

# **EKSPERTYZA**

**Dotycząca analizy przyczyn korozji wżerowej  
występującej w instalacji POSIR w warunkach  
przeciętnej eksploatacji**

## **WYKONAWCY**

dr hab. inż. Izabela Kruszelnicka, prof. PP

dr inż. Dobrochna Ginter-Kramarczyk

dr hab. Michał Michałkiewicz, prof. PP

Poznań 13.04.2021r

---

## 1. WPROWADZENIE

Przeprowadzono analizę prawdopodobnych przyczyn korozji wżerowej występującej w instalacji w warunkach przeciętnej eksploatacji poprzez:

- oznaczenie CO<sub>2</sub> agresywnego
- oznaczenie azotanów, siarczanów i amoniaku
- obliczenie wartości tzw. indeksów stabilności (indeksu Langeliera, Ryznara oraz indeksu Larsona - Skold'a) w celu określenia skłonności wody do korozji części metalowych i powstawania osadów
- określenie narażenia biotycznego, powodowanego działaniem mikroorganizmów; w tym celu oznaczono:
  1. Ogólną liczbę bakterii w 1 ml hodowanych w 36°C (mezofilne);
  2. Ogólną liczbę bakterii w 1 ml hodowanych w 22°C (psychrofilne);
  3. Ogólną liczbę bakterii grupy coli w 100 ml wody;
  4. Ogólną liczbę *Escherichia coli* w 100 ml wody.

## 2. STUDIUM LITERATUROWE

Najważniejsze czynniki mające wpływ na korozyjność wody to zawartość tlenu rozpuszczonego, siarczanów i chlorków, obecność chloru, odczyn (pH), twardość wody, zawartość dwutlenku węgla, temperatura i obecność mikroorganizmów (wpływających na zmianę odczynu i obecność np. H<sub>2</sub>S). Ocena agresywnego i korozyjnego oddziaływania wód dokonywana jest najczęściej w oparciu o określanie skłonności wody do wytrącania lub rozpuszczania węglanu wapnia. Podstawowa reakcja (1) w oparciu, o którą pod tym kątem, dokonywana jest ocena właściwości wody to równowagowa reakcja wytrącania lub rozpuszczania węglanu wapnia:



W wodzie wymagana jest pewna ilość dwutlenku węgla zapewniająca równowagę pomiędzy rozpuszczonymi wodorowęglanami, a nierozpuszczonym węglanem wapnia. Zwiększenie zawartości CO<sub>2</sub> w wodzie spowoduje przesunięcie reakcji w prawą stronę (w kierunku rozpuszczania CaCO<sub>3</sub>), a zmniejszenie zawartości CO<sub>2</sub> spowoduje wydzielanie osadu CaCO<sub>3</sub>. Wydzielający się osad powoduje powstanie warstwy chroniącej powierzchnie przed korozją. W takim przypadku mówimy o właściwościach inkrustacyjnych wody. Odkładające się osady mogą jednak ograniczać przepływ wody w rurach (zmiana ciśnienia i

strumienia wody) lub pogarszać warunki wymiany ciepła. Woda o skłonności do rozpuszczania osadu węglanu wapnia to woda o charakterze agresywnym mogąca powodować korodowanie konstrukcji metalowych. W wąskim przedziale pomiędzy charakterem agresywnym, a inkrustacyjnym znajduje się woda stabilna, która nie wykazuje skłonności ani do rozpuszczania ani do wytrącania węglanu wapnia.

Zgodnie z przedstawioną wcześniej reakcją, minimalna ilość informacji musi obejmować zawartość wodorowęglanów oraz zawartość dwutlenku węgla w wodzie. Ponieważ zawartość wodorowęglanów i zawartość dwutlenku węgla w wodzie określa odczyn, pH wody, teoretycznie znajomość odczynu i zawartości wodorowęglanów pozwala na wstępne oszacowanie charakteru wody. Najprostsze metody opierają się o określenie kilku podstawowych parametrów wody, które pozwalają sklasyfikować wodę jako wodę o charakterze agresywnym, inkrustacyjnym lub stabilnym. Wstępnego zaklasyfikowania wody do wód korozyjnych lub niekorozyjnych można dokonać na podstawie znajomości dwóch spośród trzech parametrów wody: zawartości wolnego dwutlenku węgla (kwasowości ogólnej wody), odczynu, pH, twardości węglanowej wody (parametr ten dla większości wód może zostać zastąpiony zasadowością ogólną wody). Można w tym celu skorzystać np. z wykresu Tillmana.

Do prostych metod można również zaliczyć wnioskowanie oparte o określenie twardości wody i zawartości rozpuszczonego dwutlenku węgla w wodzie (wolnego CO<sub>2</sub>, kwasowości wody). Twardość wody oznacza zawartość w wodzie wielowartościowych kationów metali, z dominującą ilością kationów wapnia (Ca<sup>2+</sup>) i magnezu (Mg<sup>2+</sup>), które występują w większości wód w połączeniu z anionami wodorowęglanowymi. Dodatkowo na twardość wpływają kationy żelaza (Fe<sup>2+</sup>) i manganu (Mn<sup>2+</sup>). Przedstawiając opisowo wodę jako:

**Tabela 1.** Skala twardości wody

do 100 mg CaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup>	2 mval/dm <sup>3</sup>	5,6°n	Woda bardzo miękka
od 100 mg do 200 mg CaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup>	2-4 mval/dm <sup>3</sup>	5,6°n-11,2°n	Woda miękka
od 200 mg do 350 mg CaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup>	4-7 mval/dm <sup>3</sup>	11,2°n-19,6°n	Woda średnio twarda
od 350 mg do 550 mg CaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup>	7-11 mval/dm <sup>3</sup>	19,6°n-30,8°n	Woda twarda
powyżej 550 mg CaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup>	>11 mval/dm <sup>3</sup>	>30,8°n	Woda bardzo twarda

