

Joanna Świetlik, Urszula Raczyk-Stanisławiak, Tomasz Laskowski, Jacek Nawrocki

Badania modelowe migracji wybranych pierwiastków z żeliwa i stali do wody na skutek korozji przewodów wodociągowych

Korozja sieci i instalacji od dziesiątków lat stanowi istotny problem zakładów wodociągowych. Procesy korozyjne w największym stopniu dotyczą przewodów wykonanych z żeliwa i stali, a więc materiałów powszechnie stosowanych w wodociągach [1–3]. W wyniku korozji przewody wodociągowe ulegają zniszczeniu – narastające przez lata produkty korozji ograniczają światło przewodów [4] i – co najważniejsze – powodują pogorszenie jakości transportowanej wody [5]. W konsekwencji zakłady wodociągowe niezwykle często spotykają się ze skargami konsumentów, narzekających na czerwone zabarwienie, podwyższoną mętność czy nieprzyjemny zapach dostarczanej wody. Dodatkowo awarie sieci związane z korozją zmuszają przedsiębiorstwa wodociągowe do wymiany rur, co niesie za sobą ogromne koszty.

Korozja sieci wodociągowych jest procesem niezwykle złożonym i ściśle powiązanym ze strukturą materiałową sieci, jakością transportowanej wody, warunkami hydraulicznymi oraz obecnością bakterii mających wpływ na przebieg korozji [2, 6–8]. Korozję dzieli się na elektrochemiczną, podczas której na powierzchni metalu zachodzą reakcje elektrodowe typu redoks [2, 6, 9–11] oraz korozję biologiczną związaną z obecnością bakterii tlenowych i beztlenowych [7, 10]. W układach złożonych, jakimi są sieci wodociągowe, obserwowane zjawiska korozyjne stanowią wypadkową obu typów korozji. Wśród wskaźników jakości wody – najważniejszych z punktu widzenia szybkości i intensywności korozji – wymienić należy agresywny dwutlenek węgla, zasadowość, pojemność buforową, pH oraz tlen rozpuszczony [1, 2, 5, 8, 12–14]. Korozję przyspieszają również środki dezynfekcyjne [1, 15] oraz zasolenie wody, w tym przede wszystkim duża zawartość jonów chlorkowych i siarczanowych [1, 6, 12, 13]. Z kolei za czynniki spowalniające korozję uważane są wytrącający się w przewodach węglan wapnia [1, 2, 16, 17] oraz duża zawartość naturalnych substancji organicznych [1, 16]. Poza wskaźnikami chemicznymi i biologicznymi, ważne w przebiegu procesu korozji są również temperatura wody, prędkość przepływu i czas stagnacji oraz wiek danego przewodu [1, 2, 13, 17, 19].

W wyniku procesów korozyjnych na wewnętrznych ścianach przewodów żeliwnych i stalowych powstają heterogeniczne złoża osadów korozyjnych tworzących tzw. tuberkule. Ich ilość i skład zależy od jakości fizycznej,

chemicznej i bakteriologicznej transportowanej wody [2]. Wśród związków wchodzących w skład osadów korozyjnych zidentyfikowano getyt, magnetyt, lepidokrokit, maghemit, syderyt, tlenek żelaza(II), wodorotlenki żelaza(II) i żelaza(III), węglan wapnia oraz tzw. zieloną rdzę (green rust – GR) typu $GR(Cl^-)$, $GR(SO_4^{2-})$ i $GR(CO_3^{2-})$ [2, 12, 17]. Poza dużą złożonością składu, tuberkule charakteryzują się również znaczną porowatością – przez pory odbywa się migracja jonów pomiędzy wodą a osadem. Podczas korozji wżerowej zewnętrzna warstwa metalu ulega destrukcji. W wyniku niszczenia materiału do osadów korozyjnych – a w dalszej kolejności do transportowanej wody – migrują również inne pierwiastki niż żelazo wchodzące w skład stopów żelaza. Wśród najważniejszych domieszek żeliwa i stali, których obecność stwierdzono w produktach korozji i wodzie pobranej z osadów korozyjnych należy wymienić fosfor, mangan, chrom, nikiel, miedź, siarkę, wanad, ołów i cynk [10, 21–24]. Wtórne zanieczyszczenie jonami metali niekorzystnie wpływa na jakość wody i jej wskaźniki organoleptyczne. Ponadto obecność w osadach i wodach osadowych pierwiastków biogennych, tj. fosforu i siarki, może powodować niekontrolowany rozwój biofilmu, skutkujący utratą stabilności biologicznej wody i intensyfikacją biokorozji [5, 20, 21].

Złożoność procesu korozji powoduje, że kompleksowa analiza jej przebiegu w warunkach symulujących rzeczywistą sieć wodociagową jest bardzo trudna. Jak dotąd przebieg korozji modelowany był w warunkach laboratoryjnych w układach statycznych i dynamicznych przy wykorzystaniu tzw. kuponów, a także w warunkach przepływowych, przy wykorzystaniu fragmentów rur, zarówno nowych, jak i pobranych z pracujących sieci wodociągowych. Tego typu badania mają liczne ograniczenia, wynikające z wolnego przebiegu procesu korozji w czasie. W konsekwencji, w warunkach laboratoryjnych i półtechnicznych do symulowania korozji konieczne jest zastosowanie kilkumetrowych odcinków przewodów wodociągowych, połączone z wielokrotną cyrkulacją wody w układzie. Rozbudowane systemy cyrkulacyjne nadal jednak oferują stosunkowo niewielką powierzchnię, na której zachodzą procesy korozyjne, co ogranicza możliwość jednoczesnej oceny zmian wskaźników jakości wody oraz rodzaju i składu powstających produktów korozji. Celem prezentowanych w niniejszym artykule badań było opracowanie nowego sposobu analizy przebiegu zjawiska korozji przewodów wodociągowych w warunkach statycznych, przy wykorzystaniu rozdrobnionych materiałów żeliwnych i stalowych charakteryzujących się dużą powierzchnią właściwą.

