

WPŁYW NAPONOWIERZANIA NA ZMIANĘ AGRESYWNOŚCI KOROZYJNEJ WODY PODZIEMNEJ W STOSUNKU DO BETONU I STALI

Tadeusz Siwiec, Magdalena M. Michel, Lidia Reczek
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badań nad zmianami własności korozyjnych wody podczas jej napowietrzania. Zmiennymi niezależnymi były czas napowietrzania wody oraz natężenie przepływu powietrza, jak również wysokość warstwy wody. Mierzono parametry fizyczno-chemiczne wody, pozwalające określić zmiany jej właściwości za pomocą metod pośrednich. Zmiany agresywności korozyjnej wody oceniano za pomocą indeksu nasycenia Langeliera (*LSI*), indeksu stabilności Ryznara (*RSI*), indeksu agresywności (*AI*), wskaźnika intensywności kwasowęglowej (*I*) oraz indeksu Larsona-Skolda (*IL*). Stwierdzono, że napowietrzanie znacząco zmniejsza korozyjność wody przez podnoszenie wartości pH, wiążące się z obniżaniem stężenia agresywnego CO_2^a . Jednak bardzo niska zasadowość wody uniemożliwiła w eksperymencie osiągnięcie właściwości niekorozyjnych.

Słowa kluczowe: agresywny dwutlenek węgla, fizyczne odkwaszanie wody

WSTĘP

W wodach podziemnych niemal zawsze występuje rozpuszczony dwutlenek węgla [Satora 2008], którego stężenie może się zmniejszać w wyniku desorpcji do otaczającego powietrza, rozpuszczania skał węglanowych lub podczas przebiegu procesów fotosyntezy. Ogólny dwutlenek węgla (CO_2^o) występuje w wodzie jako związany (CO_2^z) w postaci węglanów i wodorowęglanów oraz jako wolny (CO_2^w). Wolny dwutlenek węgla dzieli się na przynależny (CO_2^p) oraz agresywny CO_2^a . Przynależny dwutlenek węgla utrzymuje w równowadze wodorowęglany, natomiast jego nadmiar w stosunku do stanu równowagi węglanowo-wapniowej to CO_2^a , który wywołuje obniżanie pH i nadaje wodzie cechy korozyjne [Gomółka i Gomółka 1992]. Objawem wysokiego stężenia CO_2^a jest nis-

Adres do korespondencji – Corresponding author: Tadeusz Siwiec, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Zakład Wodociągów i Kanalizacji, ul. Nowoursynowska 159, 02-776 Warszawa, e-mail: tadeusz_siwiec@sggw.pl

© Copyright by Wydawnictwo SGGW, Warszawa 2016

kie pH, co jest zgodne z teorią Langeliera przedstawioną następującym wzorem [Gomółka i Gomółka 1992, Plottu-Pecheux i in. 2001]:

$$\text{pH} = -\log K_1 + \log[\text{HCO}_3^-] - \log[\text{CO}_2^w] \quad (1)$$

gdzie: K_1 – stała dysocjacji kwasu węglowego,
 HCO_3^- – zasadowość wody [$\text{mval}\cdot\text{dm}^{-3}$],
 CO_2^w – kwasowość wody [$\text{mval}\cdot\text{dm}^{-3}$].

Stężenie przynależnego dwutlenku węgla można obliczyć ze wzoru:

$$[\text{CO}_2^p] = 44 \cdot k \cdot [\text{HCO}_3^-]^3 \quad (2)$$

natomiast agresywnego dwutlenku węgla ze wzoru:

$$[\text{CO}_2^a] = [\text{CO}_2^w] - [\text{CO}_2^p] \quad (3)$$

gdzie: k – stała równowagi węglanowo-wapniowej zależna od temperatury [Gomółka i Gomółka 1992].

Wysokie stężenie CO_2^a przeszkadza w wielu procesach technologicznych uzdatniania wody (np. w koagulacji, odmanganianiu, nityfikacji) oraz wybitnie sprzyja postępowi korozji zarówno stali, jak i betonu. Agresywność korozyjna środowiska wodnego może być określona metodami bezpośrednimi, które polegają na ocenie efektów korozyjnego oddziaływania na materiały [Żelazny 2010], oraz pośrednimi. Metody pośrednie polegają na pomiarze wybranych parametrów fizyczno-chemicznych wody i interpretacji danych za pomocą wskaźników korozyjności, które pozwalają określić tendencję wody do korozyjnego oddziaływania na materiały. Wskaźniki korozyjności spotykane w literaturze można podzielić na dwie grupy. Jedną stanowią wskaźniki wyznaczające granicę między wytrącaniem a rozpuszczaniem się osadu CaCO_3 , które ściśle związane są z obecnością w wodzie dwutlenku węgla, natomiast drugą stanowią wskaźniki odnoszące się do procesów elektrochemicznych dotyczących jonów o wysokim stopniu zdysocjowania, wyrażane przez przewodnictwo, i do jonów chlorkowych, siarczanowych, azotanowych itp.