Według zawartości wolnego dwutlenku węgla (kwasowość wody), wodę może my klasyfikować jako

- nie agresywną - zawartość CO<sub>2</sub> wolnego poniżej 5 mg/l
- mało agresywną - zawartość CO<sub>2</sub> wolnego 5 - 10 mg/l
- średnio agresywną - zawartość CO<sub>2</sub> wolnego 10 - 20 mg/l
- bardzo agresywną - zawartość CO<sub>2</sub> wolnego ponad 20 mg/l

Natomiast pod względem pod względem korozji lub powstawania osadów można szacować, że jeżeli:

- woda jest bardzo miękka i agresywna to głównym problemem będzie korozja
- woda jest bardzo twarda i nie agresywna to mogą wystąpić problemy z osadami („kamień kotłowy“)
- woda jest średnio twarda i równocześnie średnio agresywna to mogą, z mniejszą intensywnością, występować oba problemy razem.

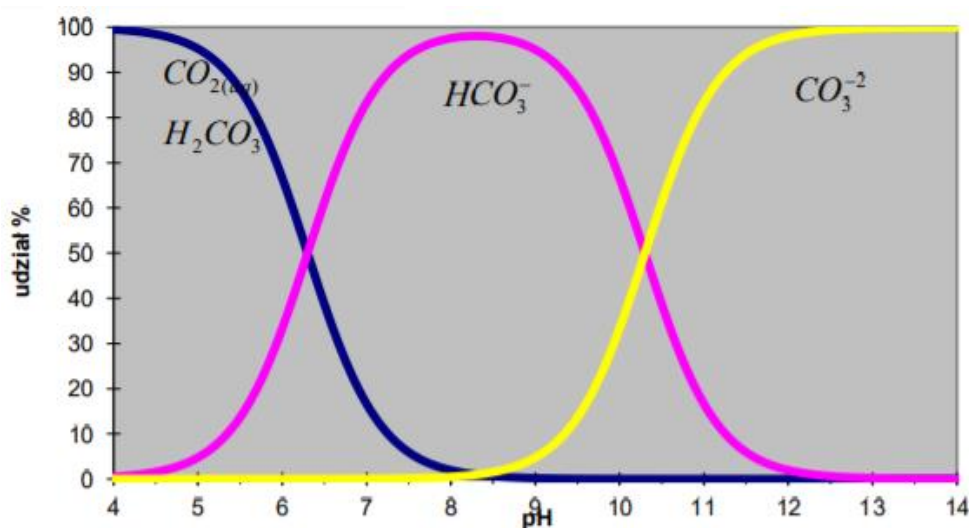
Znane od dawna negatywne zjawiska związane z twardością wody i jej właściwościami korozyjnymi sprawiły, że stosowane są bardzo różne jednostki określające twardość, kwasowość i zasadowość wody. Podane wyżej jednostki twardości °n oznaczają stopnie niemieckie (poza nimi stosowane są także stopnie francuskie °f, angielskie °e i amerykańskie gpg). W tabeli 2 podano definicję tych jednostek twardości i sposób ich przeliczania.

**Tabela 2.** Jednostki twardości wody i sposoby ich przeliczania

Stopień twardości	mval/dm <sup>3</sup>	Stopień twardości			
		niemiecki	francuski	angielski	amerykański
		10 mg CaO/dm <sup>3</sup>	10 mg CaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup>	100 mg CaCO <sub>3</sub> /galon	100 mg CaCO <sub>3</sub> /galon
mval/dm <sup>3</sup>	1	2,8	5	3,5	3,23
niemiecki	0,357	1	1,79	1,25	1.04
francuski	0,2	0,56	1	0,7	0,58
angielski	0,286	0,8	1,43	1	0,83
amerykański	0,343	0,96	1,71	1,20	1

Dokładniej skłonność wody do korozji powierzchni metalowych lub do wydzielania osadów można oszacować stosując pojęcie odczynu równowagi wapniowej. Pojęcie to zostało wprowadzone przez Langelier'a i zdefiniowane jako odczyn wody będącej w równowadze z wydzielonym osadem węglanu wapnia (pH<sub>s</sub>). Porównanie aktualnego odczynu wody z tym jaki woda miałaby po osiągnięciu stanu równowagi pozwala określić charakter wody. Reakcja rozpuszczania/wydzielania CaCO<sub>3</sub> jest reakcją równowagową i będzie dążyła do osiągnięcia stanu równowagi przez wydzielanie lub rozpuszczanie węglanu wapnia co będzie powodowało zmiany zawartości wodorowęglanów i dwutlenku węgla. Zmiany zawartości wodorowęglanów (zasadowość wody) i dwutlenku węgla (kwasowość wody) będą wywoływać zmiany odczynu wody.

Na rysunku 1 przedstawiono diagram obrazujący zależność występowania w wodzie CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> i CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> w zależności od pH.



**Rysunek 1.** Diagram występowania w wodzie CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> i CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> w zależności od pH

Występowanie różnych form dwutlenku węgla w zależności od pH przedstawiono w tabeli 3.

