

Analiza metod wyznaczania wskaźników stabilności wody

An Overview of Methods for Determining Water Stability Indices

Alicja Knap-Bałdyga, Małgorzata Perchuc^{*)}

Słowa kluczowe: stabilność, woda, korozyjność, nasycenie CaCO₃, indeks, indeks Langeliera, indeks Ryznara, indeks stabilności, indeks nasycenia, indeks tworzenia osadu Puckoriusa, indeks Larsona-Skolda, indeks Riddicka, indeks Stiffa-Davisa, wskaźnik intensywności agresywności kwasowęglowej.

Streszczenie

Przedstawiono problematykę oceniania skłonności wody do wykazywania właściwości korozyjnych bądź do wytrącania osadu węglanu wapnia, na podstawie analizy różnych wskaźników stosowanych do wyznaczania stabilności wody, z uwzględnieniem ich metod obliczania, interpretacji oraz znanych ograniczeń w stosowaniu. W artykule opisano również praktyczne przykłady zastosowania wybranych wskaźników stabilności wody do oceny jej właściwości korozyjnych.

Keywords: water stability indices, chemical stability, calcium carbonate saturation, Langelier Saturation Index, Ryznar Stability Index, Puckorius Scaling Index, Larson Ratio, Stiff-Davis Index, Riddick Index, corrosion prediction.

Abstract

The problems of evaluating the scale forming or corrosive tendencies of water were presented based on the analysis of various water stability indices, taking into account their calculation methods, ways of interpretation, as well as their known limitations. The article also describes practical examples of using selected water stability indices to evaluate corrosive tendencies of water.

1. Wstęp

Do najpowszechniej stosowanych wskaźników, określających stabilność chemiczną wody należą: indeks Langeliera, indeks Ryznara oraz indeks stabilności, jednak w literaturze opisanych jest więcej wskaźników, znajdujących zastosowanie przy określaniu stabilności chemicznej wody, takich jak: indeks Larsona-Skolda, indeks Riddicka, indeks tworzenia osadu Puckoriusa, indeks Stiffa-Davisa oraz wskaźnik intensywności agresywności kwasowęglowej. [2,4]

Wymienione wskaźniki różnią się od siebie sposobem określania ich wartości – wymagają wyznaczenia metodą doświadczalną lub są obliczane na podstawie wyników analizy fizykochemicznej wody, a nawet w tym przypadku mogą się różnić formułą stosowaną do ich obliczenia, zakresem wartości jakie mogą przyjmować oraz sposobem interpretacji otrzymanych wyników.

Dostępne metody oceny stabilności wody pozwalają na wyciąganie wniosków jedynie co do kierunku spodziewanych zmian, natomiast żadna z nich nie pozwala na dokładne określenie z jaką szybkością może zachodzić korozja lub wytrącanie osadów. Wiele spośród wymienionych wskaźników jest bardziej przydatnych w zrozumieniu możliwych przyczyn potencjalnego problemu stabilności chemicznej wody niż jest użyteczne w rozumieniu predykcyjnym. [1,4]

W niniejszym artykule, stanowiącym przegląd opisanych w literaturze sposobów określania stabilności wody, omówiono wymienione wskaźniki oraz ich metody wyznaczania, z uwzględnieniem ich znanych ograniczeń. Lepsze zrozumienie i właściwe zastosowanie tych wskaźników może okazać się przydatne, zarówno przy

wyborze metody oceny stabilności chemicznej wody, jak i przy podejmowaniu decyzji dotyczących eliminowania przyczyn jej braku.

2. Tradycyjne metody określania stabilności wody

Konwencjonalne sposoby wyznaczania stabilności chemicznej wody, do których można zaliczyć m.in. metody wykorzystujące indeks Langeliera, indeks Ryznara oraz indeks stabilności, bazują na opisie równowagi węglanowo-wapniowej i jej korelacji z właściwościami korozyjnymi wody. Indeks stabilności wyznaczany jest doświadczalnie, natomiast pozostałe z wymienionych wskaźników wykorzystują odpowiednie przeliczenia, opierające się na wynikach analizy fizykochemicznej wody. [2]

Indeks Langeliera (LSI)

Indeks nasycenia Langeliera (LSI – ang. Langelier Saturation Index) charakteryzuje stan równowagi węglanowej wody i zgodnie z PN-72/C-04609 [11] pozwala na wstępną ocenę korozyjnego działania wód naturalnych zimnych na przewody z żeliwa, stali zwykłej i ocynkowanej, czyli do wytrącania lub rozpuszczania osadu węglanu wapnia. Wskaźnik ten znajduje zastosowanie przy określaniu korozyjności wody w stosunku do stali węglowej, przy założeniu, że woda wykazująca tendencję do wytrącania osadu węglanu wapnia nie ma właściwości korozyjnych. [2]