PODSTAWY TEORETYCZNE

Jednym z najstarszych wskaźników wykorzystywanych do oceny korozyjności wody wobec stali jest indeks nasycenia Langeliera (Langelier Saturation Index – LSI), który można zaklasyfikować do wskaźników pierwszej grupy. LSI wyrażony jest wzorem [PN-72/C-04609, APHA/AWWA/WEF 1998, Alvarez-Bastida i in. 2013]:

$$LSI = \text{pH}_0 - \text{pH}_S \quad (4)$$

gdzie: pH_0 – zmierzone pH wody,
 pH_S – pH wody w stanie nasycenia CaCO_3 .

Jeśli $LSI > 0$, to osad wapniowy wytrąca się, a własności korozyjne wody są osłabione. Jeśli $LSI = 0$, to woda nie ma tendencji do wytrącania ani rozpuszczania węgla wapnia i jej własności korozyjne również są osłabione. Jeśli $LSI < 0$, to woda ma zdolność do rozpuszczania związków wapnia, a jej własności korozyjne są wzmocnione.

Wartość pH_S może być obliczana numerycznie [Dąbrowski i in. 2010] oraz na podstawie uproszczonej formy zaproponowanej przez Stroheckera [Gomółka i Gomółka 1992] lub PN-72/C-04609, która może być stosowana jedynie dla wody o $pH < 9,5$ [Dąbrowski i Buchta 2001]. Jednak najpopularniejszą metodą, niezależną od wartości stabilizowanych, jest obliczanie pH_S ze wzoru [APHA/AWWA/WEF 1998, Plottu-Pecheux i in. 2001]:

$$pH_S = pK_2 - pK_S + p[Ca^{2+}] + p[HCO_3^-] + 5 \cdot pf_m \quad (5)$$

gdzie: K_2 – druga stała dysocjacji kwasu węglowego,

K_S – stała iloczynu rozpuszczalności $CaCO_3$,

Ca^{2+} – stężenie jonów wapnia [$mol \cdot dm^{-3}$],

HCO_3^- – stężenie wodorowęglanów [$mol \cdot dm^{-3}$],

f_m – współczynnik aktywności jonów jednowartościowych,

p – określa \log_{10} ze zmiennej.

Kolejnym popularnym wskaźnikiem określającym korozyjność wody jest indeks stabilności Ryznara (*Ryznar Stability Index – RSI*) określony wzorem:

$$RSI = pH_{SR} - pH_0 \quad (6)$$

w którym poszczególne składniki obliczane są z następujących wzorów [Alvarez-Bastida i in. 2013]:

$$pH_{SR} = p[Ca^{2+}] + p[Alc] + CR \quad (7)$$

$$p[Ca^{2+}] = 4,9996 + 0,433 \cdot \ln[HD] \quad (8)$$

$$p[Alc] = 4,7006 + 0,433 \cdot \ln[HCO_3^-] \quad (9)$$

$$CR = 2,4566 - 0,0189 \cdot T + 0,0363 \cdot \ln[TDS] \quad (10)$$

gdzie HD – twardość wody [$mg CaCO_3 \cdot dm^{-3}$],

TDS – zawartość substancji rozpuszczonych [$mg \cdot dm^{-3}$],

T – temperatura [$^{\circ}C$],

HCO_3^- – zasadowość [$mg CaCO_3 \cdot dm^{-3}$].

RSI w stosunku do LSI rozszerza zakres parametrów, które mogą wpływać na korozję, o twardość wody, czyli uwzględnienie magnezu, oraz temperaturę i suchą pozostałość, która w sposób niezbyt jawny uwzględni typowe składniki substancji rozpuszczonych, a więc chlorki i siarczany. RSI ma bardziej rozbudowany zakres korozyjności niż LSI : $4 < RSI < 5$ – wystąpi silne wytrącanie osadu; $5 < RSI < 6$ – średnie wytrącanie osadu; $6 < RSI < 7$ – słabe wytrącanie osadu lub początkowa korozja; $7 < RSI < 7,5$ – korozja; $7,5 < RSI < 9$ – silna korozja; $RSI > 9$ – bardzo silna korozja.

Do analizowania agresywnego wpływu wody na rury azbestocementowe lub betonowe stosuje się również indeks agresywności (Aggressiveness Index – *AI*) określony wzorem [Davił i in. 2009]:

$$AI = \text{pH} + \log([\text{HD}] \cdot [\text{HCO}_3^-]) \quad (11)$$

gdzie: *HD* – twardość wody [$\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$],

HCO_3^- – zasadowość wody [$\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$].