**Tabela 3.** Występowanie różnych form dwutlenku węgla w zależności od pH wody

Postać dwutlenku węgla	pH								
	4	5	6	7	8	8,3	9	10	11
<b>Wolny</b>	99,5	95,4	67,7	17,3	2,0	1,0	0,2	-	-
<b>Wodorowęglanowy</b>	0,5	4,6	32,3	82,7	97,4	97,8	94,1	62,5	14,3
<b>Węglanowy</b>	-	-	-	-	0,6	1,2	5,7	37,5	85,7

Praktycznie można przyjąć, że przy  $\text{pH} < 4$  dwutlenek węgla w wodzie występuje całkowicie w postaci gazowej, a przy wzroście  $\text{pH} > 8,3$  zanika wolny  $\text{CO}_2$  i pojawia się  $\text{CO}_2$  związany w postaci wodorowęglanowej i węglanowej

Jeżeli osiągnięcie równowagi wymusza przebieg reakcji ze strony lewej na prawą (czyli rozpuszczanie  $\text{CaCO}_3$ ) to, w wyniku przebiegu reakcji, zmniejsza się zawartość  $\text{CO}_2$  a rośnie zawartość  $\text{HCO}_3^-$ . Jak wynika z diagramu towarzyszy temu wzrost odczynu od wartości aktualnej do odczynu równowagi. Wnioskować z tego należy że jeżeli aktualny odczyn (pH) jest mniejszy od  $\text{pH}_s$  to woda dążąc do osiągnięcia równowagi będzie rozpuszczała  $\text{CaCO}_3$  czyli będzie wykazywała charakter agresywny. Jeżeli natomiast osiągnięcie równowagi wymusza przebieg reakcji ze strony prawej na lewą (czyli wytrącanie  $\text{CaCO}_3$ ) to, w wyniku przebiegu reakcji, zmniejsza się zawartość  $\text{HCO}_3^-$ , a rośnie zawartość  $\text{CO}_2$ . Jak wynika z diagramu towarzyszy temu spadek odczynu od wartości aktualnej do odczynu równowagi. Wnioskować z tego należy, że jeżeli aktualny odczyn (pH) jest większy od  $\text{pH}_s$  to woda dążąc do osiągnięcia równowagi będzie wydzielala  $\text{CaCO}_3$  czyli będzie wykazywała charakter inkrustacyjny. W najprostszym przypadku wartość  $\text{pH}_s$  można wyliczyć w oparciu o znaną zasadowość wody (czyli zawartość związanego w formie wodorowęglanów dwutlenku węgla):

$$\text{pH}_s = 11,39 - 2 \log Z_{\text{og}} \quad (2)$$

gdzie  $Z_{\text{og}}$  jest zasadowością ogólną wody (związany dwutlenek węgla) wyrażoną w  $\text{mg CO}_2/\text{dm}^3$  (przelicznik zasadowości ogólnej z  $\text{mval}/\text{dm}^3$  na  $\text{mg CO}_2/\text{dm}^3$ : 1 mval zasadowości ogólnej to 22  $\text{mg CO}_2$ ).

W bardziej zaawansowanych metodach wartość  $\text{pH}_s$  obliczana jest z uwzględnieniem zawartości substancji rozpuszczonych w wodzie (mierzonej jako przewodnictwo wody lub sucha pozostałość), temperatury wody, zawartości wapnia i zasadowości wody. Porównanie

wartości  $pH_s$  z wartością zmierzonego odczynu wody pozwala przewidywać skłonność wody do wytrącania lub rozpuszczania węglanu wapnia:

$pH < pH_s$  – woda o charakterze korozyjnym

$pH > pH_s$  – woda o charakterze inkrustacyjnym

$pH \cong pH_s$  – woda stabilna

Inną metodą jest obliczenie wartości  $pH_s$  z uwzględnieniem zawartości substancji rozpuszczonych w wodzie mierzonej jako przewodnictwo lub sucha pozostałość.  $pH$  nasycenia wyraża się wówczas wzorem:

$$pH_s = (9,3 + A + B) - (C + D) \quad (3)$$

gdzie A – współczynnik zależny od zawartości substancji rozpuszczonych w wodzie (TDS – *total dissolved solids* – sucha pozostałość w  $mg/dm^3$ ) (równanie 4). Jeśli zawartość substancji rozpuszczonych w wodzie nie jest znana można posłużyć się zmierzoną wartością przewodnictwa wody (po jej przeliczeniu na suchą pozostałość), która określa zawartość soli rozpuszczonych w wodzie (równanie 5).

$$A = (\text{Log}_{10} [\text{TDS}] - 1) / 10 \quad (4)$$

$$\text{TDS [mg/l]} = \text{przewodnictwo wody [\mu S/cm]} \cdot 0,63 \quad (5)$$

B – współczynnik zależny od temperatury wody

$$B = -13.12 \times \text{Log}_{10} (t^{\circ}\text{C} + 273) + 34.55 \quad (6)$$

C – współczynnik zależny od zawartości wapnia w wodzie wyrażonej w  $mg \text{ CaCO}_3/dm^3$

$$C = \text{Log}_{10} [\text{Ca}^{2+} \text{ jako } \text{CaCO}_3] - 0.4 \quad (7)$$

D – współczynnik zależny od zasadowości ogólnej wody wyrażonej w  $mg \text{ CaCO}_3/dm^3$

$$D = \text{Log}_{10} [\text{zasadowość w przeliczeniu } \text{CaCO}_3] \quad (8)$$

Obliczenie wartości  $pH_s$  i znajomość zmierzonego odczynu wody pozwala na obliczenie wartości indeksu nasycenia Langelier'a (LSI):

$$LSI = pH - pH_s \quad (9)$$

Jego wartość pozwala ocenić charakter wody:

$$LSI = +2 \div 0 \text{ woda wydziela osad, w praktyce nie korozyjna}$$

***LSI = + 0,5 lekkie osady i nie korozyjna***

***LSI = 0,0 woda stabilna, ale możliwa korozja***

***LSI = -0,5 woda lekko korozyjna, nie wytrącającą osadów***

***LSI = -2,0 woda wysoce korozyjna***

Znajomość wartości pH i pH<sub>s</sub> pozwala także na obliczenie indeksu stabilności Ryznar'a (RSI):

$$\mathbf{RSI = 2pH_s - pH} \quad (10)$$

Na podstawie jego wartości określa się zdolność wody do tworzenia osadów lub korozji:

