

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 955 394 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
10.11.1999 Patentblatt 1999/45

(51) Int. Cl.⁶: **C23C 22/63**, C23C 22/52,
C23C 8/10, C25D 11/34

(21) Anmeldenummer: **99107792.6**

(22) Anmeldetag: **20.04.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **05.05.1998 DE 19819925**

(71) Anmelder: **KM Europa Metal AG
49074 Osnabrück (DE)**

(72) Erfinder:
• **Triquet, Christian Dipl.-Ing.
49143 Bissendorf (DE)**
• **Priggemeyer, Stefan Dr.
49134 Wallenhorst (DE)**
• **Priggemeyer, Sonja Dr.
49134 Wallenhorst (DE)**
• **Bartke, Franz-Josef
49134 Wallenhorst (DE)**

(54) **Verfahren zur Erzeugung einer Schutzschicht auf der inneren Oberfläche eines Kupferrohrs**

(57) Die Erfindung betrifft Verfahren zur Erzeugung einer die Kupferlöslichkeit in Wasser begrenzenden Schutzschicht auf der inneren Oberfläche eines Kupferrohrs. In einer ersten Lösung ist eine oxidative Behandlung der inneren Oberfläche mit Lösungen von Oxidantien und carbonathaltigen Salzen bei erhöhten Temperaturen vorgesehen. Ferner wird eine Möglichkeit aufgezeigt, eine Schutzschicht aus Kupferchlorid zu erzeugen, welche durch Benetzung der inneren Oberfläche mit einer Kupferammoniumchlorid-Lösung und einer anschließenden Reaktion mit einem sauerstoffhaltigen Gas erzeugt wird. Schließlich wird eine Möglichkeit aufgezeigt, eine Schutzschicht elektrolytisch aus einer Elektrolyt-Lösung in Form von basischen Kupfercarbonaten abzuscheiden.

EP 0 955 394 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Verfahren zur Erzeugung einer die Kupferlöslichkeit in Wasser begrenzenden Schutzschicht auf der inneren Oberfläche von Kupferrohren.

[0002] Für Installationsrohre, insbesondere zum Einsatz bei der Trinkwasserversorgung, werden nahtlos gezogene Kupferrohre eingesetzt. Hierbei handelt es sich vorwiegend um Kupferrohre aus sauerstofffreien Kupfersorten, sogenannten SF-Cu-Rohren. Zur Gewährleistung einer für den menschlichen Verbrauch geeigneten Wasserqualität gemäß der Trinkwasserverordnung ist man bestrebt, die Kupfer-Ionenabgabe an das Wasser zu minimieren. Der gesetzlich geforderte Richtwert liegt derzeit für Installationen, die älter als zwei Jahre sind, bei 3 mg/l nach zwölf Stunden Stagnation in der Rohrleitung. Im Rahmen der Revision der europäischen Trinkwasserrichtlinie ist beabsichtigt, diesen Richtwert in einen Grenzwert von 2 mg/l umzuwandeln, der dann auch für Installationen gilt, die jünger als zwei Jahre sind. Man versucht daher, generell den unmittelbaren Kontakt zwischen Kupfer und Wasser durch eine Innenbeschichtung zu vermeiden.

[0003] Aus der EP 0 299 408 B1 ist es bekannt, die Rohrinnenoberfläche mit Kunstharz zu beschichten. Solche Beschichtungen sind jedoch meist nicht diffusionsdicht. Auch können sie durch die Temperaturbelastung bei Lötvorgängen beschädigt bzw. zerstört werden.

[0004] Ein anderer gebräuchlicher Weg ist die Innenverzinnung von Kupferrohren, wie sie beispielsweise aus der DE 43 21 244 A1 hervorgeht. Zur Erzeugung einer Innenbeschichtung aus Zinnoxid wird die innere Oberfläche eines Kupferrohrs zunächst chemisch verzinkt, anschließend unter inerter Atmosphäre diffusionsgeglüht, woran sich eine oxidierende thermische Innenoberflächenbehandlung mit einem Gasgemisch anschließt.

[0005] Zum Stand der Technik gehört durch die DE 195 33 410 A1 ferner ein Verfahren zur Erzeugung einer die Kupferlöslichkeit in Wasser begrenzenden Schutzschicht aus Malachit ($\text{CuCO}_3\text{Cu}[\text{OH}]_2$) oder Atacamit ($\text{CuCl}_2\cdot 3\text{Cu}[\text{OH}]_2$). Hierzu wird beim Ziehen eines Kupferrohrs ein mit CO_2 bzw. mit CO_2 und O_2 bildenden Stoffen modifiziertes synthetisches Ziehmittel eingesetzt, dem halogenorganische oder andere chlor-/halogenhaltige Verbindungen zugesetzt sind.

[0006] Das Verfahren hat sich grundsätzlich bewährt und begrenzt die Kupferlöslichkeit auf ein sehr niedriges unbedenkliches Niveau von ca. 1 mg/l nach zwölf Stunden Stagnation. Jedoch ist die Einbindung der Schutzschichtherstellung in den Ziehvorgang des Kupferrohrs nicht immer möglich.