Jeżeli $AI < 10$, to woda jest silnie korozyjna, jeśli $10 < AI < 12$, to możliwe jest wystąpienie korozji, natomiast jeśli $AI > 12$, to wystąpi wytrącanie osadu (*scaling*). W zakresie analizowanych parametrów *AI* jest uboższy od *RSI*, ponieważ uwzględnia jedynie pH, twardość oraz zasadowość wody. Jest to indeks opracowany dla rur azbestocementowych.

Do oceny agresywności kwasowęglowej wody szczególnie w odniesieniu do konstrukcji betonowych stosuje się wskaźnik intensywności (*I*). Został on określony z uwzględnieniem dwóch form dwutlenku węgla, to jest związanego i agresywnego. Szczególny wpływ na wymywanie węglanów wapnia z konstrukcji betonowych ma agresywny dwutlenek węgla, który niemal zawsze występuje w wodach podziemnych, często w wysokich stężeniach. Wskaźnik intensywności kwasowęglowej został określony wzorem [Kowal i Świdarska-Bróż 2007]:

$$I = \frac{[\text{CO}_2^a]^2}{[\text{CO}_2^z] + [\text{CO}_2^a]} \quad (12)$$

gdzie CO_2^a i CO_2^z [$\text{mg CO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$].

Wraz ze wzrostem wartości *I* woda uważana jest za coraz bardziej korozyjną, a po przekroczeniu 1,0 uważa się ją za korozyjną.

Przedstawione indeksy mają bardzo silny związek z obecnością w wodzie dwutlenku węgla, który nie zawsze występuje w formach stabilnych. Zdecydowanie częściej wolny CO_2 występuje w wodach podziemnych jako forma niestabilna, a zarazem agresywna. Taki dwutlenek węgla, wchodząc w reakcję z naturalnym składnikiem betonu, jakim jest CaCO_3 , tworzy dobrze rozpuszczalną formę $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, która przechodzi do wody, powodując powstawanie wżerów w warstwie betonowej. Wodorowęglany występują przy kwaśnym, obojętnym oraz lekko zasadowym odczynie wody. Proces niszczenia betonu jest powolny, lecz wraz z upływem czasu obserwuje się zmiany i ubytki w warstwie konstrukcji, co w konsekwencji może doprowadzić do korozji elektrochemicznej zbrojenia. Procesy te mogą być przyspieszane przez obniżone pH wody oraz obecność substancji tworzących zasolenie, a szczególnie soli silnie zdysocjowanych.

Jednym z podstawowych procesów stosowanych w uzdatnianiu wód podziemnych jest jej napowietrzanie. Celem podstawowym jest dostarczenie tlenu, który utleniając żelazo i mangan, przyczynia się do odżelaziania i odmanganiania wody. Ilość dostarczanego powietrza w procesie aeracji nie jest stechiometryczna, lecz z reguły stosuje się znaczącą nadwyżkę powietrza, aby usunąć występujący często w wodach podziemnych siarkowódór oraz inne rozpuszczone gazy. Znaczącym efektem napowietrzania jest możliwość usunięcia w całości lub tylko w części rozpuszczonego dwutlenku węgla. Mimo tego, że

rozpuszczalność dwutlenku węgla jest kilkadziesiąt razy większa od rozpuszczalności tlenu [Kowal i Świdarska-Bróz 2007], podczas napowietrzania wody następuje rozpuszczanie się tlenu w wodzie oraz częściowo innych gazów. Skutkuje to zmniejszaniem się zawartości dwutlenku węgla w wodzie i wpływa na zmniejszenie jej agresywności oraz korozyjności.

Drugą grupą wskaźników korozyjności są indeksy charakteryzujące właściwości korozyjne wody, niezależne od zmian równowagi węglanowo-wapniowej, zachodzących w wodzie podczas napowietrzania. Można tu przytoczyć indeks Larsona-Skolda (IL), który bazuje na korozyjnym działaniu chlorków i siarczanów zawartych w wodzie oraz właściwościach tworzenia warstw ochronnych przez wodorowęglany [Larson i Skold 1958]. IL opisuje korozyjność wody względem rurociągów żeliwnych i stalowych i jest wyrażony wzorem:

$$IL = \frac{[Cl^-] + [SO_4^{2-}]}{[HC_3]} \quad (13)$$

gdzie stężenia składników wyrażone są w $mval \cdot dm^{-3}$.