Metodyka badań

Badania modelowe, mające na celu symulowanie procesu korozji, przeprowadzono w szczelnie zamkniętych naczynkach o pojemności 120 cm³, w warunkach statycznych, w temperaturze 15 °C, bez dostępu światła. Do naczynek naważono po 1,2 g opiłków pozyskanych przez skrawanie fragmentów pracujących przewodów wodociagowych pobranych w Poznaniu i Warszawie. Do badań użyto trzy rodzaje żeliwa oraz stal. Przed rozdrobnieniem elementy stalowe i żeliwne zostały odpowiednio oczyszczone z produktów korozji. Uzyskane opiłki poddano szczegółowym analizom jakościowym oraz wyznaczono ich powierzchnię właściwą. W dalszym etapie serie naczynek zawierających opiłki zalano wodą wodociagową (pH=7,33, OWO 5,03 gC/m³, przewodność wł. 736 μS/cm, tlen rozp. 7,36 gO₂/m³). Próbkę na ICP, SEC, pH, IC oraz do analizy OWO i siarczków pobrano po 1, 2, 4, 6, 8, 10 i 32 tygodniach. Po 12 i 34 tygodniach zanalizowano również skład pierwiastkowy powstałych produktów korozji (zawiesiny i osad trwale związany z opiłkami) – dokonano ich oceny ilościowej oraz wykonano zdjęcia mikroskopowe produktów korozji. Na zakończenie badań wykonano analizę składu fazowego osadów korozyjnych.

W badaniach wykorzystano opiłki żeliwne i stalowe o wielkości 0,8÷1 mm, charakteryzujące się względnie dużą powierzchnią właściwą (tab. 1). Stosunkowo niewielka ilość opiłków pozwoliła na uzyskanie dużej powierzchni kontaktu materiału z wodą, a to z kolei umożliwiło symulację procesów zachodzących w rurach o długości kilkudziesięciu lub nawet kilkuset metrów. Pierwszym etapem badań były eksperymenty statyczne, mające na celu ocenę stopnia migracji wybranych pierwiastków z żeliwa i stali do wody. Użyte w badaniach materiały scharakteryzowano pod względem składu pierwiastkowego (tab. 1), a także wykonano zdjęcia ich powierzchni techniką elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM). Następnie opiłki poddano działaniu wody.

Tabela 1. Skład opiłków żeliwnych i stalowych
Table 1. Composition of cast iron and steel filings

Parametr/składnik, jednostka	Żeliwo 1	Żeliwo 2	Żeliwo 3	Stal
Powierzch. BET, m ² /g	1,4922	3,1550	3,5851	0,2462
Węgiel, gC/kg	36,52	35,27	35,66	0,65
Siarka, gS/kg	0,65	0,93	1,60	0,17
Azot, gN/kg	0,02	0,03	0,04	0,00
Wodór, gH/kg	2,27	0,29	0,33	0,28
Siarczki, gS ²⁻ /kg	0,69	0,49	1,37	0,00
Wapń, gCa/kg	0,096	0,070	0,017	0,045
Mangan, gMn/kg	4,662	6,464	7,752	3,195
Fosfor, gP/kg	6,568	11,497	8,477	0,022
Krzem, gSi/kg	8,428	9,357	6,398	0,021
Cynk, gZn/kg	0,107	0,552	0,178	6,859
Żelazo, gFe/kg	697,724	671,75	735,681	987,884
Części nierozpuszczone	298,4	239,8	280,4	0,00
węgiel, gC/kg	240,8	147,2	142,1	–
siarka, gS/kg	1,63	1,81	1,94	–
azot, gN/kg	0,73	0,64	1,02	–
wodór, gH/kg	20,66	34,37	39,76	–

Metody analityczne

Siarczki oznaczono metodą z utworzeniem błękitu metylenowego, poprzez spektrofotometryczny pomiar absorbancji przy długości fali 665 nm. Średni odzysk metody wynosił 63%, a zakres oznaczeń siarczków w próbce wynosił 0,0025÷0,075 mg.

Jony Fe, Mn, Ca, Mg, P, S, Si, Zn w opiłkach, wodzie i osadzie analizowano metodą ICP na analizatorze Varian ICP-OES, model Vista-MPX (CCD symultanicznie). Przed analizą osad i zawiesiny roztwarzano 35% HCl (POCH Gliwice). Szczegóły metody opisano w pracy [25].

Ogólny węgiel organiczny (OWO) oznaczono przy wykorzystaniu TOC 1030 system (I.O. Analytical).

Analizę rozkładu mas cząsteczkowych naturalnych substancji organicznych wykonano metodą wysokosprawnej chromatografii wykluczenia (HP-SEC) na chromatografie Dionex ICS-2500 z detektorem UV/Vis AD 25 (Dionex), wyposażonym w kolumnę TosoHaas TSK gel G3000 SW_{XL} i kolumnę ochronną TosoHaas TSK gel SW (Tosoh Corporation). Chromatogramy rejestrowano przy długościach fali 254 nm i 220 nm. Analizy wykonano w temperaturze 30 °C [26].