***RSI < 4,0 osadów nie można tolerować***

***RSI = 4,0 ÷ 5,0 silne tworzenie osadów (silna tendencja do wytrącania osadu węglanu wapniowego CaCO<sub>3</sub>)***

***RSI = 5,0 ÷ 6,0 lekkie tworzenie osadów (słaba tendencja do wytrącania osadu węglanu wapniowego CaCO<sub>3</sub>)***

***RSI = 6,0 ÷ 7,0 łagodne tworzenie osadów lub łagodna korozja (woda nie tworzy osadów CaCO<sub>3</sub>)***

***RSI = 7,0 ÷ 7,5 znacząca korozja (woda o wyraźniej agresywności)***

***RSI = 7,5 ÷ 9,0 silna korozja (woda o znacznej agresywności)***

***RSI > 9,0 korozji nie można tolerować.***

Wartość indeksu Larson-Skold'a uwzględnia wpływ chlorków i siarczanów na właściwości korozyjne wody. Jego wartość obliczana jest w oparciu o zawartość w wodzie chlorków, siarczanów i wodorowęglanów:

$$\text{Larson-Skold index} = \frac{[\text{Cl}^-] + [\text{SO}_4^{-2}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (11)$$

gdzie wartości w nawiasach to właśnie stężenia chlorków, siarczanów i wodorowęglanów wyrażone w mval/dm<sup>3</sup>.

***Stosunek ten określa udział poszczególnych jonów wg skali:***

- ***<0,8 chlorki i siarczany nie uczestniczą w tworzeniu naturalnych warstw chroniących powierzchnię stali (nie powodują korozji),***
- ***0,8÷1,2 chlorki i siarczany mogą brać udział w tworzeniu warstw na powierzchniach stalowych, czyli mogą zwiększać szybkość korozji,***
- ***>1,2 znaczna szybkość korozji miejscowej;***



Metodą pozwalającą na ocenę korozyjności wody jest także ocena wskaźnika intensywności agresywności kwasowo-węglanowej wody (I):

$$I = \frac{(\text{CO}_{2\text{agr}})^2}{\text{CO}_{2\text{zw}} + \text{CO}_{2\text{agr}}} \quad (12)$$

gdzie:

$\text{CO}_{2\text{agr}}$ - ilość agresywnego dwutlenku węgla,

$\text{CO}_{2\text{zw}}$ - ilość związanego dwutlenku węgla,

W ocenie tej uwzględnia się zarówno ilość agresywnego dwutlenku węgla jaki i ilość związanego dwutlenku węgla- czyli twardość węglanową wody. Woda ma charakter zdecydowanie agresywny jeżeli  $I > 1,0$ . Wartość tę można wyznaczyć również za pomocą nomogramów.

### 3. WYNIKI BADAŃ I OBLICZENIA

W wyniku przeprowadzonych oględzin (rysunek 2) stwierdzono, że stan techniczny instalacji wodociągowej ocenia się na awaryjny i wymagający naprawy lub wymiany.



**Rysunek. 2.** Zdjęcia z wizji lokalnej instalacji

Korozyjne działanie wody wodociągowej określono na podstawie wyników badań parametrów jakości wody, dostarczonych przez zleceniodawcę. Wytyczne (normatywy techniczne) dotyczące możliwości występowania korozji w instalacjach rozpraszających i

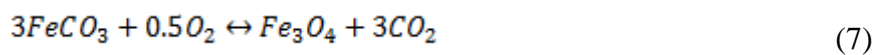
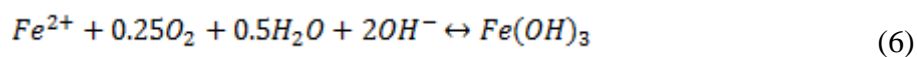
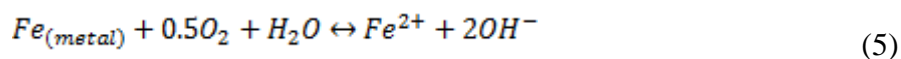
magazynujących wodę podają wartości graniczne określające zagrożenie korozją. Zgodnie z nimi woda zasilająca instalacje powinna spełniać warunki takie jak: **pH >7,5; zasadowość ogólna > 1,5 mmol/dm<sup>3</sup>.**

Na podstawie analizy zawartości CO<sub>2</sub> agresywnego, stwierdzono, że w badanych próbach wody, **CO<sub>2</sub> nie występuje, czyli woda nie powinna wykazywać właściwości korozyjnych.**

Pomiary innych wybranych parametrów fizykochemicznych wody, które przeprowadzono w celu określenia jakie tendencje dominują w układzie – czy układ jest narażony na korozję, czy też na zarastanie osadami zamieszczono w tabeli 4 oraz tabeli 5.

W badanej wodzie oznaczono: zawartość tlenu rozpuszczonego, zawartość związków mineralnych, chlorki i siarczany, odczyn, pH, zawartość dwutlenku węgla, temperaturę, obecność utleniaczy dezynfekcyjnych, obecność mikroorganizmów.

Tlen to podstawowy czynnik wywołujący korozję. Istnieje wprost proporcjonalna zależność pomiędzy szybkością korozji, a zawartością tlenu rozpuszczonego w wodzie [6,1]. Mechanizm tego procesu przedstawiono zależnościami:



Odczyn wody to kolejny istotny parametr wody, charakteryzujący korozyjność wody. Zmniejszanie odczynu wody powoduje powstawanie akceptorów elektronów powodując tym samym wzrost korozyjnych właściwości wody. Przy wyższych wartościach pH obserwowany jest spadek korozyjności wody.

Przewodność to parametr często pomijany przy ocenie korozyjności wody wodociągowej. Wraz ze wzrostem rozpuszczonych soli mineralnych zwiększa się intensywność korozji poprzez zwiększanie przewodnictwa właściwego. Szybkość korozji jest mała, gdy wartość przewodnictwa właściwego nie przekracza 500 μS/cm.