W przypadku kiedy we wzorze (13) składnik SO_4^{2-} pomnożony jest przez 2, wtedy stężenia jonów powinny być wyrażone w jednostce $[mmol \cdot dm^{-3}]$ [Withers 2005]. Indeks Larsona-Skolda interpretuje się według następującego stopniowania: $IL < 0,2$ – woda nie jest korozyjna, $0,2 < IL < 0,4$ – woda jest słabo korozyjna, $0,4 < IL < 0,5$ – woda jest lekko korozyjna oraz w przedziale $0,5 < IL < 1$ – woda jest średnio korozyjna. Według założeń woda jest wysoce korozyjna, jeśli $IL > 1$ [Delion i in. 2004]. Inna charakterystyka podaje, że gdy $IL \ll 0,8$ – chlorki i siarczany prawdopodobnie nie utrudniają tworzenia naturalnej warstwy ochronnej przed korozją, w zakresie $1,0 \ll IL \ll 1,2$ – chlorki i siarczany mogą zakłócać naturalny proces tworzenia się warstw ochronnych osadów i można spodziewać się wystąpienia korozji, a gdy $IL \gg 1,2$ – wystąpi tendencja do intensywnej korozji [Withers 2005]. Modyfikacja indeksu Larsona-Skolda podana przez Alvarez-Bastida i innych [2013] uwzględnia również korozyjny wpływ azotanów zawartych w wodzie na jej właściwości. Przedstawiono ją za pomocą wzoru:

$$IL' = \frac{[Cl^-] + [SO_4^{2-}] + [NO_3^-]}{[HCO_3^-]} \quad (14)$$

gdzie stężenia składników również wyrażone są w $mval \cdot dm^{-3}$.

Formalnie indeks Larsona-Skolda został opracowany w odniesieniu do stali i żeliwa, co w konstrukcjach budowlanych może określać oddziaływanie wody na zbrojenie lub konstrukcje stalowe mające kontakt z wodą. W technice wodociągowej dotyczy to przede wszystkim zbiorników na wodę, filtrów, rur i rur osłonowych w studniach wierconych. Pośrednio wysoki IL , o ile wynika z wysokiego stężenia siarczanów w wodzie, może być informacją o możliwości tworzenia się *ettringitu*, który silnie zwiększając swoją objętość, przyczynia się do tworzenia spękań, kruszenia się betonu oraz odkrywania się zbrojenia [Węglewski 2008].

Różnorodność indeksów korozyjności wody oraz ich niejednakowe interpretacje były impulsem do podjęcia badań, których celem było wykazanie wpływu napowietrzania wody metodą barbotażu drobnopęcherzykowego na zmiany wartości indeksów korozyjności i agresywności podziemnej wody naturalnej o niskim pH i zawierającej wysokie stężenia agresywnego dwutlenku węgla.

MATERIAŁY I METODY

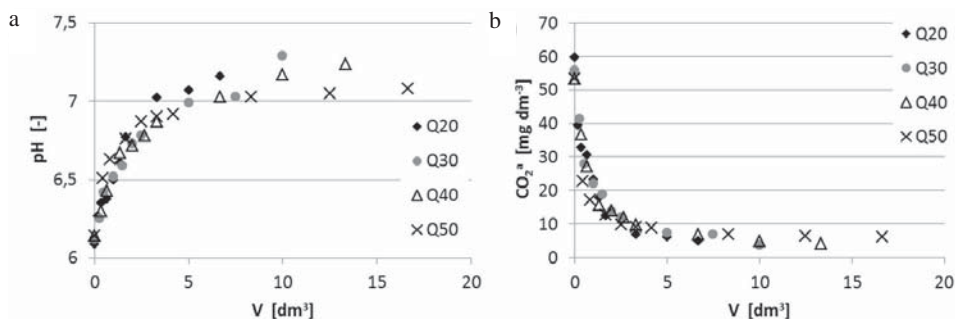
W badaniach wykorzystano wodę pochodzącą ze studni głębinowych zlokalizowanych na terenie stacji wodociągowej w Seroczynie w gminie Wodynie. Szczegółowy opis stacji wodociągowej i charakterystykę jakości wody podziemnej przedstawiono w pracach Reczek i innych [2014, 2015]. Była to woda o specyficznych właściwościach, której najważniejsze cechy to: bardzo niskie pH – 6,0, zasadowość ogólna – 0,7 mval·dm⁻³ i twardość – 137 mg CaCO₃·dm⁻³ (czyli 2,74 mval·dm⁻³), jak również wysoka kwasowość – 2,2 mval·dm⁻³ związana z wysokim stężeniem agresywnego dwutlenku węgla – 61,6 mg·dm⁻³. Stężenie tlenu w wodzie wydobywanej bezpośrednio ze studni było bliskie zera. Woda zawierała małą ilość azotanów – 3,58 mgNO₃⁻·dm⁻³. Nietypowe było znacząco wyższe stężenie siarczanów – 140 mg SO₄²⁻·dm⁻³ w stosunku do chlorków – 42,4 mg Cl⁻·dm⁻³. Woda charakteryzowała się niską mineralizacją – przewodnictwo wynosiło 451 μS·cm⁻¹, a sucha pozostałość – 316 mg·dm⁻³. Siła jonowa, obliczana ze wzoru ogólnego uwzględniającego stężenia molowe i wartościowości poszczególnych jonów [APHA/AWWA/WEF 1998], wyniosła 0,0063 mola·dm⁻³.