Wartość LSI [11] jest obliczana na podstawie wyników analizy fizykochemicznej wody, a dokładniej w oparciu o znajomość rzeczywistego pH analizowanej wody i pH_n wody znajdującej się w stanie równowagi węglanowej. Formuła stosowana w obliczeniach przyjmuje zależność (1)

^{*)} Alicja Knap-Bałdyga – studentka, Małgorzata Perchuc – dr inż., Politechnika Warszawska. Wydział Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska, e-mail: malgorzata.perchuc@pw.edu.pl

$$LSI = pH - pH_n \quad [-] \quad (1)$$

gdzie:

pH – zmierzona wartość odczynu wody poddawanej analizie,
 pH_n – odczyn wody w stanie nasycenia węglanem wapnia, określany na podstawie wyników analizy wody zgodnie ze wzorem (2):

$$pH_n = (9,3 + A + B) - (C + D) \quad [-] \quad (2)$$

Wielkości współczynników A, B, C oraz D określane są na podstawie znajomości wyników analizy fizykochemicznej wody, takich jak: sucha pozostałość, temperatura, twardość wapniowa oraz zasadowości ogólna, przy wykorzystaniu danych objętych zestawieniem tabelarycznym. [11]

Przyjmuje się następującą interpretację wartości indeksu Langeliera:

- $LSI > 0$ – woda ma zdolność do wytrącania osadu $CaCO_3$, a jej właściwości korozyjne są osłabione (woda jest nieagresywna),
- $LSI = 0$ – woda nie ma zdolności do wytrącania ani rozpuszczania osadu $CaCO_3$, a jej właściwości korozyjne są osłabione (woda jest stabilna),
- $LSI < 0$ – woda nie jest nasycona $CaCO_3$, zawiera agresywny CO_2 i ma zdolność do rozpuszczania osadu węglanu wapniowego, co wpływa na zwiększenie jej właściwości korozyjnych (wykazuje właściwości agresywne).

Zastosowanie indeksu Langeliera do oceny właściwości korozyjnych wody wzbudza zastrzeżenia, ponieważ nie we wszystkich przypadkach można stwierdzić zależność pomiędzy szybkością korozji stali węglowej od wartości tego wskaźnika obliczonego dla analizowanej wody. Należy zauważyć, że korozyjność wody wzrasta wprost proporcjonalnie do wzrostu stężenia chlorków, siarczanów i tlenu rozpuszczonego oraz odwrotnie proporcjonalnie do wzrostu zasadowości, czego wskaźnik ten nie uwzględnia. W związku z tym może dochodzić do sytuacji, w której analizowana woda, dla której indeks Langeliera przyjmuje wartość $LSI = 0$, zamiast być wodą stabilną będzie wykazywać właściwości korozyjne, z uwagi na podwyższone stężenie jonów Cl^- i SO_4^{2-} . [2,4]

Indeks Ryznara (RSI)

Indeks stabilności Ryznara (RSI – ang. Ryznar Stability Index) jest kolejnym popularnym wskaźnikiem, znajdującym zastosowanie przy prognozowaniu tendencji wody do wytrącania osadu lub wykazywania właściwości korozyjnych względem stali węglowej. Indeks ten opiera się na takich samych założeniach jak wskaźnik Langeliera oraz, podobnie jak LSI, jest obliczany przy wykorzystaniu odpowiednich oznaczeń i pomiarów wykonywanych w ramach analizy fizyko-chemicznej wody. Oblicza się go za pomocą wzoru (3):

$$RSI = 2pH_n - pH \quad [-] \quad (3)$$

gdzie:

pH – rzeczywisty odczyn wody poddawanej analizie,
 pH_n – odczyn wody w stanie równowagi węglanowej, określany na podstawie wyników analizy wody, wyznaczony zgodnie z metodą Langeliera.