**Tabela 4.** Wyniki badań podstawowych parametrów jakości wody

PARAMETRY WODY	Norma	TRYBUNA 1 /WW/	TRYBUNA 1 /TOALETA/poziom 19	TRYBUNA 2 /poziom 5	TRYBUNA 3 /poziom 6	STADION / Rehasport	STUDZIENKA WODOMIERZOWA
Chlor związany (chloraminy) [mg/l]	0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Chlor wolny [mg/l]	0,3	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Jon amonowy [mg/l]	0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Chlorki [mg/l]	250	46	45	48	47	47	46
Siarczany [mg/l]	250	110	160	110	110	110	110
Azotany [mg/l]	50	21	1,1	16	16	16	16
Substancje rozpuszczone całkowite [mg/l]	b.d	505	559	494	461	479	481
Zasadowość ogólna [mmol/l]	b.d	4	4,9	4,7	4,3	4,1	4
Twardość ogólna (stężenie sumaryczne Ca i Mg) [mg CaCO <sub>3</sub> /l]	60 do 500	300	370	320	310	300	300
CO <sub>2</sub> - agresywny [mg/l]	b.d	0	0	0	0	0	0
Tlen rozpuszczony [mg/l]	b.d	5,4	3,1	5,2	5,3	4,3	6,6
Temperatura pomiaru [°C]	-	19,4	19,5	19,5	19,9	20,5	20,9
Przewodność elektryczna właściwa w 25°C [µS/cm]	b.d	725	825	739	732	726	728
pH	6,5-9,5	7,4	7,6	7,7	7,6	7,5	7,4
Ogólna liczba mikroorganizmów w temp. 22°C po 72 h [jtk/1ml]	Bez nieprawidłowych zmian	27	12	195	245	22	19
Ogólna liczba mikroorganizmów w temp. 36±2°C po 48 h [jtk/1ml]	50**	>300	250	15	72	1	1
<i>Escherichia coli</i> [jtk/100ml]	0	0	0	0	0	0	0
Bakterie grupy coli [jtk/100ml]	0	0	0	0	0	0	0

\* Dz.U. 2016 poz. 1757

\*WW - węzeł wodomierza

\*\* Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 29. 03. 2007 roku Dz.U. Nr 61, poz. 417. – obecnie nieobowiązujące

**Tabela 5.** Wyniki badań parametrów wody wyrażone w odpowiednich jednostkach koniecznych do przeliczeń

PARAMETRY WODY	Norma	TRYBUNA 1 /WW/	TRYBUNA 1 /TOALETA/poziom 19	TRYBUNA 2 /poziom 5	TRYBUNA 3 /poziom 6	STADION / Rehasport	STUDZIENKA WODOMIERZOWA
Chlor związany (chloraminy) [mg/l]	0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Chlor wolny [mg/l]	0,3	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Jon amonowy [mg/l]	0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Chlorki [mg/l]	250	46,0	45,0	48,0	47,0	47,0	46,0
Chlorki Cl-[mval/l]	b.d	1,30	1,27	1,35	1,33	1,33	1,30
Siarczany [mg/l]	250	110,0	160,0	110,0	110,0	110,0	110,0
Siarczany SO42- [mval/l]	b.d	2,29	3,33	2,29	2,29	2,29	2,29
Azotany [mg/l]	50	21,0	1,1	16,0	16,0	16,0	16,0
Azotany NO3- [mval/l]	b.d	0,34	0,02	0,26	0,26	0,26	0,26
Substancje rozpuszczone całkowite [mg/l]	b.d	505,0	559,0	494,0	461,0	479,0	481,0
Zasadowość ogólna [mmol/l]	b.d	4,0	4,9	4,7	4,3	4,1	4,0
Zasadowość ogólna [mval/l]	b.d	8,0	9,8	9,4	8,6	8,2	8,0
Zasadowość ogólna - wodorowęglany HCO3- [mval/l]	b.d	8,0	9,8	9,4	8,6	8,2	8,0
Zasadowość ogólna [mg CO2/l]	b.d	176,0	215,6	206,8	189,2	180,4	176,0
Zasadowość ogólna [mg CaCO3/l]	b.d	400,00	490,00	470,00	430,00	410,00	400,00
Zawartość wapnia Ca2+ w wodzie [mg Ca2+/l]	b.d	160,00	196,00	188,00	172,00	164,00	160,00
Twardość ogólna (stężenie sumaryczne Ca i Mg) [mg CaCO3/l]	60 do 500	300,0	370,0	320,0	310,0	300,0	300,0

Twardość ogólna (stężenie sumaryczne Ca i Mg) [mval/l]	1,2 do 10	6,0	7,4	6,4	6,2	6,0	6,0
CO2 - agresywny [mg CO2/l]	b.d	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Tlen rozpuszczony [mg/l]	b.d	5,4	3,1	5,2	5,3	4,3	6,6
Temperatura pomiaru [°C]	2500	19,4	19,5	19,5	19,9	20,5	20,9
Przewodność elektryczna właściwa w 25oC [µS/cm]	b.d	725,0	825,0	739,0	732,0	726,0	728,0
TDS 442 [mg/l]	b.d	456,75	519,75	465,57	461,16	457,38	458,64
pH	6,5-9,5	7,4	7,6	7,7	7,6	7,5	7,4
Ogólna liczba mikroorganizmów w temp. (22±2)oC po (68±4) h [jtk/1ml]	do 200	27,0	12,0	195,0	245,0	22,0	19,0
Ogólna liczba mikroorganizmów w temp. (36±2)oC po (44±4) h [jtk/1ml]	50**	>300	250,0	15,0	72,0	1,0	1,0
<i>Escherichia coli</i> [jtk/100ml]	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Bakterie grupy coli [jtk/100ml]	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

\* Dz.U. 2016 poz. 1757

\*WW - węzeł wodomierza

\*\* Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 29. 03. 2007 roku Dz.U. Nr 61, poz. 417. – obecnie nieobowiązujące

\* Dz.U. 2016 poz. 1757

\*WW - węzeł wodomierza

\*\* Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 29. 03. 2007 roku Dz.U. Nr 61, poz. 417. – obecnie nieobowiązujące



W oparciu o wyniki badań obliczono wartości indeksów stabilności korzystając z zależności opisanych w **rozdziale 2 pt. Studium literaturowe**. Wyniki obliczeń zestawiono w tabeli 6.

