

水質對水表黃銅鑄件腐蝕特性與積垢生成影響研究

趙淑如¹、*黃志彬¹、*余瑞培¹、洪世政²、林正隆²、游育晟²

*副研究員，**研究員***專案計畫主持人

¹交通大學環境工程研究所

²台灣自來水公司總管理處水質處

摘要

台灣自來水公司於 105 年對北台灣地區自來水用戶水表進行抽驗調查發現，內部有乳黃色積垢生成，可能會有表內截面積減少及水費計量不準確的疑慮。主要因為水表黃銅鑄件發生選擇性脫鋅腐蝕而優先釋出鋅離子，與水中物質反應而有積垢物生成。為釐清水表設置段水質對水表脫鋅與積垢生成影響，本研究以管線模擬試驗模擬實際水表運轉情形，自行配製不同硬度、鹼度及餘氯的試驗水樣，並搭配電化學分析試驗掌握水質對水表腐蝕特性，釐清水質特性對水表黃銅鑄件脫鋅腐蝕與積垢的影響。

經過 160 天試驗後，水表黃銅鑄件傾向於高鈣、低鹼度及高餘氯的環境發生脫鋅作用且積垢生成量較多，其中以高鈣低鹼度組的累積脫鋅量(93.2–93.5 mg/L)與腐蝕率(0.723–0.843 mm/yr)為最高，且在第 18 天即有積垢生成，且積垢厚度日趨增加，且高流速狀態下的脫鋅腐蝕與積垢程度更為嚴重；而低鈣低鹼度低餘氯組(新竹市自來水)則有最低的脫鋅量與腐蝕率，分別僅有 59.7 mg/L 及 0.203 mm/yr，在第 32 天方有紅色點狀侵蝕，所生成的積垢較薄且輕微。從水表積垢生長過程可發現是先有脫鋅腐蝕發生而後

有積垢物生成。研究結果驗證水質對水表黃銅鑄件腐蝕積垢的生成關聯性，也可作為改善用戶水表積垢問題的依據。

前言

水表是自來水公司用戶取水計量裝置及水費計算的依據，在自來水用戶管線系統中扮演著不可或缺的角色。台灣自來水公司於 105 年抽驗用戶水表時發現表內有乳黃色結晶積垢物生成，水表內積垢物組成以鋅(46.1%)為大宗，顯示積垢物係源自於水表黃銅鑄件與水中物質行氧化還原作用而發生脫鋅腐蝕(dezincification)現象，進而而有積垢物生成^[1]。因此，可能會造成水表內部截面積減少、水費超收甚至影響自來水水質有影響用戶健康之虞，是不容忽視的問題。

影響水表黃銅鑄件腐蝕與積垢的因素眾多，其中水表段設置水質為一重要關鍵^[2,3]。黃銅表面在特定情況下與介質接觸時，可能會造成黃銅腐蝕進而有積垢物生成^[4,5]，抑或有一層能保護金屬表面並減緩表面腐蝕速率的氧化層形成，進而減緩黃銅水表的腐蝕狀況。台灣各地區水質各異，對水表黃銅鑄件的積垢生成潛勢也有所異同，為釐清水質特性對黃銅鑄件的脫鋅腐蝕與積垢影響，目前有研究多以

黃銅切片浸泡試驗為主，較難模擬實際用戶用水頻率、水流狀況及混合水質條件的影響。故本研究將以模擬管線試驗來探究水質特性對水表黃銅鑄件的脫鋅腐蝕與積垢生成的影響，利用新竹市區自來水作為背景水樣，自行配製硬度、鹼度與餘氯的組合水樣，且於試驗過程中也會定時進行管線排水頻率與流速設置。此外，同時搭配電化學試驗來評估水表黃銅鑄件在不同水質特性的條件下的腐蝕速率與氧化層生成的情形，以掌握水質對水表中黃銅鑄件的腐蝕機制與積垢生成的關聯。

實驗方法

水樣配製流程

以新竹第一淨水場自來水為基底，加藥配製不同水質參數的試驗水樣進行水表模擬管線試驗，試驗組別如圖 1 所示，分別使用硫酸鈣(CaSO_4)與氯化鈣(CaCl_2)配製濃度為 300 mg/L as CaCO_3 高鈣水樣；使用碳酸氫鈉(NaHCO_3)配製濃度為 250 mg/L as CaCO_3 高鹼度水樣；以次氯酸鈉(NaClO)配製濃度為 1.0 mg/L as Cl_2 高餘氯水樣；而低濃度的水質則以新竹市自來水為代表。

