

Karol Kuś, Florian Piechurski, Dariusz Okoń

Badania nad obniżaniem agresywności korozyjnej wód

Zdecydowana większość wód powierzchniowych służących do zaopatrzenia w wodę Górnego Śląska odznacza się wysokim stopniem agresywności korozyjnej [1,2]. Negatywne skutki tego zjawiska przejawiają się między innymi wzmożoną korozją i zarastaniem stalowych przewodów sieci wodociągowej [3]. Przyczyn tego faktu należy poszukiwać w jakości ujmowanych wód oraz stosowanych środkach chemicznych w procesie uzdatniania i dezynfekcji. Skład chemiczny ujmowanych wód powierzchniowych ulega ciągłym zmianom w zależności od warunków klimatycznych, meteorologicznych, hydrologicznych i morfologicznych panujących w zlewni. Ponadto wody te ulegają zanieczyszczeniu związkami chemicznymi pochodzącymi ze ścieków przemysłowych, środków ochrony roślin i nawożenia gleby, które mogą powodować wzrost ich agresywności korozyjnej. Aby wykorzystać te wody do celów wodociągowych należy zatem stosować procesy technologiczne pozwalające na usunięcie niepożądanych składników mineralnych, zawiesin, mikroorganizmów itp. Wymaga to najczęściej stosowania dużych ilości czynnych środków chemicznych, wśród których dominują siarczany glinu i chlor. Składniki te w procesie uzdatniania wody powodują wzrost jej agresywności korozyjnej, zarówno w stosunku do betonu jak i metalowych urządzeń stacji uzdatniania. Wywierają one również negatywne skutki ujawniające się korozją i zarastaniem przewodów sieci wodociągowej. Opanowanie tego niewątpliwie trudnego zagadnienia wymaga lokalnego ustalenia przyczyn korozji i opracowania skutecznego sposobu usuwania cech korozyjnych wody wodociągowej.

Podjęte badania nad zmniejszeniem agresywności korozyjnej wód uzdatnionych ujmowanych w górnym biegu Wisły dotyczą skuteczności ich stabilizacji głównie inhibitorami krzemianowymi i fosforanowymi. Zakresem badań objęto wody pochodzące ze stacji uzdatniania w Goczałkowicach i Strumieniu w celu ustalenia rodzaju środka stabilizującego, określenia jego dawki i efektu działania, poprzez badania w warunkach statycznych metodą polaryzacyjną oraz grawimetryczną, a także wyznaczenia szybkości korozji i możliwości jej obniżenia w odniesieniu do stali węglowej St-3S.

Ocena agresywności korozyjnej wód uzdatnionych ujmowanych w górnym biegu Wisły, z analizą ich parametrów fizyczno-chemicznych oraz klasyfikacją według stopnia agresywności korozyjnej, poprzedza ten etap badań i została opublikowana w pracy [2]. Przyjęto wówczas następujące kryteria:

- PN-72/C-04609,
- wskaźnik szybkości agresji węglanowej,

- indeks Langeliera,
- indeks Ryznera,
- indeks Stroheckera,
- klasyfikacja Steinrotha,
- klasyfikacja Lamonta.

Wody po procesie uzdatniania w stacjach "Goczałkowice" i "Strumień" charakteryzowały się wysokim stopniem agresywności korozyjnej; jedynie według kryterium Lamonta odznaczały się średnią korozyjnością.

Metodyka badań

Spośród wielu możliwych metod pomiaru szybkości korozji wybrano metody polaryzacyjną i grawimetryczną. Metoda polaryzacyjna pozwala na określenie chwilowej szybkości korozji, zaś metoda grawimetryczna pozwala na określenie średniej szybkości korozji w danym czasie. Pomiaru chwilowej szybkości korozji stali węglowej St-3S prowadzono przy użyciu korozymetru polaryzacyjnego MOP-5W. Wartością mierzoną tego korozymetru jest wielkość prądu korozji, zmienna w czasie. Autorzy publikacji na temat pomiarów szybkości korozji tą metodą określają na ogół czas, po którym należy dokonać odczytu wartości prądu polaryzacji [4,5]. Po konsultacjach z konstruktorami korozymetru zdecydowano się na odczyt zmiennych wartości prądu w przedziale czasowym i obliczanie jego wartości poprzez interpolację. Odczytów dokonywano co 15 s w przedziale od 30 do 60 s od rozpoczęcia pomiaru, po czym obliczano wartość szybkości korozji ze wzoru empirycznego opracowanego w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie [5]. Metoda ta pozwala na określenie chwilowej szybkości korozji i jest szczególnie przydatna do rejestracji dynamiki zmian szybkości korozji w czasie oraz umożliwia częste i szybkie określenie wartości tego parametru.

