

Łucja Rudnicka, Maria Świdarska-Bróż

Skład chemiczny osadów z wrocławskiej sieci wodociągowej

Jednym z powodów powstawania osadów w sieci wodociągowej jest brak stabilności wody wodociągowej. Wody charakteryzujące się agresywnością kwasowęglową, zawartością tlenu rozpuszczonego i wolnego chloru oraz nadmiernym zasoleniem powodują korozję, której produkty gromadzone są w sieci wodociągowej, co w konsekwencji zwiększa jej awaryjność. Wody nieagresywne, mające skłonność do wytrącania węglanów (głównie CaCO_3), mogą natomiast powodować tzw. korozję wtórną. Występuje ona wówczas, gdy wytrącone węglany nie spełniają roli powłok ochronnych, a pod ich warstwą przebiega korozja podosadowa i wżerowa.

Zdeponowane w przewodach wodociągowych osady zakłócają hydraulikę przepływu, zwiększając chropowatość i oporność hydrauliczną rurociągów oraz stanowią podłoże do rozwoju mikroorganizmów, a także mogą być źródłem zanieczyszczenia wody wodociągowej. To ostatnie zjawisko ma istotne znaczenie zdrowotne. Wtórne zanieczyszczenie wody wodociągowej może mieć miejsce w warunkach nagłej zmiany prędkości przepływu wody bądź jej składu chemicznego, co powoduje w pierwszym przypadku transport cząstek osadu oraz wody stagnującej w strefie osadu do wody wodociągowej, a w drugim rozpuszczanie trudno rozpuszczalnych składników osadu. W warunkach stałej prędkości przepływu uruchamianie osadów jest mało prawdopodobne, a przy stałym składzie chemicznym wody – w objętości wody bezpośrednio kontaktującej się z osadami – ustala się dynamiczna równowaga procesów rozpuszczania i strącania.

Drastyczna i wyraźna zmiana składu chemicznego wody wodociągowej, powodująca mierzalne rozpuszczanie osadów, wydaje się być mało prawdopodobna. W związku z tym pod uwagę należy brać głównie wynoszenie frakcji osadów spowodowane zmianami prędkości przepływu wody. W takich okolicznościach cząstki osadu wniesione do wody wodociągowej mogą trafić do jej odbiorców bez uprzedniego ich rozpuszczenia lub po rozpuszczeniu – jeżeli woda ma charakter agresywny. W obecności dwutlenku węgla, w wyniku kwałnej hydrolizy, mogą być rozpuszczane nie tylko węglany, ale również i uwodnione tlenki metali. Chlor wolny obecny w wodzie wodociągowej może powodować utlenianie siarczków metali do znacznie łatwiej rozpuszczalnych siarczanów (nie dotyczy to siarczanu wapnia) powracających do wody, a ostatecznie do jej konsumentów. Rodzaj uwolnionych do wody zanieczyszczeń zależy od składu chemicznego osadu, na który wpływa rodzaj korodowanego materiału oraz skład chemiczny wody, decydujący o mechanizmie powstawania, a następnie ewentualnego rozpuszczania osadów.

Skład chemiczny osadów

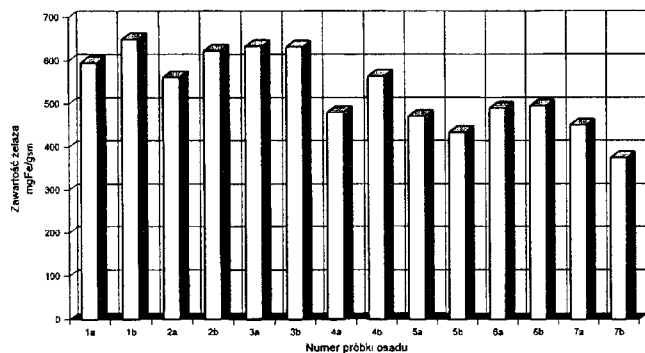
Przedmiotem badań były osady pochodzące z różnych odcinków wrocławskiej sieci wodociągowej. Wrocław zaopatrywany jest w wodę z dwóch źródeł, ujmujących wody infiltracyjne oraz powierzchniowe. Woda wodociągowa okresowo charakteryzuje się agresywnością kwasowęglową. Analizowana sieć jest rozległa, a rurociągi wykonane są z żeliwa i stali. Z uwagi na różny czas eksploatacji przewodów sieci określono skład chemiczny tzw. osadów starych (warstwa osadu przylegającego do ścian rurociągów) i świeżych (warstwa powierzchniowa). Oznaczenia zawartości kationów i anionów (poza węglanami) wykonano dla osadów po ich wysuszeniu i uśrednieniu, a następnie mineralizacji w mieszaninie kwasów. Zawartość węglanów oznaczono w próbach powietrznie suchych metodą termogravimetryczną. Zawartość substancji organicznych określano jako ubytek masy w temperaturze 550 °C.