Badania polegały na napowietrzaniu wody metodą barbotażu w otwartej, przezroczystej kolumnie o średnicy 3 cm, z porowatym rusztem szklanym zawierającym pory o średnicach 16–40 μm. Kolumna napelniana była badaną wodą od góry, a od dołu była połączona z pompą powietrza i rotametrem. Porowaty ruszt rozprowadzał powietrze, które w formie pęcherzyków przepływało przez warstwę wody – podobne rozwiązanie zostało zastosowane w pracy Mouza i innych [2005]. Utleniające się związki żelaza powodowały kolmatację porowatego rusztu, dlatego w trakcie eksperymentów był on myty w kwasie i wielokrotnie płukany wodą destylowaną. Intensywność napowietrzania regulowano za pomocą zaworu i rotametru. Zmienną niezależną była objętość wprowadzanego do wody powietrza ($V = 0,17\text{--}16,7 \text{ dm}^3$), obliczona jako iloczyn natężenia przepływu powietrza i czasu trwania napowietrzania. Eksperyment prowadzono w następujących warunkach: natężenia przepływu powietrza $Q = 20\text{--}50 \text{ dm}^3\cdot\text{h}^{-1}$, czas napowietrzania $t = 0,5\text{--}20 \text{ min}$, wysokość warstwy wody $H = 50 \text{ cm}$, temperatura wody 20°C. Wykonano również serie badawcze dla zmiennych wysokości warstwy wody $H = 25, 50 \text{ i } 75 \text{ cm}$, przy natężeniu przepływu powietrza $Q = 30 \text{ dm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ i czasie napowietrzania $t = 0,5\text{--}20 \text{ min}$. W wodzie przed napowietrzaniem i po napowietrzaniu mierzono pH, zasadowość ogólną i kwasowość ogólną. Pomiar pH wykonano metodą potencjometryczną, zasadowość i kwasowość – metodą miareczkowania alkacymetrycznego wobec oranżu metylenowego i fenoloftaleiny. Stężenie agresywnego dwutlenku węgla (CO₂^g) obliczano przy użyciu równań (1)–(3), przyjmując dla temperatury 20°C wartość stałej k jako 0,0063 [Gomółka i Gomółka 1992]. Zmiany agresywności i korozyjności wody po procesie napowietrzania oceniono na podstawie indeksów przedstawionych wzorami (4)–(14). Wartość pK_2 przy-

jęto jako 10,38, a pK_s jako 8,45 w temperaturze 20°C [APHA/AWWA/WEF 1998]. Obliczane indeksy nie uwzględniały występowania nieorganicznych kompleksów wapnia i magnezu. Przeprowadzono jednoczynnikową analizę wariancji dla serii zmiennych wysokości warstwy wody (H) oraz serii zmiennego natężenia przepływu powietrza (Q) w arkuszu kalkulacyjnym Excel, poziom istotności alfa został przyjęty w wysokości 0,05.

WYNIKI BADAŃ

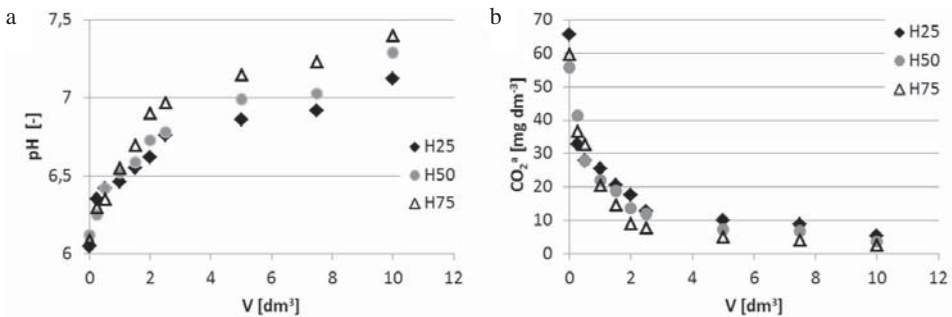
Wyniki pomiarów pH oraz obliczeń stężenia agresywnego dwutlenku węgla w wodzie po napowietrzaniu w funkcji ilości przetłoczonego powietrza pokazano na rysunkach 1 i 2. Jak widać z przebiegu punktów pomiarowych, wraz ze wzrostem ilości przetłoczonego powietrza wzrasta pH wody, co jest związane z usuwaniem agresywnego CO_2^a , którego stężenie maleje. Warto podkreślić, że punktem wyjściowym w badaniach jest woda podziemna o wyjątkowo niekorzystnych parametrach, to jest niskim pH znacząco odbiegającym od normatywnego dla wody do spożycia (6,5–9,5) oraz wysokim stężeniu CO_2^a (około $60 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). Zróżnicowanie krzywych wzrostu pH i spadku CO_2^a wynika z faktu, iż pH jest funkcją logarymiczną w odróżnieniu od zawartości CO_2^a . Wpływa to również na zróżnicowanie zmienności obu parametrów w funkcji wysokości warstwy wody poddawanej napowietrzaniu. W większości serii badawczych już po przetłoczeniu około 5 dm^3 (co można przykładowo odnieść do napowietrzania z intensywnością $0,5 \text{ dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ przez 10 min) pH wody osiąga wartość 7,0. W tych warunkach znacząco, bo około 6-krotnie, obniża się stężenie CO_2^a , pozostając na poziomie $5\text{--}10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$.



