

## **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  $\text{CO}_2^a$ . 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 ( $\text{CO}_2^o$ ) występuje w wodzie jako związany ( $\text{CO}_2^z$ ) w postaci węglanów i wodorowęglanów oraz jako wolny ( $\text{CO}_2^w$ ). Wolny dwutlenek węgla dzieli się na przynależny ( $\text{CO}_2^p$ ) oraz agresywny  $\text{CO}_2^a$ . Przynależny dwutlenek węgla utrzymuje w równowadze wodorowęglany, natomiast jego nadmiar w stosunku do stanu równowagi węglanowo-wapniowej to  $\text{CO}_2^a$ , który wywołuje obniżanie pH i nadaje wodzie cechy korozyjne [Gomółka i Gomółka 1992]. Objawem wysokiego stężenia  $\text{CO}_2^a$  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,  
 $\text{HCO}_3^-$  – zasadowość wody [ $\text{mval}\cdot\text{dm}^{-3}$ ],  
 $\text{CO}_2^w$  – 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  $\text{CO}_2^a$  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  $\text{CaCO}_3$ , 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:  $\text{pH}_0$  – zmierzone pH wody,  
 $\text{pH}_S$  – pH wody w stanie nasycenia  $\text{CaCO}_3$ .

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 [ $\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$ ],

$\text{HCO}_3^-$  – 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  $\text{CO}_2^a$  i  $\text{CO}_2^z$  [ $\text{mg CO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ ].

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  $\text{CO}_2$  występuje w wodach podziemnych jako forma niestabilna, a zarazem agresywna. Taki dwutlenek węgla, wchodząc w reakcję z naturalnym składnikiem betonu, jakim jest  $\text{CaCO}_3$ , 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 Świdorska-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

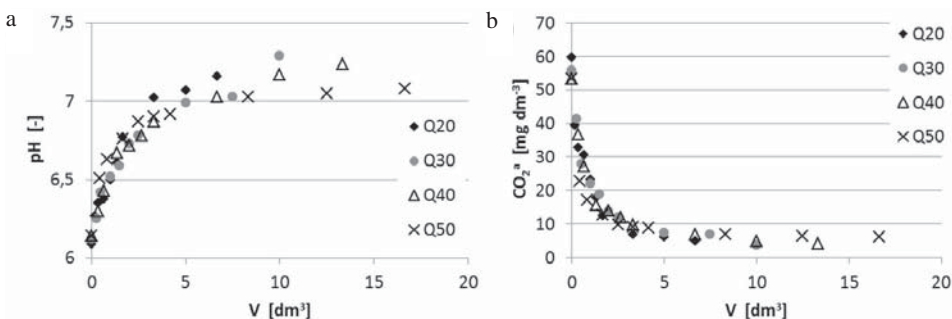
W badaniach wykorzystano wodę pochodzącą ze studni głębinowych zlokalizowanych na terenie stacji wodociągowej w Seroczynie w gminie Wodynie. Szczegółowy opis stacji wodociągowej i charakterystykę jakości wody podziemnej przedstawiono w pracach Reczek i innych [2014, 2015]. Była to woda o specyficznych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

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 rozprzewadzał 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 (CO<sub>2</sub><sup>g</sup>) 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  $\text{CO}_2^a$ , 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  $\text{CO}_2^a$  (około  $60 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Zróżnicowanie krzywych wzrostu pH i spadku  $\text{CO}_2^a$  wynika z faktu, iż pH jest funkcją logarymiczną w odróżnieniu od zawartości  $\text{CO}_2^a$ . Wpływa to również na zróżnicowanie zmienności obu parametrów w funkcji wysokości warstwy wody poddawanej napowietrzaniu. W większości serii badawczych już po przetłoczeniu około  $5 \text{ dm}^3$  (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  $\text{CO}_2^a$ , pozostając na poziomie  $5\text{--}10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