Wodę uzdatnioną z Goczałkowic (punkt poboru w Paprocach) i Strumienia dowożono do laboratorium w 50-litrowym pojemniku. Pojedyncza seria pomiarowa trwała 14 dni, przy czym pomiary były wykonywane codziennie. Dwie próbki (naczynia szklane o pojemności 750 cm³ ze ściśle zamocowaną sondą pomiarową) zawierały wodę czystą, a 4 próbki wodę z inhibitorem. Wszystkie próbki stały na mieszałkach magnetycznych w celu symulowania przepływu. Codziennie zmieniano zawartość wszystkich naczyń z badanymi próbkami. Dzienny cykl pomiarowy polegał na wymianie wody w naczyniach, napełnianiu czterech z nich roztworem badanego preparatu i pomiarze po kilku godzinach (6+8 h) natężenia prądu polaryzacji i obliczenia szybkości korozji we wszystkich próbach. Do każdej serii badań dowożono świeżą wodę. Jednocześnie z pomiarem polaryzacyjnym przeprowadzano pomiar grawimetryczny, trawiąc i ważąc elektro-

dy przed i po serii pomiarowej w odpowiednich roztworach i obliczając średnie szybkości korozji. Zmniejszenie szybkości korozji obliczano dzieląc różnicę szybkości korozji wody przed i po stabilizacji przez szybkość korozji wody.

W badaniach laboratoryjnych nad wyborem rodzaju środka stabilizującego w układzie statycznym zastosowano następujące reagenty: fosforan dwusodowy, preparat VFZ-1, szkło wodne sodowe, Silenal-S, hexametrafosforan sodu i NaOH (dla korekty pH).

Wyniki badań

Uzyskane wyniki skuteczności poszczególnych środków chemicznych użytych do badań nad stabilizacją wody uzdatnionej pochodzącej z zakładów wodociągowych "Goczałkowice" i "Strumień" zestawiono w tabeli 1.

Badania nad wyborem rodzaju środka chemicznego do stabilizacji wody wykazały, że:

– Fosforan dwusodowy w ilości 4 g/m³ umożliwia uzyskanie obniżenia szybkości korozji w zakresie 10+36 % wg metody polaryzacyjnej i około 32 % wg metody grawimetrycznej. W przeprowadzonym cyklu badań nie uzyskano stabilnego obniżenia szybkości korozji, przy miernej maksymalnej wielokrotności jej spadku.

– Preparat VFZ-1 w ilości 60 g/m³ (zalecanej przez producenta) pozwala na uzyskanie zmniejszenia szybkości korozji w zakresie 30+70 % wg metody polaryzacyjnej i około 55 % wg metody grawimetrycznej. Stabilne obniżenie szybkości korozji uzyskano w ciągu 14 dni na poziomie około 60 %, a maksymalna wielokrotność spadku szybkości korozji wyniosła odpowiednio dla metody polaryzacyjnej i grawimetrycznej 2,00 i 2,23.

– Stosując szkło wodne sodowe w ilości 30 g/m³ zaobserwowano początkowo wysoki stopień obniżenia korozji (do 66 %), który następnie zmalał do 12 %. W 10 i 11 dniu szybkości korozji była nawet większa w próbach z inhibitorem niż w próbach czystych. Średnie obniżenie szybkości korozji określone grawimetry-

cznie wynosiło 20 %. Nie uzyskano też stabilnego obniżenia szybkości korozji w czasie 14 dni. Zdecydowanie lepsze efekty otrzymano przy dawce 300 g/m³. Po początkowym 37 % obniżeniu szybkości korozji nastąpił jej wzrost do 79 %, a od czwartego dnia stabilizacja na poziomie 55+65 %, która pod koniec 14-dniowego cyklu pomiarowego wynosiła około 64 % (wg metody polaryzacyjnej) oraz 63 % (wg metody grawimetrycznej). Maksymalna wielokrotność spadku szybkości korozji wyniosła odpowiednio 3,00 i 2,74. Dawkowanie szkła wodnego spowodowało ponadto korzystne podwyższenie pH wody. Wysokie efekty uzyskane przy tej dawce spowodowałyby w praktyce znaczne podwyższenie kosztów eksploatacyjnych. Stąd też w badaniach dynamicznych na modelu przepływowym w skali technicznej mogłaby ona posłużyć jako dawka "uderzeniowa" wprowadzana do wody np. przez okres 2 tygodni, po czym nastąpiłoby jej obniżenie do dawki eksploatacyjnej.