Analizę elementarną wykonano wykorzystując do tego celu analizator VarioEL v.2.10.

Analizy dyfraktometryczne wykonano z wykorzystaniem skomputeryzowanego dyfraktometru TUR-M62, wyposażonego w goniometr HZG3. Dyfraktogramy proszkowe wykonano z zastosowaniem promieniowania Co K α i filtru żelaznego w zakresie kątowym 2-theta równym 6÷90°. Pomiaru wykonywano przy skokowym przesuwie goniometru co 0,04° i czasie zliczania impulsów w każdym punkcie pomiarowym równym 5 s. Próbkę produktów korozji przed pomiarem zostały roztarte na mokro w moździerzu agatowym w atmosferze azotu. Następnie w postaci gęstej papki zostały umieszczone w specjalnym naczynku, przykryte folią z kaptonu i umieszczone w osi optycznej goniometru. Analizę fazową wykonano wykorzystując program Eva firmy Bruker z bazą ICDD PDF2. Procentową zawartość faz krystalicznych zidentyfikowanych w badanych produktach korozji określono przy pomocy programu PowderCell.

Wyznaczenie powierzchni właściwej (BET) opiłków wykonano na aparacie Micromeritics ASAP 2001. Przed wykonaniem oznaczeń próbki odgazowano przez 4÷5 h w temperaturze 120 °C, a następnie zbadano adsorpcję i desorpcję w temperaturze ciekłego azotu.

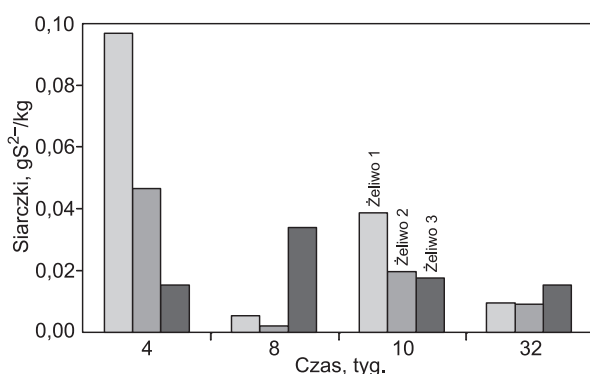
Morfologię opiłków i produktów korozji zbadano przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego Carl Zeiss EVO 40 SEM pracującego przy napięciu 20 kV. Próbkę odwodniono przy użyciu acetonu i następnie pokryto złotem w postaci aerozolu przy użyciu napyłarki Balzers SCD 050.

Dyskusja wyników badań

Migracja siarczków

Rezultaty wcześniejszych badań wskazywały, że jednym z najbardziej niepożądanych produktów korozji są siarczki wytwarzane przez grupę bakterii beztlenowych redukujących siarczany (korozja mikrobiologiczna) lub też uwalniane bezpośrednio z materiału rur. Obecność siarczków w wodzie powoduje pogorszenie jej właściwości organoleptycznych, związane z pojawianiem się zapachu siarkowodorowego. Podczas badań na wycinkach rur z pracujących sieci wodociagowych obecność znacznych ilości

siarczków stwierdzono zarówno w osadach korozyjnych, jak i w wodach stagnujących wypełniających tuberkule i przestrzenie pomiędzy bruzdami [25]. Jak dotąd w literaturze obecność siarczków w osadach korozyjnych wiązana była głównie z występowaniem mikroorganizmów, które w warunkach beztlenowych redukują siarczany do siarczków (bakterie z rodzaju *Desulfovibrio* i *Desulfotomaculum*) [1, 6, 7, 12, 27]. Doświadczenia własne wskazują natomiast, że źródłem dużych ilości siarczków w wodzie wodociągowej są również materiały, z których wykonane są przewody. Z tego względu nadrzędnym celem przeprowadzonych badań było wykazanie, w jakim stopniu siarczki zawarte w żeliwie przechodzą do wody. Próbkę wody pobranej z korodujących opiłków żeliwnych, w składzie których zawartość siarki w postaci siarczków wynosiła $0,49 \pm 1,37 \text{ gS}^{2-}/\text{kg}$, poddano analizie na obecność jonów S^{2-} . Uzyskane rezultaty wykazały stałą obecność tych jonów w wodzie nad produktami korozji (rys. 1), przy czym ilość uwalnianych do wody siarczków nie korelowała z zawartością siarki ogólnej w badanym materiale. Największą ilość jonów siarczkowych w wodzie stwierdzono w przypadku żeliwa 1. W tym materiale, jak wykazały przeprowadzone analizy, praktycznie cała siarka występowała w postaci siarczków, co mogło sprzyjać ich szybszemu uwalnianiu do wody.