**Tabela 6.** Zestawienie obliczonych wartości indeksów stabilności

PARAMETRY WODY	TRYBU NA 1 /WW/	TRYBUNA 1 /TOALETA/p oziom 19	TRYBUNA 2 /poziom 5	TRYBUNA 3 /poziom 6	STADION / Rehasport	STUDZIENKA WODOMIERZOWA
Wskaźnik intensywności agresywności - I = $((CO_{2agr})^2)/(CO_{2zw.} + CO_{2agr.})$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Indeks nasycenia Langeliera - LSI = pH - pH <sub>s</sub>	0,4168	0,7924	0,8160	0,6718	0,5489	0,4458
pH <sub>s</sub> = (9,3 + A + B) - (C+D)	6,9832	6,8076	6,8840	6,9282	6,9511	6,9542
A = (Log <sub>10</sub> [TDS] - 1)/10	0,1660	0,1716	0,1668	0,1664	0,1660	0,1661
B = ( -13,12 * Log <sub>10</sub> [temp w °C + 273] ) + 34,55	2,1964	2,1944	2,1944	2,1866	2,1750	2,1672
C=Log <sub>10</sub> [mg Ca <sup>2+</sup> /l] - 0,4	2,0771	2,1682	2,1051	2,0914	2,0771	2,0771
D = Log <sub>10</sub> [zasadowość w mg CaCO <sub>3</sub> /l]	2,6021	2,6902	2,6721	2,6335	2,6128	2,6021
pH <sub>s</sub> = 11,39 - 2*log(Z <sub>og</sub> ) <sup>[1]</sup>	6,8990	6,7227	6,7589	6,8362	6,8775	6,8990
Indeks stabilności Ryznar'a = 2*pH <sub>s</sub> - Ph	6,5663	6,0152	6,0680	6,2564	6,4022	6,5084
Indeks Larson-Skold = ([Cl <sup>-</sup> ] + [SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ] + [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]) / [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] <sup>[2]</sup>	0,4908	0,4712	0,4151	0,4504	0,4724	0,4807

Należy pamiętać podczas wykonywania obliczeń! Jeśli  $F = 0$  (woda nie zabarwia się po dodaniu fenoloftaleiny bo zasadowość  $F$  występuje powyżej  $pH=8,3$ ) czyli zawiera tylko wodorowęglany  $[HCO_3^-]$  w ilości odpowiadającej ogólnej zasadowości  $M$  (zasadowość ogólna) w  $mval/dm^3$   $[HCO_3^-] = M$

Obliczone wartości indeksów Langeliera pozwalają ocenić charakter analizowanych próbek jako wody wydzielające osad, w praktyce niekorozyjne ( $LSI = +2 \div 0$  .)

**Obliczone indeksy Ryznara wskazują, że we wszystkich przypadkach woda ma właściwości powodujące łagodne tworzenie osadów lub łagodną korozję ( $RSI = 6,0 \div 7,0$ ).**

W przypadku indeksu Larsona - Skold'a, osiągnął on wartość poniżej 0,8. Świadczy to o tym, że chlorki i siarczany, nie uczestniczą w tworzeniu naturalnych warstw chroniących powierzchnię stali (nie powodują korozji). Indeks Larsona Skolda niesie istotne informacje o potencjalnym zagrożeniu materiałów konstrukcyjnych korozją wżerową, powodowaną przez jony chlorkowe i siarczanowe. Nawet w przypadku optymalnych wartości indeksu Larsona - Skolda, indeks Ryznara może przyjmować wysokie wartości, świadczące o narażeniu na korozję równomierną, ponieważ oba te indeksy odnoszą się do innego mechanizmu korozji (indeks Ryznara – korozja równomierna, indeks Larsona-Skolda – korozja wżerowa).

Pomiary parametrów mikrobiologicznych miały na celu ocenę ilościową i jakościową mikroflory egzystującej w analizowanej instalacji. Monitoring przeprowadzono za pomocą testów mikrobiologicznych (wykonanych według określonych norm), które po stosunkowo krótkim czasie, wymaganym na inkubację, dały ogólne informacje o stopniu skażenia mikrobiologicznego (ilość kolonii mikroorganizmów na jednostkę objętości) oraz dominującym rodzaju występujących mikroorganizmów.

Wyniki badań bakteriologicznych zestawiono również w tabeli 2. Obecnie obowiązujące rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. (Dz.U. 2017 poz. 2294) w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi określa następujące wymagania mikrobiologiczne wody (tabela 7):

*Tabela 7. Mikrobiologiczne parametry wody [Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 Dz.U. 2017 poz. 2294]*

Parametr	Wartość parametryczna	
	Liczba mikroorganizmów [jtk lub NPL]	Objętość próbki [ml]
<b><i>Escherichia coli</i></b>	<b>0</b>	<b>100</b>
<b>Enterokoki</b>	<b>0</b>	<b>100</b>
<b>Bakterie grupy coli</b>	<b>0</b>	<b>100</b> <sup>1)</sup>
<b>Ogólna liczba mikroorganizmów w 22±2°C</b>	<b>Bez nieprawidłowych zmian</b>	<b>1</b> <sup>2)</sup>
<b><i>Clostridium perfringens</i> (łącznie ze sporami)</b>	<b>0</b>	<b>100</b> <sup>3)</sup>

Objaśnienia:

jtk – jednostki tworzące kolonie

NPL – Najbardziej Prawdopodobna Liczba drobnoustrojów w badanej próbce

<sup>1)</sup> Dopuszcza się pojedyncze bakterie < 10 jtk (NPL). W przypadku wykrycia bakterii grupy coli < 10 jtk (NPL)/100 ml należy wykonać badanie parametru *E.coli* i enterokoki w związku z § 21 ust. 4 rozporządzenia.