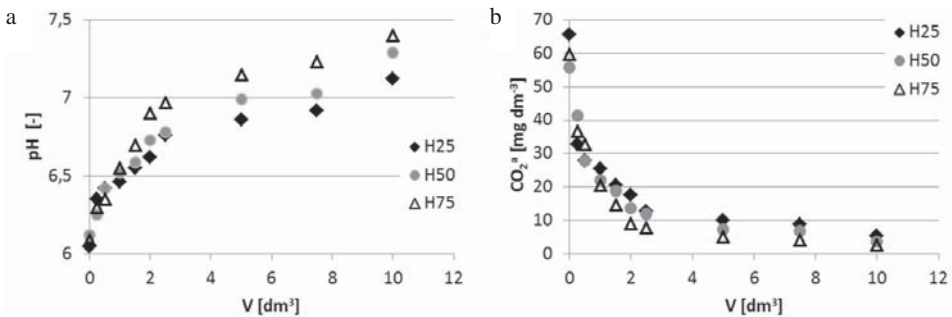


Rys. 1. Zmiany pH (a) oraz stężenia agresywnego  $\text{CO}_2^a$  (b) w wodzie podziemnej w funkcji objętości powietrza ( $V$ ) dla zmiennego natężenia przepływu powietrza ( $Q$ )

Fig. 1. Changes of pH (a) and concentration of aggressive  $\text{CO}_2^a$  (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  $\text{CO}_2^a$ . 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





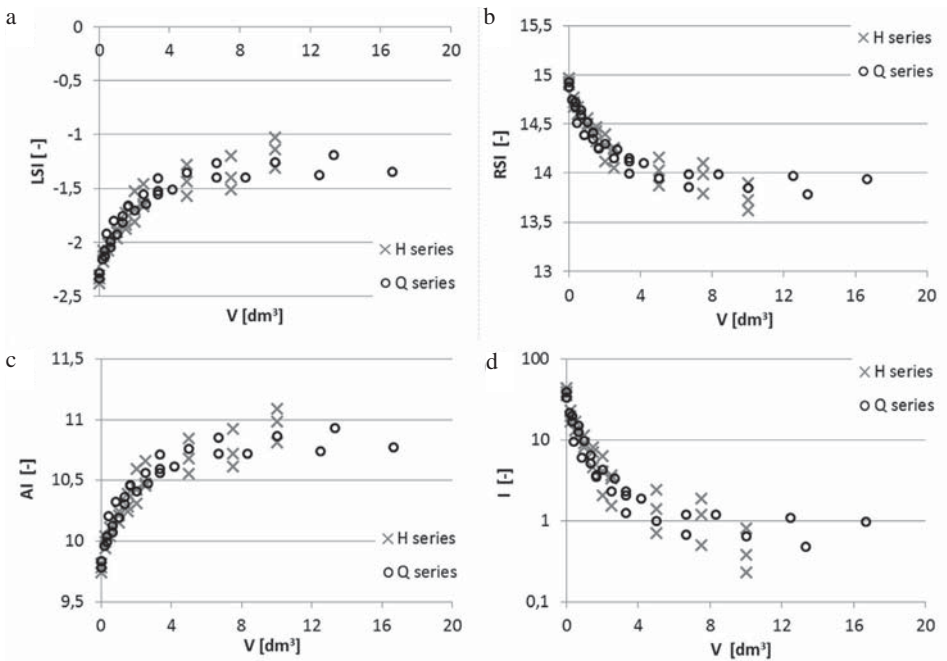
Rys. 2. Zmiany pH (a) oraz stężenia agresywnego  $\text{CO}_2^a$  (b) w wodzie podziemnej w funkcji objętości powietrza ( $V$ ) dla zmiennej wysokości warstwy napowietrzanej wody ( $H$ )

Fig. 2. Changes of pH (a) and concentration of aggressive  $\text{CO}_2^a$  (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  $\text{CO}_2^a$ . 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  $\text{CO}_2^a$ , 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  $\text{CO}_2^a$  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  $\text{CO}_2^a$  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 –  $0,7 \text{ mval}\cdot\text{dm}^{-3}$ , niskie pH – 6,0 oraz wysoką kwasowość –  $2,2 \text{ mval}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 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,  $\text{CO}_2^a$ , 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  $\text{CO}_2^a$ . 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.