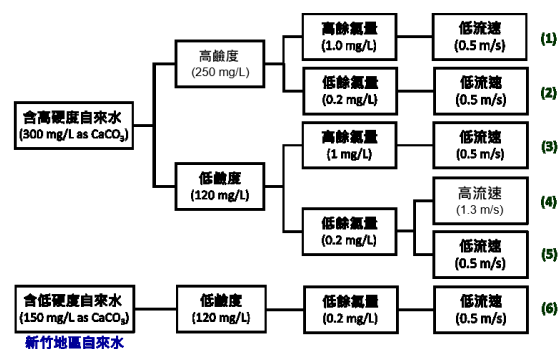


圖 1 試驗水質參數設定

管線模擬試驗

本研究使用全新的 20 mm 坤慶水表進行管線模擬試驗，並搭配不同的水質參數與水流速度(0.5 與 1.5 m/s)，於每週進行 6 次循環排水(每次 10 分鐘)、七天更換 1 次水，並記錄水表內部積垢情況。試驗期間為 108 年 11 月 30 日至 109 年 5 月 7 日，共計 160 日。期間定期監測水質變化情形，項目包含 pH 值、水溫、氧化還原電位(oxidation-reduction potential, ORP)、溶氧、導電度、總溶解固體(total dissolved solids, TDS)、自由有效與結合餘氯、鹼度、硫酸鹽、鋅、銅及總菌落數。

黃銅鑄件腐蝕積垢生成評估

水表黃銅鑄件腐蝕程度的標準評估主要是將浸泡在水表內 6 小時的水樣取出，利用感應耦合電漿原子發射光譜儀(inductively coupled plasma optical emission spectrometer, ICP-OES)對水樣進行鋅、銅溶出量分析。此外，本研究也利用電化學分析，尋找不同黃銅鑄件在不同水質條件下，所產生的不同極化曲線，並從中比較其腐蝕電位(corrosion potential, E_{corr})、腐蝕電流(corrosion current, i_{corr})成情形，以掌握水質對腐蝕特性影響，參考電極選用 Ag/AgCl 電極(3M KCl, 0.207V vs. SHE at 25°C)，輔助電極使用鉑金電極，工作電極則是全新黃銅切片^[6]，以恆電流分析儀(AUT84651, Metrohm)，來控制電化學試驗的輸出電流與電壓大小，存取試驗期間水表黃銅鑄件切片發生腐蝕過程中之電流-電位(I-E curve)關係變化情形，再使用 NOVA 軟體對電流-電位資料進行腐蝕分析，再利用線性極化法(linear polarization)求得腐蝕電位與腐蝕電流。

結果與討論

脫鋅腐蝕的金屬累積釋出情形

為釐清水質對水表黃銅鑄件的脫鋅腐蝕與積垢生成情形，本研究以管線模擬試驗搭配不同水質條件進行測試，試驗組包含(#1)高鈣高鹼高氯、(#2)高鈣高鹼低氯、(#3)高鈣低鹼高氯、(#4)高鈣低鹼低氯-高速、(#5)高鈣低鹼低氯及(#6)低鈣低鹼低氯(新竹市自來水)，共計 6 組。經過 160 天試驗後的水表黃銅鑄件的鋅、銅離子累積釋出量如表 1 所列，以高鈣低鹼組(#3~5)水樣的鋅釋出量為最高(93.2–93.5 mg/L)，高鈣高鹼組(#1~2)次之(63.5–68.6 mg/L)，而低鈣低鹼的新竹自來水則僅有 59.7±0.1 mg/L。

表 1 黃銅鑄件鋅銅累積釋出量

試驗組	鋅 (mg/L)	銅 (mg/L)
#1)高鈣高鹼高氯	68.6	9.63
#2)高鈣高鹼低氯	64.5	6.57
#3)高鈣低鹼高氯	93.5	7.12
#4)高鈣低鹼低氯(高速)	93.5	7.09
#5)高鈣低鹼低氯	93.2	6.70
#6)低鈣低鹼低氯	59.7	10.3

銅釋出情形則與鋅呈現相反的趨勢，銅釋出量最多的條件為(#6)新竹自來水 (10.3±0.01 mg/L)，(#1)高鈣高鹼高氯(9.63 mg/L)次之，高鈣低鹼組的銅釋出量則僅有 6.70–7.12 mg/L，係因銅離子釋出至環境中，在短時間內取代黃銅的鋅發生再沈積作用回到黃銅表面^[7]，而有最少的釋出量。反之，鋅釋出輕微的(#1)高鈣高鹼高氯組與(#6)低鈣低鹼低氯組有較嚴重的銅釋出。