[0007] Der Erfindung liegt daher ausgehend vom Stand der Technik die Aufgabe zugrunde, eine verfahrenstechnisch effiziente werksseitige Herstellung einer Schutzschicht auf der inneren Oberfläche von Kupfer-

rohren zu ermöglichen.

[0008] Eine erste Lösung dieser Aufgabe besteht in den Maßnahmen des Anspruchs 1, womit eine Schutzschicht aus basischen Kupfercarbonaten auf der inneren Oberfläche von Kupferrohren erzeugt wird.

[0009] Kerngedanke ist die oxidative Behandlung der Rohrinnenoberfläche mit Lösungen von Oxidantien und carbonathaltigen Salzen bei erhöhten Temperaturen.

[0010] Vor dem Einbringen der Oxidationslösung wird die innere Oberfläche des Kupferrohrs zweckmäßigerweise gereinigt. Dies dient insbesondere zur Entfettung. Das Entfetten kann chemisch durch Behandlung mit handelsüblichen Entfettungsmitteln oder durch Beizen, z.B. mit Schwefelsäure oder Salpetersäure erfolgen. Auch eine mechanische Behandlung wie Sandstrahlen kann durchgeführt werden.

[0011] Das Rohr wird dann mit einer wässrigen Oxidationslösung befüllt. Die Oxidationslösung verbleibt im Kupferrohr für einen Zeitraum zwischen 0,1 Stunden und 48 Stunden, wobei eine Temperatur zwischen 10 °C und 95 °C gehalten wird. Im Anschluß daran wird das Kupferrohr mit Wasser gespült und anschließend getrocknet. Zur Entfernung locker anhaftender Kupfercarbonatpartikel kann das Rohr noch mit Druckluft ausgeblasen werden.

[0012] Bestandteil der Oxidationslösung sind Oxidantien und Salze der Kohlensäure sowie wahlweise Salze anderer Säuren. Der pH-Wert der Oxidationslösung liegt im Bereich zwischen 3 und 12. Die Oxidationslösung kann durch den Zusatz von Netzmitteln oder Verdickern in ihrer Konsistenz verändert und auf die jeweiligen Einsatzbedingungen abgestimmt werden. Hierbei kommen Netzmittel und/oder Verdicker bekannter Art zum Einsatz. Sie werden der Oxidationslösung bis zu einem Anteil von je 50 g/l zugesetzt.

[0013] Gemäß der Maßnahme des Anspruchs 2 wird eine Oxidationslösung verwendet aus Oxidantien wie Wasserstoffperoxid, Kaliumpermanganat, Kaliumchlorat, Natriumchlorit oder Mischungen hiervon in einer Konzentration zwischen 5 g/l und 500 g/l und Salzen der Kohlensäure wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Ammoniumcarbonat, Kupfer(I)carbonat, Kupfer(II)carbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat oder Mischungen hiervon in einer Konzentration zwischen 5 g/l und 500 g/l.

[0014] Die erfindungsgemäß hergestellte Schutzschicht verringert die Kupferionenabgabe, insbesondere in kohlensäurereichen und/oder sauren Trinkwässern. Durch die werksseitige Herstellung wird vor allem eine Kupferionenabgabe in den ersten Jahren nach Inbetriebnahme einer neuen Kupferrohrinstallation gewährleistet.

[0015] Eine zweite Lösung der Aufgabe besteht nach Anspruch 6 in einem Verfahren, bei dem die innere Oberfläche des Kupferrohrs mit einer Kupferammoniumchlorid-Lösung benetzt und anschließend mit einem sauerstoffhaltigen Gas in Kontakt gebracht wird.

[0016] Hierdurch findet ein Oxidationsvorgang statt und es wird eine flächige gut haftende Schutzschicht aus Kupferchlorid an der inneren Oberfläche eines Kupferrohrs erzeugt. In einem Vorbehandlungsschritt sollte die innere Oberfläche des Kupferrohrs ebenfalls

[0017] Die Kupferammoniumchlorid-Lösung besteht vorzugsweise aus destilliertem Wasser, in dem je Liter 80 g kupferammoniumchlorid gelöst sind. Zur Benetzung der inneren Oberfläche des Kupferrohrs empfiehlt es sich, das Kupferrohr mit der Kupferammoniumchlorid-Lösung zu spülen, wobei eine Kontaktzeit zwischen 1 sec und 10 sec, vorzugsweise zwischen 1 sec und 3 sec, ausreicht (Anspruch 7).

[0018] Als Reaktionsgas können Luft oder andere sauerstoffhaltige Gase verwendet werden. Gemäß der Maßnahme des Anspruchs 8 wird die benetzte innere Oberfläche während eines Zeitraums zwischen 10 min und 20 min bei einer Temperatur zwischen 15 °C und 70 °C mit einem sauerstoffhaltigen Gas in Kontakt gebracht. Für die Praxis wird eine Kontaktzeit von 15 min und eine Temperatur von 20 °C als besonders vorteilhaft angesehen.