Rys. 1. Zmiany pH (a) oraz stężenia agresywnego CO_2^a (b) w wodzie podziemnej w funkcji objętości powietrza (V) dla zmiennego natężenia przepływu powietrza (Q)

Fig. 1. Changes of pH (a) and concentration of aggressive CO_2^a (b) in ground water in the function of air volume (V) for variable air flow rate (Q)

Analizując przebieg serii badawczych na rysunku 2 można stwierdzić, że wraz ze wzrostem wysokości warstwy wody (H) nieznacznie poprawia się efekt odkwaszania, mierzony jako wzrost pH, i zmniejsza się stężenie CO_2^a . Może to wynikać z faktu, że wraz ze wzrostem wysokości warstwy wody wydłuża się czas przepływu pęcherzyków powietrza, co sprzyja zwiększonej dyfuzji tlenu do wody, a dwutlenku węgla – z wody do powietrza. Inaczej w przypadku przebiegu serii badawczych dla zmiennego natężenia

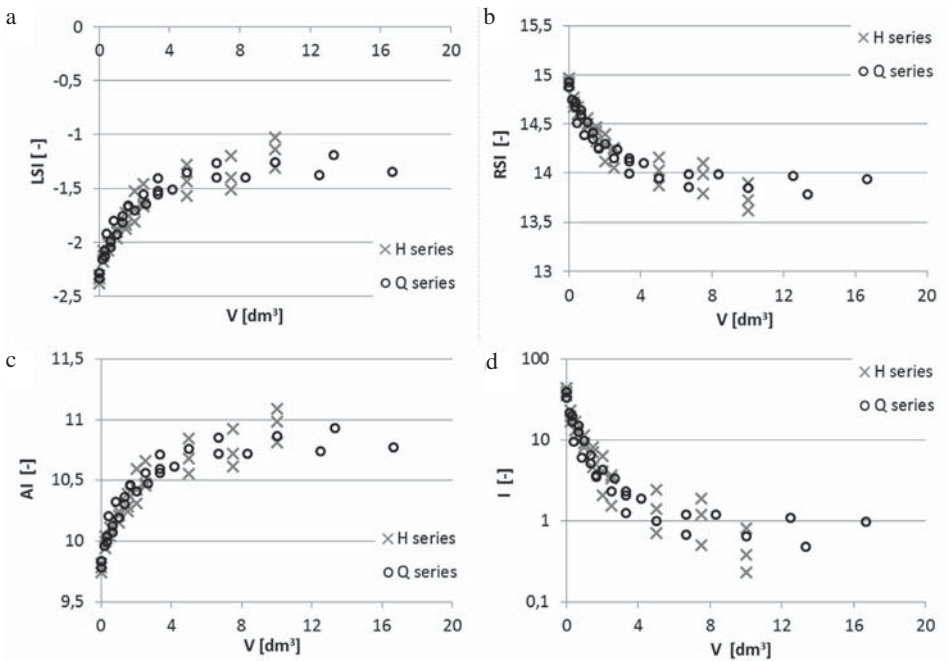


Rys. 2. Zmiany pH (a) oraz stężenia agresywnego CO_2^a (b) w wodzie podziemnej w funkcji objętości powietrza (V) dla zmiennej wysokości warstwy napowietrzanej wody (H)

Fig. 2. Changes of pH (a) and concentration of aggressive CO_2^a (b) in ground water in the function of air volume (V) for variable layer of aerated water (H)

przepływu Q (rys. 1), gdzie serie badawcze pokrywają się. Dlatego też przy użyciu jednowymiarowej analizy wariancji przetestowano hipotezę zerową zakładającą, że średni efekt odkwaszania wody, mierzony jako pH, i stężenie agresywnego dwutlenku węgla w badanym zakresie H oraz Q nie zależy od zmiennych H i Q . Dla serii H wartość statystyki F (0,089) nie przekracza wartości krytycznej (3,354), dlatego nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej o równości średnich. Podobnie w przypadku serii Q wartość statystyki F (0,464) nie przekracza wartości krytycznej testu (2,866). Oznacza to, że zmienne H i Q w zakresie wielkości, które obejmował eksperyment, nie mają znaczącego wpływu na średni efekt odkwaszania wody. W związku z powyższym dalsze wnioski prowadzono na podstawie ujednoczonych serii pomiarowych.