Skład chemiczny badanych prób osadów był bardzo różny (tab.1). Osady stare charakteryzowały się większą wartością straty prażenia (11,87÷17,26% sm) niż osady świeże (9,88÷12,0% sm). O ilości substancji nieorganicznych w osadach decydowały związki żelaza, będące głównie produktami korozji żeliwa i stali, a w mniejszym stopniu trudno rozpuszczalnymi połączeniami żelaza wytrącanymi z wody wodociągowej. Zawartość żelaza zmieniała się w zakresie 374,4÷648,8 mgFe/gsm (rys.1), co w przeliczeniu na Fe_2O_3 wynosiło 53,2÷92,6% sm. Porównanie ilości żelaza w osadach świeżych i starych (pochodzących z tego

Tabela 1. Zakresy zawartości badanych składników osadów

Składnik	Procent suchej masy
Subst. org. (str. praż.)	9,88÷17,26
Subst. nieorg. (poz. po praż.)	82,74÷90,12
Żelazo (Fe_{og})	37,14÷64,88
Krzemiany (SiO_2)	1,67÷19,92
Siarczany (SO_4^{2-})	1,35÷6,80
Chlorki (Cl^-)	0÷0,03
Fosforany (P)	śl÷0,027
Azot ogólny (N)	0,036÷0,22
Węglany* (CO_3^{2-})	0÷4,0
Wapń (Ca^{2+})	1,1÷6,99
Mangan (Mn^{2+})	0,02÷6,79
Glin (Al^{3+})	0,03÷0,945
Magnez (Mg^{2+})	śl÷0,071
Cynk (Zn^{2+})	0,008÷0,36
Nikiel (Ni^{2+})	0,002÷0,061
Miedź (Cu^{2+})	0,005÷0,021
Ołów (Pb^{2+})	0,0026÷0,02
Kobalt (Co^{2+})	0,0008÷0,011
Chrom ogólny (Cr_{og})	0÷0,004
Kadm (Cd^{2+})	0÷0,0009
Rtęć (Hg^{2+})	0,00001÷0,0009

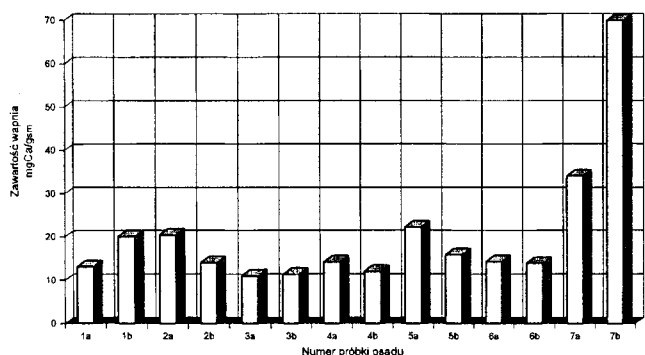
* w % masy osadu powietrznie suchego



Rys. 1. Zawartość żelaza w osadach z różnych punktów sieci wodociągowej (a – osad świeży, b – osad stary)

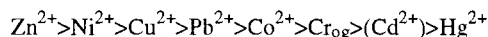
samemu rurociągu) wykazało, iż w większości prób nieznacznie więcej żelaza zawierały osady stare.

Kolejnym kationem obecnym we wszystkich osadach był wapń, którego zawartość zmieniała się w zakresie 11,0÷69,9 mgCa/gsm (w większości prób do 1,5% sm) oraz nie zależała od rodzaju osadu (rys.2). Zawartości glinu, manganu i magnezu (metali obecnych we wszystkich próbach, lecz w ilościach mniejszych niż żelazo i wapń) zależały od wieku osadu i były większe w osadach świeżych niż starych. Może to sugerować, że stężenia tych metali w wodzie wodociągowej w ostatnich latach były większe, niż we wcześniejszym okresie. Maksymalne zawartości tych metali (w % sm) w osadach wynosiły: mangan – 6,79, glin – 0,945 i magnez – 0,071 (rys.3÷5).