[0019] Nach Abschluß der Behandlung läßt man die innere Oberfläche des Rohrs trocknen. Dies kann durch heiße Luft beschleunigt werden (Anspruch 9), vorzugsweise mit einer Temperatur von 65 °C, die mittels eines Gebläses durch die Kupferrohre geführt wird.

[0020] Nicht haftende Teilchen der Schutzschicht können zusätzlich mechanisch, insbesondere durch Ausblasen mit Druckluft, abgereinigt werden.

[0021] Schließlich besteht eine weitere Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe in einem Verfahren gemäß Anspruch 10.

[0022] Dieses sieht vor, die Schutzschicht nach der Reinigung der inneren Oberfläche des Kupferrohrs elektrolytisch aus einer Elektrolyt-Lösung in Form von basischen Kupfercarbonaten abzuscheiden, anschließend das Kupferrohr mit Wasser zu spülen und zu trocknen.

[0023] Vorzugsweise wird die Schutzschicht aus einer Elektrolyt-Lösung in Form einer Mischung aus Wasser, Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3 und Natriumsulfat Na_2SO_4 abgeschieden, wobei der Anteil von Natriumhydrogencarbonat 60 g und der Anteil von Natriumsulfat 40 g je Liter Wasser ist.

[0024] Die elektrolytische Abscheidung kann unter Verwendung einer Innenelektrode, beispielsweise in Form eines Drahts, erfolgen. Nach dem Befüllen des Kupferrohrs mit der Elektrolyt-Lösung wird das Kupferrohr anodisch und die Innenelektrode kathodisch polarisiert. Möglich ist es ferner, die Elektroden am Rohranfang bzw. -ende anzulegen.

[0025] Die aufgezeigten Lösungen der der Erfindung zugrundeliegenden Aufgabe ist der Gedanke gemein, eine Schutzschicht auf der inneren Oberfläche eines Kupferrohrs werksseitig zu erzeugen. Der technologische Zusammenhang besteht in einer werksseitig definierten

erzeugten Flächenkorrosion, welche zur Bildung von Schutzschichten aus Kupfer-Korrosionsprodukten führt. Hierdurch wird eine zuverlässige Minimierung der Kupferionenabgabe an das Trinkwasser realisiert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung einer die Kupferlöslichkeit in Wasser begrenzenden Schutzschicht auf der inneren Oberfläche eines Kupferrohrs, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kupferrohr mit einer wässrigen Oxidationslösung befüllt wird, welche bei einer Temperatur zwischen 10 °C und 95 °C über einen Zeitraum zwischen 0,1 h und 48 h im Kupferrohr verbleibt, worauf das Kupferrohr mit Wasser gespült und anschließend getrocknet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kupferrohr mit einer Oxidationslösung aus Oxidantien, wie Wasserstoffperoxid, Kaliumpermanganat, Kaliumchlorat, Natriumchlorid oder Mischungen hiervon in einer Konzentration zwischen 5 g/l und 500 g/l und Salzen der Kohlensäure, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Ammoniumcarbonat, Kupfer(I)carbonat, Kupfer(II)carbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat oder Mischungen hiervon in einer Konzentration zwischen 5 g/l und 500 g/l befüllt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Oxidationslösung Salze anderer Säuren, wie Natriumchlorid, Ammoniumchlorid oder Natriumsulfat zugesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Netzmittel bis zu einem Anteil von 50 g/l zugesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Verdicker bis zu einem Anteil von 50 g/l zugesetzt wird.
6. Verfahren zur Erzeugung einer die Kupferlöslichkeit in Wasser begrenzenden Schutzschicht auf der inneren Oberfläche eines Kupferrohrs, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oberfläche des Kupferrohrs mit einer Kupferammoniumchlorid-Lösung benetzt und anschließend mit einem sauerstoffhaltigen Gas in Kontakt gebracht wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die innere Oberfläche des Kupferrohrs über einen Zeitraum von 1 sec bis 10 sec mit der Kupferammoniumchlorid-Lösung benetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die benetzte innere Oberflä-

che während eines Zeitraums zwischen 10 min und 20 min bei einer Temperatur zwischen 15 °C und 70 °C mit einem sauerstoffhaltigen Gas in Kontakt gebracht wird.

5

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kupferrohr nach der Behandlung mit heißer Luft getrocknet wird.

10

10. Verfahren zur Erzeugung einer die Kupferlöslichkeit in Wasser begrenzenden Schutzschicht auf der inneren Oberfläche eines Kupferrohrs, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schutzschicht elektrolytisch aus einer Elektrolytlösung in Form von basischen Kupfercarbonaten abgeschieden wird, wonach das Kupferrohr mit Wasser gespült und getrocknet wird.

15

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schutzschicht aus einer Elektrolytlösung in Form einer Mischung aus Wasser, Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3 und Natriumsulfat Na_2SO_4 abgeschieden wird mit einem Anteil von 60 g NaHCO_3 und 40 g Na_2SO_4 je Liter Wasser.

20

25

30

35

40

45

50

55