Przedstawiane w literaturze wartości indeksu Ryznara klasyfikujące wodę jako korozyjną bądź z tendencją do wytrącania osadu węglanu wapnia nieznacznie różnią się między sobą. Klasyfikację wody, w zależności od wartości indeksu Ryznara, przedstawiono w tab. 1, przy czym należy zauważyć, że zgodnie z tą klasyfikacją w pełni stabilne uznaje się takie, dla których wartość RSI wynosi od 6,25 do 6,75. [6,10]

Tabela 1 Klasyfikacja wody w zależności od wartości indeksu Ryznara [6,10]
 Table 1. Classification of water on the basis of values of the Ryznar Stability Index. [6,10]

Wartość RSI	Właściwości wody
<5,0	silna tendencja do wytrącania osadów $CaCO_3$
5,0 – 6,0	słaba tendencja do wytrącania osadów $CaCO_3$
6,0 – 7,0	stan równowagi
7,0 – 7,5	woda o wyraźnej agresywności
> 7,5	woda o silnej agresywności

Z uwagi na fakt, że RSI wykorzystuje te same założenia co wskaźnik Langeliera oraz wykorzystuje tę samą formułę do wyznaczenia wartości pH_n , to opisane ograniczenia dla LSI, dotyczą również indeksu Ryznara. [4]

Indeks tworzenia osadu Puckoriusa (PSI)

Indeks tworzenia osadu Puckoriusa (PSI – ang. Puckorius Scaling Index) jest to wskaźnik, który w swej wartości opisuje zależność pomiędzy stanem równowagi węglanowo-wapniowej, a tendencją do wytrącania osadu, z uwzględnieniem pojemności buforowej wody. Jego podstawą jest odczyn wody w stanie nasycenia węglanem wapnia pH_n , podobnie jak ma to miejsce w przypadku indeksów Langeliera oraz Ryznara, natomiast podstawową różnicą jest to, że PSI nie wykorzystuje rzeczywistej wartości zmierzonego pH wody, a przelicza zasadowość ogólną wody na równowagowy odczyn wody pH_{eq} . [2,4,7]

Indeks tworzenia osadu Puckoriusa definiowany jest jako różnica wyrażona równaniem (4):

$$PSI = 2(pH_{eq}) - pH_n \quad (4)$$

gdzie:

pH_n – wartość odczynu wody w stanie nasycenia węglanem wapnia wyznaczona wg. metody Langeliera.

pH_{eq} – równowagowy odczyn wody po uwzględnieniu pojemności buforowej, określony wzorem (5):

$$pH_{eq} = 1,4651 \cdot \log [\text{zasadowość}] + 4,54 \quad (5)$$

Interpretacja wartości PSI jest analogiczna jak w przypadku indeksu Ryznara. Tabelaryczne porównanie klasyfikacji wody w zależności od wartości indeksów Langeliera, Ryznara i indeksu tworzenia osadu Puckoriusa przedstawiono w tab. 2.

Tabela. 2 Klasyfikacja wody w zależności od wartości indeksów Langeliera, Ryznara i Puckoriusa [4]

Table.2 Classification of water on the basis of values of the Langelier, Ryznar and Puckorius indices [4]

LSI	RSI/PSI	Właściwości wody
3,0	3,0	Woda wykazuje wyjątkowo silną tendencję do wytrącania osadów $CaCO_3$
2,0	4,0	Woda wykazuje bardzo silną tendencję do wytrącania osadów $CaCO_3$
1,0	5,0	Woda wykazuje silną tendencję do wytrącania osadów $CaCO_3$
0,5	5,5	Woda wykazuje umiarkowaną tendencję do wytrącania osadów $CaCO_3$
0,2	5,8	Woda wykazuje słabą tendencję do wytrącania osadów $CaCO_3$
0,0	6,0	Woda nie wykazuje tendencji do rozpuszczania lub wytrącania osadów $CaCO_3$
-0,2	6,5	Woda wykazuje bardzo słabą tendencję do rozpuszczania osadów $CaCO_3$
-0,5	7,0	Woda wykazuje słabą tendencję do rozpuszczania osadów $CaCO_3$
-1,0	8,0	Woda wykazuje umiarkowaną tendencję do rozpuszczania osadów $CaCO_3$
-2,0	9,0	Woda wykazuje silną tendencję do rozpuszczania osadów $CaCO_3$
-3,0	10,0	Woda wykazuje bardzo silną tendencję do rozpuszczania osadów $CaCO_3$

Indeksu tworzenia osadu Puckoriusa dotyczą analogiczne ograniczenia możliwości zastosowania przy ocenie korozyjnych właściwości wody, jak w przypadku indeksów LSI oraz RSI. Stanowi on jednak alternatywę dla tych wskaźników w przypadku, gdy analizowana woda jest silnie przesycona w węglan wapnia, jednak w wyniku niewielkiej pojemności buforowej wody wytrąca się bardzo mała ilość osadu, w związku z czym woda wykazuje właściwości korozyjne. Wówczas zastosowanie indeksu PSI pozwala uniknąć błędnej oceny właściwości korozyjnych wody. [2]

Indeks Stiffa-Davisa (ISD)

Indeks Stiffa Davisa (ISD – ang. Stiff-Davis Index) jest to wskaźnik, którego wartość oblicza się według formuły identycznej jak w przypadku indeksu Langeliera, z tą różnicą, że ISD w swej wartości uwzględnia wpływ siły jonowej na wartość odczynu wody w stanie nasycenia pH_n.