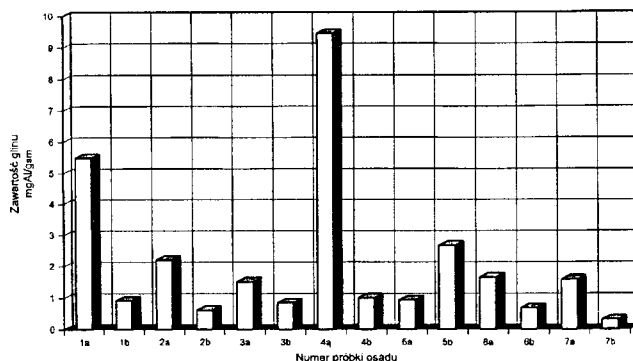
Rys. 2. Zawartość wapnia w osadach z różnych punktów sieci wodociągowej (a – osad świeży, b – osad stary)

Różna była również zawartość metali ciężkich, które nie występowały w osadach lub były obecne w ilościach śladowych (tab.1). Biorąc pod uwagę te śladowe zawartości, które mogą być obarczone błędem oznaczenia, ilości badanych metali zmniejszały się zgodnie z następującym szeregiem:

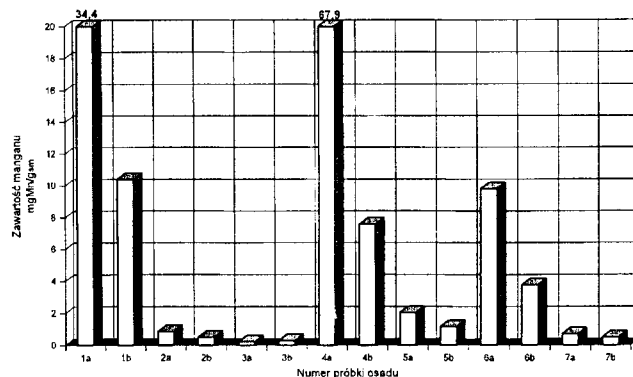


Zapis kadmu w nawiasie wynika stąd, iż w większości prób był on nieobecny, a w pozostałych występował w ilości większej niż rтс. Porównanie zawartości tych metali w osadach świeżych i starych wskazuje, iż poza miedzią, kadmem i chromem ogólnym ilości pozostałych metali były większe w osadach świeżych, co dla cynku (obecnego w największych ilościach) przedstawia rysunek 6.

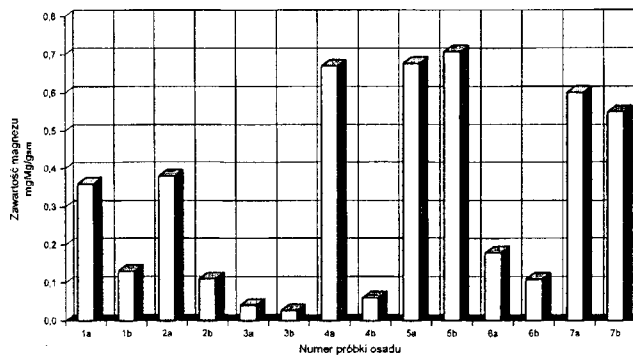
Wśród analizowanych anionów dominowały krzemiany (maks. 19,92% sm), dla których nie stwierdzono żadnej prawidłowości pomiędzy ich ilością a wiekiem osadu. We wszystkich próbach obecne były również siarczany, których zawartość była znacznie



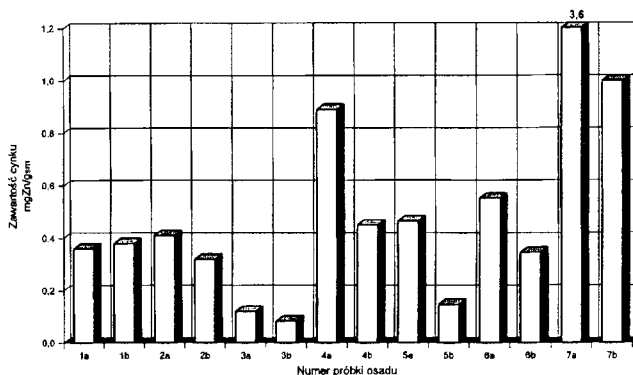
Rys. 3. Zawartość glinu w osadach z różnych punktów sieci wodociągowej (a – osad świeży, b – osad stary)



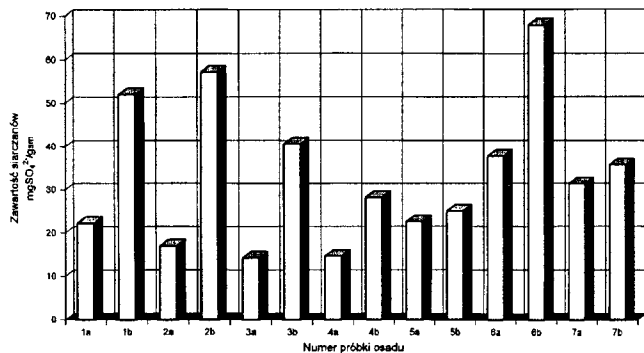
Rys. 4. Zawartość manganu w osadach z różnych punktów sieci wodociągowej (a – osad świeży, b – osad stary)