鋅離子累積釋出變化如圖 2 所示，

(#4)高鈣低鹼低氯-高速組的鋅釋出量自試驗第 20 天起便與其他試驗組出現顯著差異，推測原因為在試驗初期生成的微量氧化層因耐不住高速沖蝕，失去保護作用，使黃銅表面直接暴露於腐蝕環境中，致水中溶氧及氧化劑與金屬接觸機會增加。(#3)高鈣低鹼高氯組與(#5)高鈣低鹼低餘氯組的鋅累積量則分別於試驗第 55 及 70 天與高鈣高鹼組及自來水組出現顯著差異，顯示高鈣低鹼在高速下具有加速作用，脫鋅速率較低速條件下快，積垢量也會隨之增加。高鈣高鹼組的平均鋅釋出量為 66±3.6 mg/L，推測是由於水中鹼度如碳酸根與碳酸氫根於試驗初期結合釋出的鋅離子，於表面生成鋅碳化物，導致水表黃銅鑄件之腐蝕電位降低、成為脫鋅之屏障^[3]。綜合上述，水表黃銅鑄件在管線試驗中的高鈣、低鹼度與高流速條件下的脫鋅作用較為嚴重。

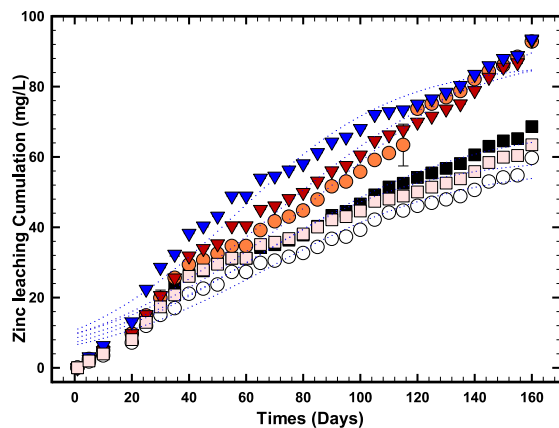


圖 2 黃銅鑄件鋅累積釋出變化情形

水表的積垢生成情形

160 天的模擬試驗水表黃銅鑄件積垢生成如圖 3 所示，水表積垢情形以高鈣低鹼組別(#3、#4 及#5)較為嚴重，特別是高流速的條件下，於試驗第 26 天開始生成黏滑的積垢物，且在

試驗第 32 天起水表內部顏色轉黃，推測此組水表積垢物於初始生成時為白色，並隨著水表表面物質受到高速水流的沖蝕及微生物的交互作用下，黏滑的偏黃物質逐漸覆蓋住積垢物。而在高鈣高鹼組別的水表積垢量則相對較輕微，出現時間也較為緩慢(第 32 天才有點狀積垢生成)。積垢量最少的組別為低鈣低鹼低氯的新竹自來水，運作至第 77 天方於紅色點蝕位置上方有點狀積垢生成。綜上所述，高鈣低鹼的水質條件下，水表積垢生成最快且最為嚴重，尤其是高速運轉的情況下；而低鈣低鹼低氯組則有最少的積垢量生成，試驗結果與鋅的累積釋出量的趨勢相同。

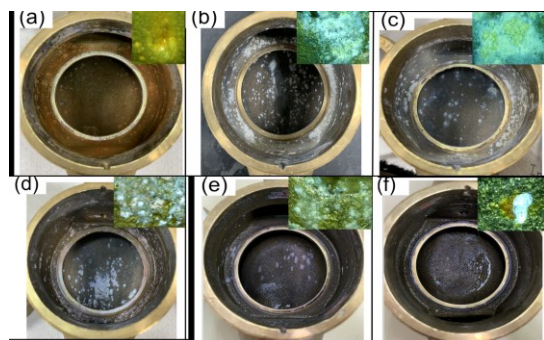


圖 3 不同水質條件的水表黃銅鑄件積垢情形 (a)高鈣低鹼低氯高速、(b)高鈣低鹼高氯、(c)高鈣低鹼低氯、(d)高鈣高鹼高氯、(e)高鈣高鹼低氯、(f)低鈣低鹼低氯