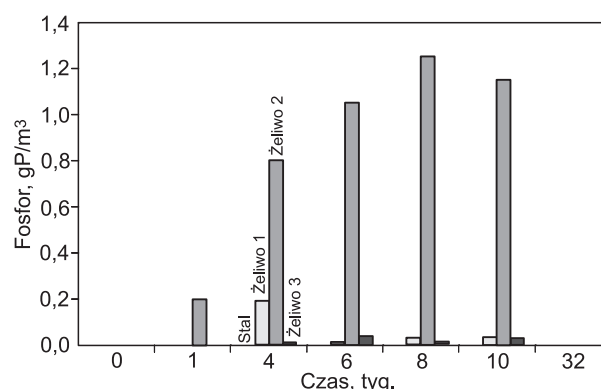


Rys. 1. Migracja siarczków z opiłków do wody
Fig. 1. Migration of sulfides from filings to water

W celu ustalenia, jak duża ilość siarczków uwolniła się z badanego żeliwa po 32-tygodniowym kontakcie opiłków z wodą wykonano ponownie analizę zastosowanych materiałów na obecność jonów siarczkowych. Uzyskane rezultaty wykazały, że siarczki były sukcesywnie uwalniane z żeliwa, a ich ubytek podczas eksperymentu wyniósł $42 \div 82\%$. Dowodzi to, że źródłem siarczków w wodzie przesyłanej przewodami żeliwnymi, szczególnie w początkowym czasie ich eksploatacji, był materiał tych przewodów. W przypadku opiłków stalowych, w których nie stwierdzono obecności jonów siarczkowych, w wodzie nad korodującymi opiłkami nie stwierdzono również obecności jonów S^{2-} .

Migracja fosforu, siarki i manganu

Poza siarczkami, wodę znajdującą się nad korodującymi wiórkami analizowano również na obecność fosforu, siarki i manganu. W przypadku fosforu stwierdzono uwalnianie tego pierwiastka do wody w przypadku wszystkich próbek żeliwa, przy czym w największym stopniu pierwiastek ten wymywał się z żeliwa 2 (rys. 2). Stopniowe uwalnianie jonów fosforu notowano do 10. tygodnia, natomiast analizy wykonane po 32 tygodniach wykazały jego całkowity zanik w wodzie. Fosfor należy do pierwiastków biogennych,



Rys. 2. Zawartość fosforu w wodzie
Fig. 2. Phosphorus concentration in water

stad jego zanik w wodzie może być związany z aktywnością mikroorganizmów, a tym samym z rozwojem biokorozji. Takie zjawisko zaobserwowano w badaniach nad uwalnianiem fosforu z żeliwa i stali [20, 21], przy czym, zdaniem autorów, określenie ilości wymytego pierwiastka powodującego rozwój bakterii heterotroficznych istotnie wpływających na jakość transportowanej wody był trudny do określenia [19]. W przypadku stali zjawiska uwalniania fosforu do wody nie odnotowano.

W przypadku siarki ogólnej (suma wszystkich form siarki, w tym siarczanów) zanotowano stopniowe jej uwalnianie do 8. tygodnia z próbek żeliwa 2 i 3. Po tym czasie zawartość siarki ogólnej w wodzie zaczęła się zmniejszać. Po 32 tygodniach spadek ilości siarki ogólnej wyniósł odpowiednio 23% i 19% w stosunku do jej początkowej ilości w wodzie. W przypadku żeliwa 1 i stali w całym czasie trwania eksperymentu zanotowano zmniejszenie zawartości siarki ogólnej w wodzie w stosunku do wartości początkowej (odpowiednio 26% – żeliwo 1 i 16% – stal). Spadek zawartości siarki ogólnej w wodzie mógł być związany z wbudowywaniem jonów zawierających siarkę w strukturę osadów korozyjnych z utworzeniem m.in. zielonej rdzy typu siarczanowego (tab. 2). W przypadku manganu stwierdzono, że pierwiastek ten stopniowo uwalniał się zarówno z żeliwa, jak i stali, przy czym największy wzrost ilości tego pierwiastka w wodzie nad opiłkami odnotowano po tygodniowym czasie kontaktu. W dalszym etapie badań analiza składu pierwiastkowego wody wykazała stałą obecność manganu w różnej ilości podczas jej kontaktu ze wszystkimi badanymi materiałami. Rezultaty te dowodzą, że źródłem zwiększonej ilości związków manganu

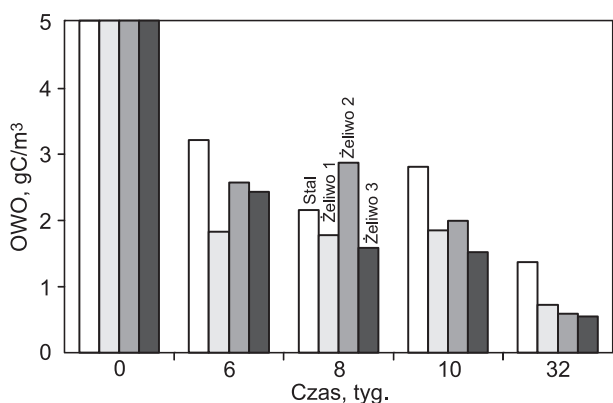
Tabela 2. Skład fazowy produktów korozji (% mas.)
Table 2. Phase composition of corrosion products (wt.%)

Faza	Żeliwo 1	Żeliwo 2	Żeliwo 3	Stal
GR(CO_3^{2-})	88,5	96,3	71,1	9,2
GR(SO_4^{2-})	1,8	0,0	1,5	1,5
GR(Cl^-)	0,0	0,0	0,0	0,0
Getyt	3,8	0,0	17,8	46,7
Magnetyt	2,5	0,0	4,3	29,4
Syberyt	0,0	0,0	0,0	0,0
Lepidokrokit	0,0	0,0	0,0	0,0
Kwarc	0,0	0,0	0,0	0,0
Fe (BCC)	3,4	3,7	5,3	13,2
Kalcyt	0,0	0,0	0,0	0,0

w wodzie transportowanej skorodowanymi przewodami (i w tzw. czerwonej wodzie), w porównaniu z wodą opuszczającą zakład wodociągowy, są korodujące żeliwo i stal.

