnisvali.

Niðurstaðan hlýtur að vera sú að full ástæða sé til að skoða sérstaklega endingu gúmmípakkninga og plaströra í algengustu útfærslum heitra íslenskra vatnskerfa.

10. Heimildir

- [1] Árnason, P., Plast, Iðntæknistofnun, 1995.
- [2] Neri, C., Fabbri, D., Farris, R. og Pallini, L. Silicon Bond Stabilizers, S.P.E. International Conference Polyolefins VIII, Houston (USA), 1993.
- [3] Valange, B.M. og Allen, N.S. Extractability of Hindered Phenolic Antioxidants from Medium Density Polyethylene Pipe, Eleventh International Conference on Advances in the Stabilization and Controlled Degradation of Polymers, Luzern, Sviss, May 1989.
- [4] Pospisil, P. Functionalized Oligomers og Polymers as Stabilizers for Conventional Polymers, Adv. in Polym. Sci., 1991, V101, p. 165-167.
- [5] Ethanox 330 Antioxidant: The proven Choice, Kynningarefni frá Ethyl.
- [6] Viebke, J., Hedenqvist, M. og Gedde, U.W. Antioxidant Efficiency Loss by Precipitation and Diffusion to Surrounding Media in Polyethylene Hot-Water Pipes, Polym. Eng. Sci, 36, 2896, 1996.
- [7] Pfahler, G., Lotzsch, K. og Holifield, P.J. The Stabilization of Polyolefines for Use in Contact with Extractive Media, High Performance Additives Conference, London, May 1988.
- [8] Símtöl við G. Pfahler og S. Kuppinger hjá Clariant GmbH (áður aukaefnadeild Hoechst).
- [9] Glærusafn frá Hoechst sem sýnir niðurstöður mælinga fyrirtækisins 1983 - 1995 á útskolun andoxunarefna úr plasti.
- [10] George Fischer, Chemical resistance of plastics and elastomers used in pipeline construction, Plastic information, B.04.1, 8.92.
- [11] Hastrup, K., Plast og gummi stâbi, Teknisk Forlag A/S, København, 1992.
- [12] Seregly, Z., Nagy, T.T., Kaszas, G. og Tudos, F. Degradation of elastomers by hydrogen sulphide. International Rubber Conference IRC, Proceedings, Goteborg, Vol.2, 1986.
- [13] Mirza, J., Leibbrandt, F. og Thoermer, J. Hydrogenated nitrile rubber for improved durability of rubber parts in automotive and oil field applications. 131st Meeting-Spring, Montreal, 26th-29th. May 1987.
- [14] Dunn, J.R., Blackshaw, R.G., Bradford, W.G. og Coulthard, D.C. Basic properties of highly saturated nitrile rubbers. IRC, Kyoto, International Rubber Conference Proceedings. Kyoto, Japan, 15th-18th Oct. 1985.

- [15] Moore, J. og Ridland, J. Evaluation of HNBR in severe oilfield environments. Elastomers in Oil Recovery. Seminar Proceedings. Manchester 9th Sept. 1991.
- [16] Hertz, D.L., Bussem, H. og Ray, T.W. Nitrile rubber, past, present and future. 146th Meeting, Fall 1994, Conference Proceedings. Pittsburgh, Pa., 11th-14th Oct. 1994.
- [17] Samay, G., Palotas, L., Nagy, T. og Seregely, Z. Life time-affecting factors of rubber products, such as hoses. International Seminar on Elastomers. Seminar Proceedings. Kurume, 7th-9th Oct. 1990.
- [18] Seregely, Z., Nagy, T og Pfisztner, N. Ageing of elastomers under simulated offshore conditions. Polymers in Offshore Engineering. Proceedings of the 4th International Conference. Scotland, 14th-16th June 1988.
- [19] Pushpa, S.A., Goonetilleke, P. og Billingham, N.C. Diffusion of antioxidants in rubber. Rubb. Chem. Technol., Vol. 68, No.5, p. 705-16, 1995.

Viðauki

Upplýsingar frá Hoechst um útskolun andoxunarefna

Ekki í netútgáfu skýrslunnar