模擬管線試驗水質變化情形

實驗室模擬試驗第一天跟第七天的水質變化如表 2 所列，所有試驗組的 pH 值經過七天試驗後皆有上升的趨勢，pH 值從 8.07 上升至 8.26。而各組別的溶氧經過七天反應後也有顯著下降，從 9.09 mg/L 下降至 6.42 mg/L，意味水表會消耗水中溶氧，有脫鋅腐蝕的情形發生。依 $O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow$

$4 OH^-$ 反應式顯示水中溶氧下降，也會導致 pH 值上升。此外，隨著 pH 值上升，其 ORP 也會跟著下降，在高餘氯的條件下，ORP 會從 640 mV 降至 227 mV，低氯情況則會從 466 mV 降至 233 mV，表示過程中確實有腐蝕反應發生。餘氯也有顯著下降的趨勢，在高餘氯的情況，會降至 0.18–0.29 mg/L as Cl_2 ；低餘氯試驗組則降至 0.04–0.05 mg/L as Cl_2 。特別的是，高鹼度試驗組別水表，經過七天反應後，其鹼度從 230 mg/L 降至 188–193 mg/L，係因鹼度會促使鋅離子與碳酸根結合生成具保護作用的氧化層 $(Zn_5(OH)_6(CO_3)_4)$ ，進而減少鋅從黃銅浸出，使得水中鹼度下降，此趨勢與脫鋅結果相似。其他的水質參數如導電度與硫酸鹽則無顯著變化。總結來說，經七天試驗後，水表脫鋅腐蝕或積垢生成後其水質特性會轉變成 pH 值上升、溶氧、餘氯與 ORP 會降低、鹼度降低的環境。

表 2 管線模擬試驗水質變化情形

水樣	天數	pH	鹼度 (mg/L)	溶氧 (mg/L)	ORP (mV)	導電度 ($\mu S/cm$)	餘氯 (mg/L)	硫酸鹽 (mg/L)	總菌落數 (CFU/ml)
#4 高鈣低鹼低氯 (高速)	1 st	8.08±0.12	106±15	8.26±2.07	401±94	537±24	0.28±0.20	134±12	0
	7 th	8.21±0.19	114±9.4	7.05±1.21	238±12	527±27	0.04±0.05	123±11	5267±4400
#3 高鈣低鹼高氯	1 st	8.11±0.15	120±0.0	8.74±1.06	640±41	598±68	1.00±1.28	125±7.3	0
	7 th	8.21±0.20	120±7.1	7.87±1.06	227±16	536±44	0.18±0.10	122±9.2	0
#5 高鈣高鹼低氯	1 st	8.09±0.12	120±12	8.71±1.07	443±103	530±23	0.24±0.13	115±14	0
	7 th	8.18±0.17	114±9.4	7.29±1.15	233±17	526±23	0.04±0.05	126±10	3317±1683
#1 高鈣高鹼高氯	1 st	8.08±0.17	230±21	9.09±0.41	638±55	631±140	1.01±1.08	116±1.2	0
	7 th	8.25±0.26	194±28	8.01±0.85	232±17	637±44	0.29±0.16	127±7.4	33±33
#2 高鈣高鹼低氯	1 st	8.07±0.12	229±28	8.36±1.57	343±122	639±84	0.31±0.22	115±11	0
	7 th	8.26±0.16	188±27	6.42±1.79	253±11	623±56	0.05±0.08	84±57	1217±459
#6 低鈣低鹼低氯	1 st	8.09±0.09	129±23	8.85±1.03	466±181	316±114	0.49±0.60	62±7.6	0
	7 th	8.20±0.23	120±10	7.46±0.98	262±3	286±5.0	0.04±0.05	64±12	7183±1183

綜合上述，水表黃銅鑄件的腐蝕與積垢過程中，會由於作為強氧化劑的餘氯使得水中的溶氧消耗、氧化還原電位下降及 pH 上升；其中高鹼度水樣會大量消耗水中鹼度物質，形成氧化保護層，因而消耗量較低鹼度試驗組多，脫鋅量與積垢量明顯較低鹼度試驗組少。

水質對黃銅腐蝕特性影響

為釐清水質對水表黃銅鑄件的腐蝕動力及腐蝕特性，本研究將全新水表切片浸泡於各組試驗水樣進行電化學試驗，得到極化曲線後換算腐蝕電位、腐蝕電流與腐蝕率如表 3 所列，所有試驗組腐蝕電位十分接近，顯示水表黃銅鑄件切片對各試驗組的腐蝕特性相近，因此本研究以腐蝕電流來比較各試驗腐蝕速率差異。