Wykorzystując wyniki pomiarów oraz dane na temat właściwości fizyczno-chemicznych surowej wody podziemnej [Reczek i in. 2014], obliczono podstawowe wskaźniki korozyjności, które przedstawiono na rysunku 3 i omówiono w tekście. Badana woda podziemna charakteryzowała się bardzo silnymi właściwościami korozyjnymi w stosunku do betonu i stali, o czym świadczą wartości indeksów agresywności korozyjnej: $LSI \sim -2,3$; $RSI \sim 15$; $AI \sim 9,8$; $I \sim 40$; $IL = 5,9$, $IL' = 6,0$. Taka woda jest szczególnie agresywna w stosunku do armatury i urządzeń wykorzystywanych przy jej ujmowaniu oraz magazynowaniu przed uzdatnieniem (np. zbiorników wody surowej). Proces napowietrzania zdecydowanie obniżał stopień jej korozyjności, szczególnie intensywnie w początkowej fazie napowietrzania (rys. 3). W efekcie zmieniały się wartości indeksów korozyjności, zależnych od zmian równowagi węglanowo-wapniowej, które zachodziły podczas kontaktu wody z powietrzem i usuwania nadmiaru CO_2^a . Wraz ze zwiększaniem ilości wprowadzanego powietrza do wody wartości indeksów stabilizowały się, osiągając poziomy: $LSI = -1,5$ – -1 ; $RSI = 14$ – $13,5$; $AI = 10,5$ – 11 ; $I = 1$ – $0,5$. Indeksy LSI oraz RSI charakteryzowały wodę po procesie odkwaszania fizycznego jako wciąż bardzo agresywną, natomiast wartości indeksu AI wskazywały już tylko na możliwość wystąpienia korozji w stosunku do betonu. Podobnie indeks I , który ma bardzo silny związek ze stężeniem CO_2^a , pozwalał na scharakteryzowanie napowietrzanej wody jako lekko korozyjnej dla konstrukcji betonowych. Proces napowietrzania nie zmieniał wartości indeksów IL oraz IL' , ponieważ podczas procesu nie dochodziło do zmian zasadowości wody



Rys. 3. Zmiany indeksów korozyjności i agresywności wody podziemnej w funkcji objętości powietrza (V)

Fig. 3. Changes of corrosiveness and aggressiveness indices of ground water in the function of air volume (V)

oraz zmian stężenia anionów chlorkowych, siarczanowych(VI) czy azotanowych(V). Zgodnie z tym wskaźnikiem woda pozostawała wysoce korozyjna w stosunku do żeliwa i stali, bez właściwości umożliwiających tworzenie się naturalnych warstw ochronnych. Potwierdza to fakt, że wody o tak specyficznych właściwościach jak analizowana (niska zasadowość) pomimo odkwaszenia fizycznego pozostają korozyjne i wymagają odkwaszenia chemicznego.

PODSUMOWANIE

Woda podziemna ujmowana na stacji wodociągowej w Seroczynie charakteryzowała się bardzo wysokim stężeniem CO_2^a i niską zasadowością, co wpływało na jej bardzo silną agresywność korozyjną w stosunku do betonu i stali. Potwierdzono to za pomocą obliczeń wartości popularnie stosowanych indeksów korozyjności, zależnych i niezależnych od zmian równowagi węglanowo-wapniowej. Czynnikiem ten należy brać pod uwagę przy projektowaniu i eksploatacji instalacji i obiektów ujmujących wodę o takich właściwościach, a szczególnie przy doborze cementów oraz powłok ochronnych.

Eksperyment napowietrzania wykazał przydatność procesu do zmniejszenia korozyjności wody, co związane było z usunięciem CO_2^a do poziomu $5\text{--}10\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ i wzrostem pH do wartości 7. W badaniach proces odkwaszenia fizycznego nie umożliwił

uzyskania niekorozyjnych właściwości wody. Wynikało to z faktu, że woda podziemna posiadała bardzo specyficzne parametry, do których należy zaliczyć niską zasadowość – $0,7 \text{ mval-dm}^{-3}$, niskie pH – 6,0 oraz wysoką kwasowość – $2,2 \text{ mval-dm}^{-3}$, co wymagało dodatkowego zastosowania chemicznej alkalizacji. Za pomocą analizy wariancji wykazano znikomy wpływ wysokości warstwy wody i natężenia przepływu powietrza w badanym zakresie na efekt odkwaszania tej wody.

Przy ocenie korozyjności wody należy analizować kilka wskaźników, gdyż pojedynczy może doprowadzić do wyciągnięcia fałszywych wniosków. Taka sytuacja wystąpiła w niniejszych badaniach, gdzie wartości indeksów *AI* i *I* wskazywały na znaczne osłabienie właściwości korozyjnych napowietrzanej wody, natomiast wartości indeksów *LSI*, *RSI*, *IL* oraz *IL'* przeczyły temu, definiując ją wciąż jako silnie korozyjną. Konieczność wykorzystywania różnych indeksów wynika z faktu, że z reguły wody podziemne mają bardzo zróżnicowany skład, a indeksy różnią się stosowanymi parametrami: pH, twardością, zasadowością, CO_2^a , temperaturą, stężeniem wapnia, chlorków czy siarczanów.