Sorpcja substancji organicznych

Badania zawartości OWO oraz analizy przeprowadzone techniką chromatografii wykluczania (SEC) wykazały, że na wszystkich korodujących materiałach zachodziła adsorpcja substancji organicznych. Zawartość OWO w wodzie po kontakcie z żeliwem zmniejszyła się średnio o 90%, podczas gdy adsorpcja na stali przebiegała z mniejszą skutecznością i w tym przypadku ilość OWO zmalała o 73% (rys. 3). Analiza rozkładu mas cząsteczkowych potwierdziła adsorpcję substancji organicznych w całym zakresie mas cząsteczkowych, przy czym w pierwszych tygodniach preferencyjnie adsorbowały się cząsteczki o największej masie.



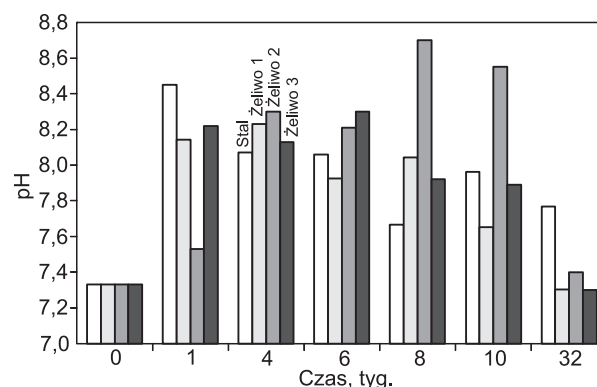
Rys. 3. Zawartość ogólnego węgla organicznego w wodzie
Fig. 3. Total organic carbon concentration in water

Migracja innych pierwiastków

W wodzie nad produktami korozji oznaczono również zawartość związków Fe, Zn, Si, Mg i Ca. Wykazano, że w warunkach statycznych podczas całego eksperymentu ilość związków żelaza w wodzie nie uległa zmianie co wskazuje, że przy braku przepływu wody jony żelaza są całkowicie wiązane w postaci produktów korozji – tlenków, hydroksotlenków i innych związków wchodzących w skład osadów i zawiesin korozyjnych. W warunkach rzeczywistych (przepływowych) powstałe zawiesiny są odrywane od osadów i transportowane wraz z wodą, co skutkuje większą ilością Fe w wodzie oraz jej charakterystycznym czerwonym zabarwieniem. Z kolei w przypadku Zn, Si, Mg i Ca zanotowano spadek ich ilości w wodzie nad korodującymi opilkami. Zawartość jonów cynku już po tygodniowym kontakcie spadła do wartości poniżej progu wykrywalności metody. Z kolei ilość krzemu stopniowo malała w czasie o 80-90% (żeliwo) i 90% (stal). Podobną tendencję odnotowano w przypadku wapnia i magnezu, przy czym ilość jonów wapnia zmniejszyła się o 51-58% (żeliwo) i 49% (stal), natomiast spadek ilości magnezu w wodzie wynosił średnio 44% (żeliwo) i 25% (stal).

Zmiana pH

Podczas trwania eksperymentu statycznego kontrolowano pH wody znajdującej się nad korodującymi opilkami. Wykazano, że w początkowym etapie badań (do 10. tyg.) pH wody sukcesywnie rosło we wszystkich analizowanych

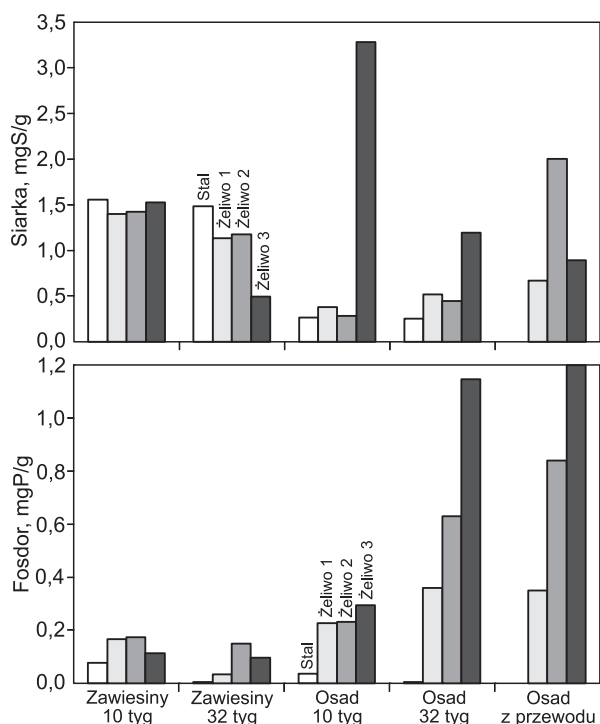


Rys. 4. Zmiana pH wody w czasie badań
Fig. 4. Changes in water pH during the experiment

próbekach do wartości ok. 8. Natomiast po 32-tygodniowym czasie kontaktu pH ponownie obniżyło się do wartości początkowej (7,3) w przypadku żeliwa (rys. 4). Podczas kontaktu wody ze stalą spadek pH był nieco słabszy i jego końcowa wartość wynosiła 7,77. Wzrost pH w początkowej fazie procesu związany był z wytrącaniem produktów korozji, takich jak $\text{Fe}(\text{OH})_2$ i FeCO_3 [1] oraz wiązaniem jonów węglanowych do postaci zielonej rdzy typu węglanowego – $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$. Zmniejszenie pH w drugiej fazie badań było natomiast konsekwencją ustalenia się równowagi w układzie spowodowanej statycznymi warunkami eksperymentu.