表 3 水質對水表黃銅鑄件的腐蝕電位與電流影響

水樣	E_{corr} (V)	I_{corr} (mA)	腐蝕率 (mm/yr)
高鈣高鹼高氯	-0.158	0.00411	0.493
高鈣高鹼低氯	-0.127	0.00353	0.423
高鈣低鹼高氯	-0.162	0.00618	0.741
高鈣低鹼低氯	-0.149	0.00689	0.826
低鈣低鹼低氯	-0.151	0.00169	0.203

試驗結果顯示高鈣低鹼組的腐蝕電流(0.00618–0.00689 mA)顯著高於其他高鈣高鹼組(0.00353–0.00411 mA)，推測水表黃銅鑄件在接觸高鹼度環境時，水中較高的碳酸根、碳酸氫根與氫氧根物質易與初釋出的鋅、銅離子結合成具有保護黃銅表面的碳酸鋅與氧化銅物質^[8]，進而使腐蝕電流降低^[3]。反之，低鹼度的環境下，水表黃銅鑄件表面不容易生成具保護作用的氧化層，使得黃銅在未受氧化層保護下，因腐蝕電流增加而優先釋出鋅。此外，高鈣試驗組(腐蝕電流為 0.00677 mA–0.00349 mA，腐蝕率為 0.81439 mm/yr–0.42758 mm/yr)明顯較低鈣試驗組(腐蝕電流為 0.00169 mA，腐蝕率為 0.203 mm/yr)容易發生腐蝕；餘氯的

高低對腐蝕電流的影響則無明顯差異。

綜合上述，水表黃銅鑄件切片於各水質參數試驗組的電化學腐蝕特性，亦可代表著水表模擬管線試驗中的第一天水表黃銅鑄件合金腐蝕特性，結果顯示高鈣低鹼試驗組最易發生腐蝕，而低鈣低鹼低氯組則最不易發生腐蝕，此結果與水表管線試驗之脫鋅釋出累積量及積垢物生成量相同。

結論

本研究透過模擬用戶排水情形進行水表模擬管線試驗與電化學試驗，以釐清鈣、鹼度及餘氯與高低流速運轉對水表黃銅鑄件的脫鋅腐蝕與積垢關聯性。發現水表黃銅鑄件腐蝕現象的脫鋅釋出量與積垢生成呈現高度相關性，且生成的順序為脫鋅腐蝕先於積垢生成。這些現象會隨著不同水質環境而有不同的程度差異，在高鈣、低鹼度、高餘氯與高流速條件下最為嚴重，其中高鈣低鹼度水樣由於缺少會構成氧化保護層的水中鹼度物質而有最高的腐蝕速率，脫鋅腐蝕與積垢情形最為嚴重。

參考文獻

- [1] 黃志彬，「台灣自來水公司用戶水表積垢成因探討及改善對策委託專業服務」，台灣自來水公司研究計畫，2018 年。
- [2] E. Sarver and M. Edwards, Effects of flow, brass location, tube materials, and temperature on corrosion of brass plumbing devices. *Corrosion*

- Science*, 2011, 53(5): 1813–1824.
- [3] Y. Zhang & M. Edwards, Effects of pH, chloride, bicarbonate, and phosphate on brass dezincification. *American Water Works Association Journal*, 2011, 103(4): 90–102.
- [4] G.A. El-Mahdy, A.K. Dyab, A.M. Atta, H.A. Al-Lohedan, Brass corrosion under a single droplet of NaCl. *International Journal of Electrochemical Science*, 2013, 8: 9858–9867.
- [5] I.K. Marshakov, Corrosion resistance and dezincing of brass. *Protection of Metals*, 2005, 41: 2305–2310.
- [6] A. Bai, P.Y. Chuang, & C.C. Hu, The corrosion behavior of Ni–P deposits with high phosphorous contents in brine media. *Materials Chemistry & Physics*, 2003, 82: 93–100.
- [7] F. Seuss, N. Gaag, & S. Virtanen, Corrosion mechanism of CuZn₂₁Si₃P in aggressive tap water. *Materials & Corrosion*, 2017, 68(1): 42–49.
- [8] R. Procaccini, W.H. Schreiner, M. Vázquez, S. Ceré, Surface study of films formed on copper and brass at open circuit potential. *Applied Surface Science*, 2013, 268: 171–178.