– Silenal-S wykazał małą skuteczność w obniżaniu szybkości korozji. Stopień obniżenia szybkości korozji, początkowo bardzo niski, wzrósł w siódmym dniu do 38 %, natomiast w późniejszym okresie zaobserwowano przyspieszenie procesu korozji w stosunku do prób czystych. Średnie obniżenie szybkości korozji określone grawimetrycznie wyniosło około 15 %, zaś metoda polaryzacyjna nie wykazała stabilności wody w przyjętym cyklu pomiarowym. Dodatek Silenalu-S spowodował nieznaczny wzrost pH wody.

– Zastosowana typowa dawka 2 g/m³ hexametrafosforanu sodu spowodowała początkowo symulację procesów korozyjnych nawet do 140 %. W drugim tygodniu cyklu badawczego nastąpiło obniżenie szybkości korozji wykazujące oscylacje w zakresie 40+80 %, stabilizując się na poziomie około 50 %, przy maksymalnej wielokrotności spadku szybkości korozji około 2,40. Uzyskane efekty można by było prawdopodobnie nieco poprawić, podnosząc pH wody do około 7.

– Korekta odczynu wody do wartości pH=7,5 poprzez dawkowanie NaOH spowodowała początkowo 40 % obniżenie szybkości korozji, a następnie jej ustabilizowanie na poziomie 70 %. Maksymalna wielokrotność spadku szybkości korozji osiągnęła wartość 3,25, co jest najlepszym rezultatem uzyskanym w trakcie badań laboratoryjnych.

Tabela 1. Wyniki badań nad stabilizacją wody w warunkach statycznych

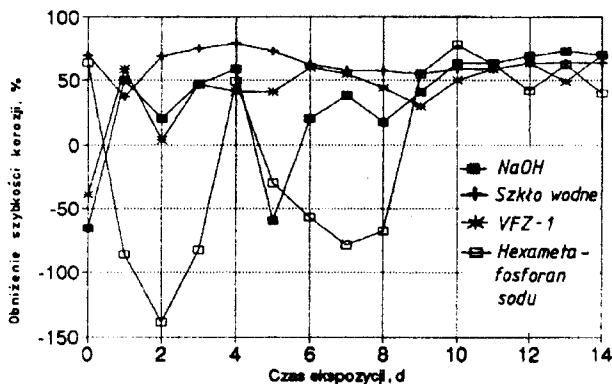
Reagent	Dawka g/m ³	Szybkość korozji*		Obniżenie szybkości korozji		Stabilne obniżenie korozji (metoda polar.) %	Maksymalna wielokrotność spadku szybkości korozji		Końcowe pH		Uwagi
		metoda		polar. %	graw. %		metoda		wody	prób	
		polaryzac. m:n/a	graw. mm/a				polar.	graw.			
Fosforan dwusodowy	4	0,10+0,28 0,10+0,23	0,97 0,66	10+36	32	b.s.	1,21	1,47	6,7	6,7	woda z Paprocan
VFZ-1	60	0,15+0,30 0,08+0,15	0,89 0,40	30+70	55	ok.60	2,00	2,23	6,8	6,8	woda z Paprocan
Szkło wodne sodowe	30	0,07+0,13 0,07+0,12	0,72 0,53	do 12	20	b.s.	1,08	1,36	6,0	6,5	woda z Paprocan
Szkło wodne sodowe	300	0,06+0,09 0,02+0,03	0,52 0,19	55+65	63	64	3,00	2,74	6,0	7,8	woda z Paprocan
Silenal-S	30	0,09+0,11 0,07+0,12	0,81 0,69	-30+30	15	b.s.	0,00	1,17	6,0	6,3	woda z Paprocan
Hexametrafosforan sodu	2	0,05+0,12 0,10+0,05	-	40+80	-	ok. 50	2,40	-	6,5	6,6	woda ze Strumienia
NaOH (korekta pH)	do 7,5	0,08+0,13 0,06+0,04	-	38+70	-	ok.70	3,25	-	6,8	7,5	woda ze Strumienia

* górne wartości dotyczą wody bez stabilizacji, a dolne badanych prób

b.s. – brak stabilności w czasie 14 d

Dyskusja wyników

Niezależnie od rodzaju zastosowanego do stabilizacji wody środka chemicznego można zauważyć pewną powtarzającą się prawidłowość w wynikach pomiaru szybkości korozji metodą grawimetryczną i polaryzacyjną. Wyniki te różnią się znacznie pomiędzy sobą. Szybkość korozji określona metodą grawimetryczną była w tych samych warunkach kilkakrotnie większa od szybkości korozji wyznaczonej metodą polaryzacyjną. Natomiast obniżenie szybkości korozji obliczone na podstawie uzyskanych wyników z obu metod kształtuje się na porównywalnym poziomie. Należałoby zatem rozstrzygnąć, która metoda jest bardziej wiarygodna i dokładna. Wartości szybkości korozji określone metodą grawimetryczną są realnymi wielkościami ubytku masy elektrod zanurzonych w badanych wodach bez i z dodatkiem inhibitorów, obliczonymi wg wskazań wagi przed i po czasie ekspozycji. Stąd też raczej te wyniki należy uznać za bliższe rzeczywistości. Wartości uzyskane metodą polaryzacyjną są wynikiem pomiarów prądu polaryzacji i oporu elektrolitu. Ostateczna wartość szybkości korozji uzyskiwana jest tutaj na drodze większej liczby działań matematycznych, wnoszących dalsze błędy. Ponadto sam wzór służący do obliczania szybkości korozji