Charakterystyka ilościowa i jakościowa produktów korozji

Powstałe w warunkach statycznych osady korozyjne poddano analizie jakościowej i ilościowej wykonywanej po 10 i 32 tygodniach. W tym celu w pierwszym etapie pobrano próbki zawiesin z nad opilków, a następnie przy pomocy ultradźwięków uwolniono z opilków osady trwale z nimi związane. W uzyskanych próbkach oznaczono zawartość związków Fe, Mn, Ca, Mg, S i P oraz określono ilość powstałych zawiesin i osadów korozyjnych. Na podstawie analizy ICP stwierdzono, że w zawiesinach pozyskanych podczas korozji badanych materiałów nastąpił spadek zawartości wszystkich analizowanych pierwiastków w czasie. Zmniejszeniu zawartości wybranych pierwiastków w zawiesinach towarzyszył wzrost ich zawartości w osadach trwale związanych z żeliwem i stalą. Jedynie w przypadku wapnia, siarki ogólnej i fosforu zanotowano niewielkie odstępstwa od tej reguły. W przypadku żeliwa 1 i 2, zawartość wapnia w osadzie pobranym po 32 tygodniach trwania eksperymentu zmalała w porównaniu z ilością oznaczoną po 10 tygodniach. Z kolei zawartość siarki ogólnej uległa znacznemu zmniejszeniu w osadzie powstałym na żeliwie 3. Podkreślić jednak należy, że ilość siarki obecna w osadzie zdjętym z żeliwa 3 po 10 tygodniach badań była bardzo znaczna, w porównaniu z ilością uzyskaną na pozostałych materiałach (rys. 5). W przypadku fosforu odstępstwo od reguły zaobserwowano w osadach powstałych na stali (rys. 5). W tym przypadku jednak należy podkreślić, że nie zanotowano uwalniania fosforu z tego materiału. Oznaczone w przypadku stali ilości fosforu w zawiesinach i osadzie po 10 tygodniach kontaktu z wodą były śladowe, a ich niemal całkowity zanik po 32 tygodniach mógł być związany z wbudowywaniem fosforu w strukturę osadów i/lub bioasymilacją [20, 21]. Zawartość analizowanych pierwiastków zestawiono z ich zawartością w rzeczywistych

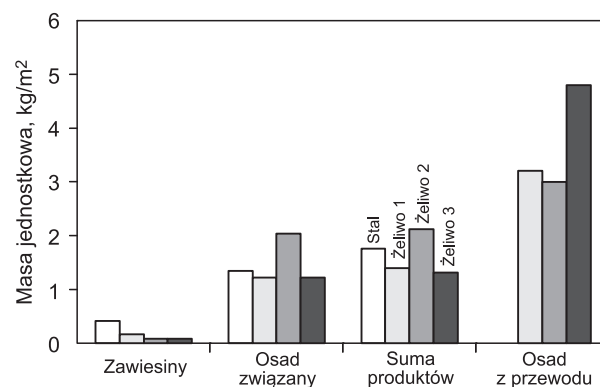


Rys. 5. Zawartość siarki i fosforu w produktach korozji
Fig. 5. Sulfur and phosphorus content of corrosion products

osadach korozyjnych pobranych z badanych materiałów (wyjątek stanowiła stal – w tym przewodzie nie występowały osady korozyjne). Uzyskane rezultaty dobrze korelowały z zawartością poszczególnych pierwiastków w rzeczywistych osadach pobranych z sieci (rys. 5).

Analizy ilościowe powstałych zawiesin i osadów korozyjnych umożliwiły również dokonanie porównania ilości produktów korozji wytworzonych w warunkach laboratoryjnych z ilością rzeczywistych osadów pobranych z sieci wodociągowej. Przyjęto założenie, że grubość wżerów korozyjnych wynosi 0,01 mm i na tej podstawie wyznaczono masę produktów korozji powstających na 1 m² powierzchni przewodu. Uzyskane wyniki zestawiono z masą osadów korozyjnych pobranych z rzeczywistych wycinków rur (rys. 6). Doświadczenia eksploatacyjne wykazały, że korozja przewodów żeliwnych i stalowych przebiega najszybciej w ciągu trzech pierwszych lat od ich zainstalowania, natomiast później procesy korozyjne ulegają znacznemu spowolnieniu [1]. Prezentowany eksperyment trwał ponad 7 miesięcy i jak wynika z danych zamieszczonych na rysunku 6, ilość powstałych w tym czasie osadów stanowiła 30÷70% ilości rzeczywistych osadów pobranych z takiej samej powierzchni przewodu wodociągowego.