<sup>2)</sup> Zaleca się, aby ogólna liczba mikroorganizmów nie przekraczała:

– 100 jtk /1 ml w wodzie wprowadzanej do sieci wodociągowej,

– 200 jtk /1 ml w kranie konsumenta.

<sup>3)</sup> Należy badać w wodzie pochodzącej z ujęć powierzchniowych i mieszanych, a w przypadku przekroczenia dopuszczalnych wartości należy zbadać, czy nie ma zagrożenia dla zdrowia ludzkiego wynikającego z obecności innych mikroorganizmów chorobotwórczych, np. *Cryptosporidium*.



W celu wykonania dokładniejszej analizy mikrobiologicznej, która zapewnia szersze spektrum badawcze, skorzystano z nieobowiązującego rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 29. 03. 2007 roku (Dz.U. Nr 61, poz. 417) (tabela 8).

**Tabela 8.** Mikrobiologiczne parametry wody [Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 29. 03. 2007 roku; Dz.U. 2007, nr 61, poz. 417]

Parametr	Wartość parametryczna	
	Liczba mikroorganizmów [jtk]	Objętość próbki [ml]
<i>Escherichia coli</i>	0	100
Enterokoki	0	100
Bakterie grupy coli	0	100
Ogólna liczba mikroorganizmów w 36±2°C po 48 h	50	1
Ogólna liczba mikroorganizmów w 22±2°C po 72 h	100	1
<i>Clostridium perfringens</i> (łącznie ze sporami)	0	100

W obecnie obowiązującym rozporządzeniu (Dz.U. 2017 poz. 2294) nie ma podanej dokładnej liczebności mikroorganizmów badanych w 22±2°C po 72 h, tylko jest stwierdzenie „bez nieprawidłowych zmian”. Interpretacja tego stwierdzenia jest taka, że normalnie bada się te mikroorganizmy w pewnym, dłuższym okresie czasu i dopuszcza się ich występowanie u konsumenta (do 200 jtk/1 ml), ale mniej więcej w podobnej, stałej liczebności. Jednak gdy nagle pojawi się jakaś nagła zmiana ich liczebności, wtedy jest to objaw „nieprawidłowych zmian”. Taka sytuacja występuje w badanych próbkach wody, gdyż przyjmując, że badanie wody prowadzone było w jednym terminie, ale również w jednym obiekcie, to liczebność drobnoustrojów powinna być bardzo podobna do siebie. Natomiast w analizowanych punktach badawczych liczebność bakterii badanych w 22±2°C po 72 h jest w szerokim zakresie od 12 do 245 jtk/1 ml, natomiast liczebność bakterii badanych w 36±2°C po 48 h zawiera się w szerokim przedziale od 1 do więcej niż 300 jtk/1 ml. Jednocześnie maksymalne liczebności bakterii psychrofilnych (w 22±2°C) i mezofilnych (w 36±2°C) nie występują w tych samych punktach pomiarowych. Przekroczenia dopuszczalnych liczebności bakterii badanych w 22±2°C po 72 h mogą świadczyć o skażeniu wody (podobnie jak obecność bakterii badanych w 36±2°C po 48 h), gdyż ilość chloru wolnego w całym układzie jest stosunkowo niska (<0,1 mg/l, przy dopuszczalnej zawartości 0,3 mg/l). Obecność tych bakterii może wynikać zarówno z nierównomiernego pobierania wody z poszczególnych punktów czerpalnych (zastoiska wody i wtórny rozwój drobnoustrojów), jak i z urywania się biofilmu występującego w rurach (wraz ze złogami żelaza, manganu, wapnia, magnezu), np. podczas uderzeń hydraulicznych, który uwalnia bakterie do wody. Natomiast wysokie

koncentracje bakterii badanych w  $36\pm 2^{\circ}\text{C}$  po 48 h (węzeł wodomierza i toaleta poziom 19, trybuna 1) mogą świadczyć np. o skażeniu wody podczas poboru lub faktycznym dopływie zanieczyszczonej wody. Co prawda, w badanych próbkach wody nie stwierdzono bakterii *Escherichia coli* i grupy coli, więc nie jest to kałowe zanieczyszczenie wody.

Bakterie hodowane w  $22^{\circ}\text{C}$  (bakterie psychrofilne) to najbardziej typowe bakterie wodne, są to przeważnie saprofity, wskazują na zanieczyszczenie wody substancjami organicznymi. Często są to bakterie autotroficzne, naturalnie występujące w wodach, w glebie, pod śniegiem i w ściekach (zwykle nie chorobotwórcze bakterie wodne). Najczęściej spotykane bakterie psychrofilne to: Gram-ujemne z rodzajów *Vibrio*, *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Chromobacterium*, *Aeromonas*, *Alcaligenes* *Flavobacterium* oraz Gram-dodatnie z rodzaju *Micrococcus*, *Arthrobacter* i *Bacillus*.

Drobnoustroje te, a szczególnie z rodzaju: *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Beggiatoa*, *Clostridium*, *Crenotrix*, *Desulfovibrio*, *Escherichia*, *Flavobacterium*, *Galionella*, *Micrococcus*, *Lactobacillus*, *Leptotrix*, *Proteus*, *Pseudomonas*, *Spherotilus*, *Streptococcus*, *Sulfobacillus*, *Sulfolobus*, *Vibrio* zaliczane są do mikroorganizmów wywołujących korozję metali, obrastanie powierzchni, korozję powierzchni konstrukcji metalowych, wżery, ubytki, kruszenie, tworzenie osadów i osłabienie wytrzymałości materiałów. Tak więc wyeliminowanie mikroflory z wody, m.in. przez zwiększenie dawki środka dezynfekującego może przyczynić się do zahamowania korozji mikrobiologicznej.