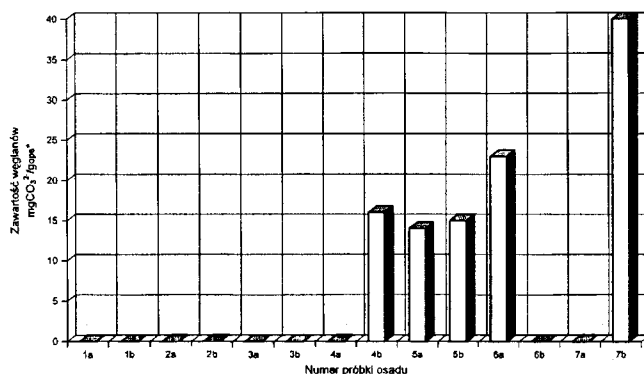
Rys. 5. Zawartość magnezu w osadach z różnych punktów sieci wodociągowej (a – osad świeży, b – osad stary)



Rys. 6. Zawartość cynku w osadach z różnych punktów sieci wodociągowej (a – osad świeży, b – osad stary)



Rys. 7. Zawartość siarczanów w osadach z różnych punktów sieci wodociągowej (a – osad świeży, b – osad stary)



Rys. 8. Zawartość węglanów w osadach z różnych punktów sieci wodociągowej (a – osad świeży, b – osad stary, ops* – osad powietrznie suchy)

większa w osadach starych niż świeżych (rys.7). Należy zaznaczyć, iż z uwagi na mineralizację osadów w środowisku kwasów utleniających, oznaczone stężenia siarczanów obrazują również zawartość związków siarki na niższych stopniach utleniania, głównie siarczków metali, których rozpuszczalność jest znacznie mniejsza niż odpowiadających im siarczanów. Obecność siarczków w osadach starych jest możliwa z uwagi na warunki beztlenowe panujące w najbliższym otoczeniu korodowanego metalu oraz prawdopodobny transport siarczków żelaza z niszczonego materiału do przylegającej warstwy osadów.

Obecność węglanów stwierdzono jedynie w kilku próbkach osadów, a ich maksymalna zawartość wynosiła 4% masy osadu powietrznie suchego (rys.8). Analiza zawartości anionu CO_3^{2-} i kationów w osadach oraz iloczynów rozpuszczalności węglanów tych metali wykazała, iż anion węglanowy w osadach mógł być związany głównie z żelazem, wapniem i manganem, a w znacznie mniejszych ilościach z jonami cynku, ołowiu i miedzi. Możliwe jest występowanie jedynie śladowych ilości HgCO_3 i CdCO_3 . Zarówno chlorki jak i fosforany obecne były w osadach w ilościach śladowych. Najbardziej prawdopodobnymi związkami fosforu są fosforany żelaza i glinu.

Wnioski

♦ Skład chemiczny osadów wodociągowych zależał od ich rodzaju, przy czym strata prażenia, określająca zawartość substancji organicznych oraz wody związanej z tlenkami metali, była większa dla tzw. osadów starych.

♦ O ilości substancji nieorganicznych w osadach decydowały przede wszystkim dominujące ilościowo związki żelaza, co świadczy iż powodem powstania tych osadów była korozja rurociągów. Potwierdza to również brak lub bardzo mała zawartość węglanów w tych osadach. Jednocześnie wśród anionów dominowały krzemiany. Metale ciężkie, poza cynkiem, obecne były w osadach w ilościach śladowych.

♦ Porównanie zawartości anionów i kationów w osadach świeżych i starych wykazało, że zawartość związków żelaza i siarki była większa w osadach starych, natomiast stężenia manganu, glinu, magnezu, cynku, kobaltu i niklu były większe w osadach świeżych. Dla pozostałych wskaźników nie stwierdzono jednoznacznej prawidłowości pomiędzy ich ilością a wiekiem osadu.

♦ Zawartości kationów i anionów w osadach oraz analiza wartości iloczynów rozpuszczalności związków metali pozwalają sądzić, że metale w osadach wodociągowych występowały głównie w postaci uwodnionych tlenków, siarczków i krzemianów. Znacznie mniejsze ilości metali związane były z węglanami, siarczanami i fosforanami.

Chemical Composition of Water Pipe Encrustation

Investigated were samples of the encrustation which had deposited with service time in the water-pipe network of Wrocław. The main component of both fresh and old encrustations was found to be iron compounds, the products of the corrosion process. This finding was additionally corroborated by the lack, or by the very low content, of carbonates and calcium. Of the anions present, silicates dominated in terms of quantity. Present were also heavy

metals which occurred in trace amounts. Analysis of cation and anion content in fresh and old encrustation samples showed that iron and sulphur compounds were dominant in old deposits, whereas Mn, Al, Mg, Zn, Co and Ni dominated in fresh encrustation. From the analysis of the solubility product values it may be inferred that the investigated metals occurred predominantly in the form of hydrated oxides, sulphates and silicates.