Po zakończeniu badań nad migracją pierwiastków z żeliwa i stali skorodowane opiłki poddano analizom dyfraktometrycznym w celu określenia składu fazowego powstałych produktów korozji. Uzyskane rezultaty wykazały, że produkty korozji wytworzone w warunkach statycznych były składem fazowym bardzo zbliżone do osadów pobranych z wycinków przewodów wodociągowych [2, 14, 19, 25]. Wśród produktów korozji stwierdzono zarówno getyt i magnetyt, jak i zieloną rdzę typu węglanowego i siarczanowego, przy czym w produktach korozji żeliwa dominowały struktury typu zielona rdza, podczas gdy korozja stali prowadziła do powstania przede wszystkim getytu i magnetytu (tab. 2). Poza fazami krystalicznymi typu zielona rdza [28] na zdjęciach mikroskopowych (SEM) skorodowanych



Rys. 6. Porównanie ilości osadów korozyjnych
Fig. 6. Quantitative comparison of corrosion deposits

opiółków zaobserwowano również wiele innych niezidentyfikowanych produktów korozji, charakterystycznych jednak w przypadku produktów korozji pobranych z sieci wodociągowej. Wyniki analiz XRD i SEM potwierdziły tym samym, że badania na opiłkach mogą z powodzeniem symulować procesy korozyjne zachodzące w sieci wodociągowej, a duża powierzchnia właściwa użytego materiału powoduje przyspieszenie i intensyfikację korozji w czasie. Ze względu na duże ograniczenia badań przeprowadzonych w warunkach statycznych, wynikające z braku dostępu świeżych porcji wody do analizowanych materiałów w kolejnych cyklach badawczych, planowane jest użycie opiłków żeliwnych i stalowych w badaniach przepływowych.

Podsumowanie

Wyniki badań modelowych przeprowadzonych w warunkach statycznych na opiłkach żeliwnych i stalowych wykazały, że podczas korozji siarczki, fosfor i mangan obecne w badanych materiałach były sukcesywnie uwalniane do wody. Można zatem uznać, że przewody wodociągowe wykonane ze stopów żelaza są istotnym źródłem tych pierwiastków w wodzie wodociągowej. Z kolei naturalne substancje organiczne ulegają stopniowej adsorpcji na tworzących się produktach korozji, co w konsekwencji może prowadzić do rozwoju biofilmu na powierzchni osadów. Również cynk, krzem, wapń i magnez obecne w wodzie nad produktami korozji mogą być adsorbowane na powierzchni i/lub wbudowywane w strukturę osadów korozyjnych. Wykazano, że powstałe w procesie korozji produkty charakteryzowały się składem fazowym porównywalnym z rzeczywistymi osadami korozyjnymi pobranymi z pracujących przewodów wodociągowych, a ich ilość stanowiła 30÷70% ilości rzeczywistych produktów korozji pobranych z takiej samej powierzchni rur.

Uzyskane wyniki wskazują, że badania przeprowadzone na opiłkach mogą z powodzeniem symulować procesy zachodzące w sieciach wodociągowych, a duża powierzchnia właściwa użytego materiału powoduje przyspieszenie i intensyfikację procesu w czasie. W dalszym etapie prac badawczych nad przebiegiem korozji opiłki będą wykorzystywane do modelowania procesu w warunkach przepływowych.

Autorzy dziękują Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego za sfinansowanie badań w ramach projektów badawczych nr N N204 339337 i nr N N523 418737.