#### 4. PODSUMOWANIE

Należy pamiętać, że jakość wody wodociągowej zależy od składu wody w miejscu ujęcia, sposobu jej uzdatniania i magazynowania oraz od stanu sieci, przyłączy i instalacji wodociągowych. Niepożądane zmiany jakości wody wodociągowej podczas jej transportu do odbiorców stwierdzane są przede wszystkim w systemach dystrybucji wykonanych z rurociągów metalowych, o niewłaściwym stanie technicznym, w których zdeponowane są produkty korozji w postaci osadu chemicznego oraz rozwija się biofilm.

Przy analizie skłonności wody do wytrącania lub rozpuszczania węglanu wapnia należy wziąć pod uwagę, że wyżej wymienione sposoby pozwalają wyciągać wnioski jedynie co do kierunku spodziewanych zmian. Wartości poszczególnych indeksów nie określają z jaką szybkością może przebiegać wydzielanie osadów (kamienia) lub korozja. Szybkość przebiegu tych zjawisk może być określona jedynie w oparciu o badania określające zmiany masy i struktury materiałów w czasie poddawania ich działaniom wody. W praktyce na podstawie

wartości indeksów określa się skłonność wody do wydzielania lub rozpuszczania osadów i w przypadku stwierdzenia uzasadnionego zagrożenia korozją można w newralgicznych punktach instalacji, umieszczać próbki materiału, z którego jest ona wykonana, oraz kontrolować w czasie, ubytki masy lub grubości materiału (np. przez pomiary oporu elektrycznego).

Wykonane pomiary podstawowych parametrów fizykochemicznych wody, a także obliczone na ich podstawowe indeksy korozyjności, świadczą jednoznacznie, że woda w badanej instalacji **nie ma właściwości korozyjnych, ale wykazuje tendencje do tworzenia osadów.**

**Woda kierowana do odbiorców jest wobec tego chemicznie stabilna, co oznacza, że jest bezpieczna i spełnia wszystkie wymagania oraz zalecenia. Nie posiada ona zanieczyszczeń w ilości przekraczającej dopuszczalne wartości.**

Wartości indeksów Langeliera (LSI -  $+2 \div 0$ ) obliczonych na podstawie wyników analiz wody we wszystkich wyznaczonych punktach, świadczą o skłonności wody do wytrącania osadów natomiast wartości indeksów Ryznara (RSI  $6,0 \div 7,0$ ) nieznacznie zostały przekroczone sugerując słabe wytrącanie osadu lub początkową korozję. W przypadku indeksu Larsona - Skold'a, osiągnął on wartość poniżej 0,8. Świadczy to o tym, że chlorki i siarczany, nie uczestniczą w tworzeniu naturalnych warstw chroniących powierzchnię stali (nie powodują korozji). Indeks Larsona Skolda niesie istotne informacje o potencjalnym zagrożeniu materiałów konstrukcyjnych korozją wżerową, powodowaną przez jony chlorkowe i siarczanowe. Nawet w przypadku obliczonych optymalnych wartości indeksu Larsona - Skolda, indeks Ryznara może przyjmować wysokie wartości, świadczące o **narażeniu na korozję równomierną, ponieważ oba te indeksy odnoszą się do innego mechanizmu korozji (indeks Ryznara – korozja równomierna, indeks Larsona-Skolda – korozja wżerowa).** Wartości wskaźnika pH świadczą o tym, że dwutlenek węgla występuje w postaci wodorowęglanowej i węglanowej, natomiast pojawiająca się przewodność powyżej 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  w niektórych punktach poboru prób świadczy o przyspieszeniu procesów korozji. Może to być spowodowane korozją elektrochemiczną, która następuje w wyniku pojawiającej się różnicy potencjałów. Dlatego konieczne wydaje się :

- sprawdzenie materiałów zastosowanych do budowy instalacji, ponieważ mogą one w wyniku zastosowania niewłaściwych połączeń wywoływać korozję elektrochemiczną na skutek różnicy potencjałów
- wykonanie analizy metalograficznej i obserwacji za pomocą mikroskopu świetlnego i skaningowego wycinków skorodowanych rur
- analiza składu chemicznego pobranych rur,

- określenie właściwości mechanicznych rur,  
a w ostatnim etapie
- sprawdzenie czy nie występują prądy błędzące, które mogą powodować korozja elektrolityczna, w miejscach wypływu prądu stałego z urządzeń do gruntu.

Analizując wyniki badań mikrobiologicznych wody stwierdzono nagłą zmianę liczebności bakterii, czyli objaw „nieprawidłowych zmian”. Przekroczenia dopuszczalnych liczebności bakterii badanych w  $22\pm 2^{\circ}\text{C}$  po 72 h mogą **świadczyc o skażeniu wody (podobnie jak obecność bakterii badanych w  $36\pm 2^{\circ}\text{C}$  po 48 h), gdyż ilość chloru wolnego w całym układzie jest stosunkowo niska ( $<0,1\text{ mg/l}$ ), przy dopuszczalnej zawartości  $0,3\text{ mg/l}$ ). Obecność tych bakterii może wynikać zarówno z nierównomiernego pobierania wody z poszczególnych punktów czerpalnych (zastoiska wody i wtórny rozwój drobnoustrojów), jak i z urywania się biofilmu występującego w rurach (wraz ze złożami żelaza, manganu, wapnia, magnezu), np. podczas uderzeń hydraulicznych, który uwalnia bakterie do wody**. Podsumowując należy stwierdzić, że wyeliminowanie mikroflory z wody, będzie możliwe m.in. przez zwiększenie dawki środka dezynfekującego. To niewątpliwie może przyczynić się do zahamowania korozji mikrobiologicznej.