Rys. 1. Zależność szybkości korozji stali od czasu ekspozycji

jest wzorem empirycznym. Można zatem uznać rezultaty osiągnięte metodą grawimetryczną za pewniejsze i obciążone mniejszym błędem.

Najlepsze efekty otrzymano stosując badane reagenty uszeregowane w następującej kolejności: korekta pH wody przy pomocy NaOH, szkło wodne sodowe, preparat VFZ-1, hexameta-

fosforan sodu. Zależność stopnia obniżenia szybkości korozji od czasu ekspozycji dla tych środków chemicznych użytych do stabilizacji wody przedstawiono na rysunku 1.

Wnioski

1. Woda pochodząca ze stacji uzdatniania w Goczałkowicach i Strumienu charakteryzuje się wysoką agresywnością korozyjną według wszystkich powszechnie stosowanych metod szacowania i mierzenia korozyjności. Przejawia się to znacznym skróceniem żywotności zwłaszcza stalowych przewodów sieci wodociągowej oraz wzrostem kosztów jej eksploatacji z uwagi na zwiększoną oporność hydrauliczną przewodów.

2. Podjęte badania w warunkach statycznych nad stabilizacją tych wód przy pomocy środków chemicznych (poprzez pomiary polaryzacyjne i grawimetryczne szybkości korozji stali) wykazały dobrą skuteczność czterech spośród sześciu reagentów poddanych ocenie. Najlepsze efekty wyrażone stopniem obniżenia szybkości korozji wody uzyskano w kolejności stosując: korektę pH przy pomocy NaOH (70 %), szkło wodne sodowe (64 %), preparat VFZ-1 (60 %) i hexametafosforan sodu (50 %).

3. O wyborze najlepszego środka do zastosowania w praktyce zadecydują badania sprawdzające w warunkach przepływowych przeprowadzone w dłuższym czasie, umożliwiające ocenę rzeczywistej skuteczności reagentu, łącznie z kosztami.

LITERATURA

- G. GÓRSKI, K. KUŚ: Badania korozyjnej agresywności wód wodociągu grupowego WPWiK Katowice. Mat. konf. "Intensyfikacja zaopatrzenia w wodę miast i osiedli", PZITS, Wisła 1989, t.II, ss. 135-140.
- G. GÓRSKI, K. KUŚ, A. OLSIŃSKI: Ocena korozyjnej agresywności wód uzdatnionych ujmowanych w górnym biegu Wisły i Soły. Ochrona Środowiska, 1991, nr 2(43), ss. 23-24.
- G. GÓRSKI: Starzenie się sieci wodociągowej na skutek korozyjnego oddziaływania wody. Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 1992.
- S. REIBER, J. FERGUSON, M. BENJAMIN: Corrosion control and monitoring in North-West Pacific. Journal AWWA, No. 2, 1987.
- A. SZYPROWSKI i inni: Metody pomiaru szybkości korozji w warunkach przemysłowych. AN-D, 1, 1985.

REDUCING THE CORROSION AGGRESSIVENESS OF SURFACE WATER AFTER TREATMENT

The majority of surface waters taken in for the needs of the Upper Silesian Water Supply System are characterized by a high corrosion aggressiveness. The result is the ever increasing corrosion and scaling of steel-made water pipes. In the present study (carried out under static conditions) use was made of treated water which had been taken in upstream of the Vistula (water treatment plants of Goczałkowice and Strumień). The objective of the study was to select the most suitable stabilizing reagent, to determine its dose, and to assess its efficiency. Steel corrosion rate, as

well as its reduction after stabilization, was measured polarimetrically and gravimetrically in water treated with the following chemicals: disodium phosphate, VFZ-1, sodium water glass, Silenal-S, sodium hexametaphosphate and NaOH (pH-adjustment). The most promising results were obtained with NaOH for pH adjustment (about 70 %), with sodium water glass (about 64 %), VFZ-1 (about 60 %), and sodium hexametaphosphate (about 50 %). The efficiency of the chemicals requires verification under dynamic conditions in a throughflow system.