Z tego względu, pomimo podobieństw przy wyznaczaniu ISD i LSI, wskazania tych dwóch indeksów różnią się od siebie, przy czym odchylenia między nimi wzrastają wraz ze wzrostem siły jonowej. [2]

Wzór (6) określający indeks Stiffa-Davisa wygląda następująco [5,10]:

$$ISD = pH - pH_n \quad (6)$$

gdzie:

pH – zmierzona wartość odczynu wody poddawanej analizie,
pH_n – odczyn wody w stanie nasycenia węglanem wapnia, określany na podstawie wyników analizy wody zgodnie ze wzorem (7):

$$pH_n = p[Ca^{2+}] + p[HCO_3^-] + K \quad (7)$$

przy czym:

p[Ca²⁺] = -log[Ca²⁺], gdzie zawartość wapnia [Ca²⁺] wyrażona jest w [mg/l],

p[HCO₃⁻] = -log[HCO₃⁻], gdzie zasadowość ogólna [HCO₃⁻] wyrażona jest w [mg/l],

K – stała będąca funkcją siły jonowej i temperatury.

Wartość indeksu Stiffa-Davisa interpretuje się w identyczny sposób i w tym samym zakresie wartości jak w przypadku indeksu Langeliera. [2]

Różnica w wykorzystywaniu ISD oraz LSI do oceny stabilności chemicznej wody związana jest z zasoleniem analizowanej wody – LSI znajduje zastosowanie w przypadku oceny korozyjności wód niskozmineralizowanych, natomiast ISD powinien być użyty do oceny korozyjności wody o wysokim zasoleniu. [5]

Wskaźnik intensywności agresywności kwasowęglowej (I)

Wskaźnik intensywności kwasowęglowej (I) jest to indeks określający intensywność agresywności kwasowęglowej wody, w zależności od obecności agresywnego dwutlenku węgla i zawartości związanego dwutlenku węgla. [9]

Wskaźnik I obliczany jest za pomocą wzoru (8):

$$I = \frac{(CO_{2agr})^2}{CO_{2zw} + CO_{2agr}} \quad (8)$$

gdzie:

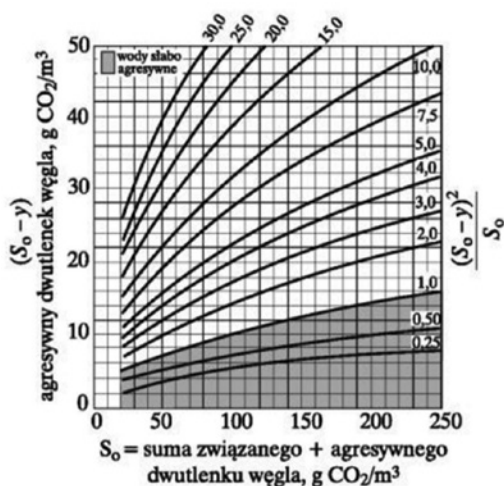
CO_{2agr} – zawartość agresywnego dwutlenku węgla, [g/m³],

CO_{2zw} – zawartość związanego dwutlenku węgla, [g/m³].

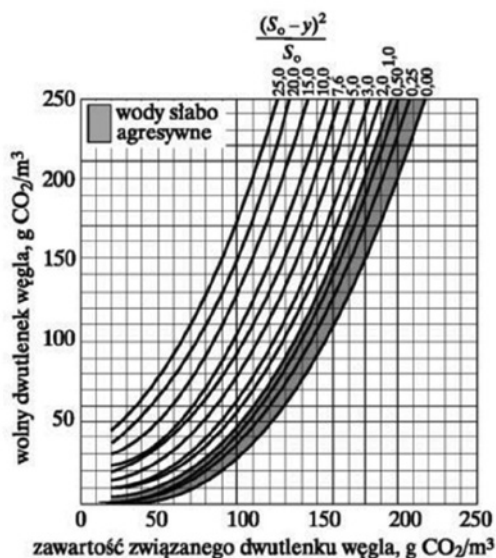
Oszacowanie wartości wskaźnika intensywności kwasowęglowej umożliwiają również odpowiednie nomogramy (rys. 1, rys. 2).