LITERATURA

1. L.S. McNEILL, M. EDWARDS: Iron pipe corrosion in distribution systems. *Journal American Water Works Association* 2001, Vol. 93, No. 7, pp. 88–100.
2. P. SARIN, V.L. SNOEYINK, D.A. LYTLE, W.M. KRIVEN: Iron corrosion scales: Model for scale growth, iron release and colored water formation. *Journal of Environmental Engineering* 2004, Vol. 130, No. 4, pp. 364–373.
3. Y. ZANG, M. EDWARDS: Anticipating effects of water corrosion and red water. *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA* 2007, Vol. 56, No. 1, pp. 55–67.
4. A. KOTOWSKI: Analiza hydrauliczna zjawisk wywołujących zmniejszenie przepływności rurociągów *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 1, ss. 27–32.
5. M. ŚWIDERSKA-BRÓŻ: Czynniki współdecydujące o potencjale powstawania i rozwoju biofilmu w systemach dystrybucji wody. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 3, ss. 7–13.
6. A.L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŻ: Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
7. I.B. BEECH, C.C. GAYLARDE: Recent advances in the study of biocorrosion. An overview. *Revista de Microbiologia* 1999, Vol. 30, No. 3, pp. 177–190.
8. C. AGATEMOR, P.O. OKOLO: Studies of corrosion tendency of drinking water in the distribution system at the University of Benin. *Environmentalist* 2008, Vol. 28, No. 4, pp. 379–384.
9. J. LIN, M. ELLAWAY, R. ADRIEN: Study of corrosion material accumulated on the inner wall of steel water pipe. *Corrosion Science* 2001, Vol. 43, No. 11, pp. 2065–2081.
10. D. STAROSVETSKY, R. ARMON, J. YAHALOM, J. STAROSVETSKY: Pitting corrosion of carbon steel caused by iron bacteria. *International Biodeterioration and Biodegradation* 2001, Vol. 47, No. 2, pp. 79–87.
11. F. TENG, Y.T. GUAN, W.P. ZHU: Effect of biofilm on cast iron pipe corrosion in drinking water distribution system: Corrosion scales characterization and microbial community structure investigation. *Corrosion Science* 2008, Vol. 50, No. 10, pp. 2816–2823.
12. P. SARIN, A. CLEMENT, V.L. SNOEYINK, W.M. KRIVEN: Iron release from corroded, unlined cast iron pipe. *Journal American Water Works Association* 2003, Vol. 95, No. 11, pp. 85–96.
13. Internal Corrosion of Water Distribution Systems. Second edition. AWWA Foundation, DVGW-Technologiezentrum Wasser, Denver Co. 1996.
14. P. SARIN, V.L. SNOEYINK, J. BEBEE, K.K. JIM, M.A. BECKETT, W.M. KRIVEN, J.A. CLEMENT: Iron release from corroded iron pipes in drinking water distribution systems: Effect of dissolved oxygen. *Water Research* 2004, Vol. 38, No. 5, pp. 1259–1269.
15. I. FRATEUR, C. DESLOUIS, L. KIENE, Y. LEVI, B. TRIBOLLET: Free chlorine consumption induced by cast iron corrosion in drinking water distribution systems. *Water Research* 1999, Vol. 33, No. 8, pp. 1781–1790.
16. A. SANDER, B. BERGHULT, E. AHLBERG, A. ELFSTRÖM BROO, E. LIND JOHANSSON, T. HEDBERG: Iron corrosion in drinking water distribution systems – Surface complexation aspects. *Corrosion Science* 1997, Vol. 39, No. 1, pp. 77–93.
17. S.A. IMRAN, J.D. DIETZ, G. MUTOTI, J.S. TAYLOR, A.A. RANDALL, C.D. COOPER: Red water release in drinking water distribution systems. *Journal American Water Works Association* 2005, Vol. 97, No. 9, pp. 93–100.
18. A. ELFSTRÖM BROO, B. BERGHULT, T. HEDBERG: Drinking water distribution – The effect of natural organic matter (NOM) on the corrosion of iron and copper. *Water Science and Technology* 1999, Vol. 40, No. 9, pp. 17–24.
19. T.L. GERKE, J.B. MAYNARD, M.R. SCHOCK, D.L. LYTLE: Physicochemical characterization of five iron tubercles from a single drinking water distribution system: Possible new insights on their formation and growth. *Corrosion Science* 2008, Vol. 50, No. 7, pp. 2030–2039.
20. S.C. MORTON, M. EDWARDS: Reduced phosphorus compounds in the environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 2005, Vol. 35, pp. 333–364.
21. S.C. MORTON, Y. ZHANG, M.A. EDWARDS: Implication of nutrient release from iron metal for microbial regrowth in water distribution systems. *Water Research* 2005, Vol. 39, pp. 2883–2892.
22. C.-Y. PENG, G.V. KORSHIN, R.L. VALENTINE, A.S. HILL, M.J. FRIEDMAN, S.H. REIBER: Characterization of elemental and structural composition of corrosion scales and deposits formed in drinking water distribution systems. *Water Research* 2010, Vol. 44, pp. 4570–4580.
23. E. VESCHETTI, L. ACHENE, E. FERRETTI, L. LUCENTINI, G. CITTI, M. OTTAVIANI: Migration of trace metals in Italian drinking waters from distribution networks. *Toxicological and Environmental Chemistry* 2010, Vol. 92, No. 3, pp. 521–535.
24. T.L. GERKE, K.G. SCHECKEL, J.B. MAYNARD: Speciation and distribution of vanadium in drinking water iron pipe corrosion by-products. *Science of the Total Environment* 2010, Vol. 408, pp. 5845–5853.
25. J. NAWROCKI, U. RACZYK-STANISŁAWIAK, J. ŚWIETLIK, A. OLEJNIK, M. SROKA: Corrosion in a distribution system. Steady water and its composition. *Water Research* 2010, Vol. 44, No. 6, pp. 1863–1862.
26. J. ŚWIETLIK, U. RACZYK-STANISŁAWIAK, J. NAWROCKI: The influence of disinfection on aquatic biodegradable organic carbon formation. *Water Research* 2009, Vol. 43, pp. 463–473.
27. J. NAWROCKI [red.]: Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne. Wyd. UAM Poznań, PWN, Warszawa 2010.
28. J.-M.R. GÉNIN, C. RUBY, A. GÉHIN, P. REFAIT: Synthesis of green rusts by oxidation of Fe(OH)₂, their products of oxidation and reduction of ferric oxyhydroxides; Eh–pH Pourbaix diagrams. *Comptes Rendus Geosciences* 2006, Vol. 338, No. 6, pp. 433–446.

Świetlik, J., Raczyk-Stanisławiak, U., Laskowski, T., Nawrocki, J. Model Investigations into the Migration of Some Elements from Cast Iron and Steel into Water Due to Pipe Corrosion. *Ochrona Środowiska* 2011. Vol. 33, No. 3, pp. 71–76.

Abstract: The corrosion of cast iron and steel filings was investigated in a static model system in order to simultaneously assess water quality variations and the composition of the corrosion products. The phase composition of the experimental corrosion products was found to be comparable with that of the actual corrosion deposits in the water-pipe network. The quantity of the corrosion products ranged between 30% and 70% of the actual corrosion products collected from a relevant surface area of a pipeline in service. Furthermore, a successive migration of sulfides, phosphorus and manganese from cast iron and steel into the

water was observed, which implies that the pipe material is a major source of origin for these elements in the tap water. At the final stage of the study, no phosphorus was detected in the water, which suggests microorganism growth in the model. Natural organic matter was gradually adsorbed onto the corrosion products being formed, which may give rise to biofilm formation. Zinc, silicon, calcium and magnesium were adsorbed onto the surface, and/or built into the structure, of the corrosion deposits. The results obtained indicate that experiments involving cast iron and steel filings may successfully simulate the processes occurring in the water-pipe network, and that the high specific surface area of the material used accelerates and enhances the corrosion process.

Keywords: Corrosion, water-pipe network, cast iron, steel, migration of elements, sulfides, phosphorus.