PIŚMIENNICTWO

- Alvarez-Bastida, C., Martínez-Miranda, V., Vázquez-Mejía, G., Solache-Ríos, M. (2013). The corrosive nature of manganese in drinking water. *Science of the Total Environment*, 447, 10–16.
- APHA/AWWA/WEF (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th edn. American Public Health Association / American Water Works Association / Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- Davil, M.F., Mahyi, A.H., Norouzi, M., Mazloomi, S., Amarluie, A., Tardast, A., Karamitabar, Y. (2009). Survey of corrosion and scaling potential produced water from Ilam Water Treatment Plant. *World Applied Sciences Journal*, 7, 1–6 (Special Issue of Applied Math).
- Dąbrowski, W., Buchta, R. (2001). Ocena Polskiej Normy PN-72/C-04609 w zakresie obliczeń równowagi węglanowej. *Gospodarka Wodna*, 4, 161–163.
- Dąbrowski, W., Buchta, R., Dąbrowska, B., Mackie, I. (2010). Calcium carbonate equilibria in water supply systems. *Environment Protection Engineering*, 36 (2), 75–94.
- Delion, N., Mauguin, G., Corsin, P. (2004). Importance and impact of post treatment on design and operation of SWRO plants. *Desalination*, 165, 323–334.
- Gomółka, B., Gomółka, E., (1992). *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii wody*. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Kowal, A.L., Świdarska-Bróż, M. (2007). *Oczyszczanie wody*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Larson, T.E., Skold, R.V., (1958). Laboratory studies relating mineral water quality of water on corrosion of steel and cast iron. *Corrosion*, 14, 285–288.
- Mouza, A.A., Dalakoglou, G.K., Paras, S.V. (2005). Effect of liquid properties on the performance of bubble column reactors with fine pore spargers. *Chemical Engineering Science*, 60, 1465–1475.
- Plottu-Pecheux, A., Democrate, C., Houssais, B., Gatel, D., Cavard, J. (2001). Controlling the corrosiveness of blended waters. *Desalination*, 138, 237–249.
- PN-72/C-04609 Woda i ścieki. Wstępna jakościowa ocena korozyjnego działania zimnych wód naturalnych na przewody z żeliwa, stali zwykłej lub ocynkowanej.
- Reczek, L., Michel, M., Siwiec, T., Nowak, P. (2014). Odkwaszanie wody ujmowanej w stacji wodociągowej w Seroczynie. *Instal*, 356 (11), 76–80.

- Reczek, L., Michel, M., Siwiec, T., Nowak, P. (2015). Usuwanie manganu i niklu z wody ujmowanej w stacji wodociągowej w Seroczynie. *Instal*, 358 (1), 42–44.
- Satora, S. (2008). Wskaźniki hydrochemiczne ujmowanych wód podziemnych na obszarze województwa małopolskiego. *Przemysł Chemiczny*, 87 (5), 566–568.
- Węglewski, W. (2008). Modelowanie zniszczenia betonu wywołanego korozją siarczanową. Rozprawa doktorska. Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa.
- Withers, A. (2005). Options for recarbonation, remineralisation and disinfection for desalination plants. *Desalination*, 179, 11–24.
- Żelazny, H. (2010). Warunki wilgotnościowe i zanieczyszczenie korozyjne stalowych elementów koryt w eksperymentalnej tuczarni trzody chlewnej. *Acta Sci. Pol. Architectura*, 9 (3), 51–57.

THE INFLUENCE OF AERATION ON THE CHANGE OF CORROSIVE AGGRESSIVENESS OF GROUNDWATER IN RELATION TO CONCRETE AND STEEL

Abstract. The results of investigation on changes of groundwater corrosiveness during aeration were presented. The independent variables were air flow rate, aeration time as well as water layer height. The physic-chemical parameters of water for determining the changes of its properties using indirect methods were measured. The changes of water corrosivity were evaluated using Langelier Saturation Index (*LSI*), Ryznar Stability Index (*RSI*), Aggressiveness Index (*AI*), Index of Intensity (*I*) and Larson-Skold Index (*IL*). It was found that aeration substantially decreases the corrosiveness of water by increasing pH value and decreasing the concentration of aggressive CO_2^a . However, the very low alkalinity enables to achieve the non-corrosive properties of water.

Key words: aggressive carbon dioxide, physical de-acidification of water

Zaakceptowano do druku – Accepted for print: 21.03.2016

Cytowanie: Siwiec, T., Michel, M.M., Reczek, L. (2016). Wpływ napowietrzania na zmianę agresywności korozyjnej wody podziemnej w stosunku do betonu i stali. *Acta Sci. Pol. Architectura*, 15 (1), 95–105.