Przyjmuje się, że woda wykazuje właściwości korozyjne przy I > 1,0, natomiast dla I < 1,0 wodę uważa się za słabo agresywną.

Wskaźnik ten znajduje zastosowanie głównie do oceny korozyjności wody wodociągowej. [2,9]



Rys. 1 Nomogram do wyznaczania wskaźnika korozyjności kwasowęglowej wody [9]
Pic. 1 Nomogram for determining the carbon acid corrosivity index [9]



Rys. 2 Nomogram do wyznaczania wskaźnika korozyjności kwasowęglowej wody [9]
Pic. 2 Nomogram for determining the carbon acid corrosivity index [9]

Indeks stabilności (IS)

Indeks stabilności wody IS, podobnie jak indeks Langeliera i indeks Ryznara, opisuje tendencję wody do wytrącania lub rozpuszczania osadu węglanu wapnia w zależności od jej stanu równowagi węglano-wapniowej, choć różni się od wymienionych indeksów sposobem wyznaczania. Is jest wskaźnikiem wyznaczanym doświadczalnie, poprzez porównanie parametrów jakościowych wody przed i po nasyceniu jej węglanem wapnia. Laboratoryjne wyznaczanie stabilności wody opiera się na założeniu, że wody stabilne nie mogą zawierać agresywnego dwutlenku węgla – zawartość agresywnego CO₂ określa się analitycznie oznaczając zasadowość ogólną wody lub jej odczyn, przed i po kontakcie z CaCO₃. [6]

Indeks stabilności wyznacza się korzystając ze wzoru (9)

$$IS = \frac{pH_{rz}}{pH_n} = \frac{Z_{rz}}{Z_n} [-] \quad (9)$$

gdzie:

pH_{rz} – odczyn wody zmierzony przy danej temperaturze, [-]

pH_n – odczyn wody w stanie nasycenia węglanem wapnia, [-]

Z_{rz} – zasadowość ogólna wody przed jej wytrąsaniem z CaCO₃, [mval/l]

Z_n – zasadowość ogólna wody po jej wytrąsaniu z CaCO₃, [mval/l]

Interpretacja wartości IS jest następująca:

- IS > 1 – wodę uznaje się za zdolną do wytrącania osadu węglanu wapnia,
- IS = 1 – wodę uznaje się za stabilną chemicznie, tj. niezdolną do wytrącania osadu węglanu wapnia i nie wykazującą właściwości korozyjnych,
- IS < 1 – wodę uznaje się za zdolną do rozpuszczania węglanu wapnia, w związku z czym posiada właściwości korozyjne. [6]

Pozostałe metody określania stabilności wody

Uwzględniając ograniczenia stosowalności indeksów stabilności wyliczanych wyłącznie w oparciu o założenia dotyczące stanu równowagi węglanowo-wapniowej wody i związaną z tym nieadekwatność prognoz dotyczących tendencji wody do wykazywania właściwości korozyjnych w niniejszym artykule przedstawiono również inne wskaźniki służące do określania stabilności wody niezależnie od jej stanu równowagi węglanowo-wapniowej. [4]

Indeks Larsona-Skolda (LR)

Indeks Larsona-Skolda (LR – ang. Larson Ratio) jest to indeks należący do grupy wskaźników opisujących właściwości korozyjne wody niezależnie od jej stanu równowagi węglanowo-wapniowej, ale z uwzględnieniem korozyjnego działania siarczanów i chlorów oraz właściwości tworzenia warstw ochronnych przez występujące w wodzie wodorowęglany. LR opisuje korozyjne oddziaływanie wody względem rurociągów żeliwnych i stalowych oraz informuje o możliwym narażeniu na korozję wżerową materiałów, z którymi analizowana woda wchodzi w kontakt.

Wartość indeksu Larsona-Skolda obliczana jest na podstawie wzoru (10)

$$LR = \frac{[Cl^-] + [SO_4^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (10)$$

gdzie stężenia wymienionych składników wyrażone są w mval/dm³.

Lub (11)

$$LR = \frac{[Cl^-] + 2[SO_4^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (11)$$

gdzie stężenia wymienionych składników wyrażone są w mmol/dm³.

Interpretacja wartości indeksu Larsona-Skolda wygląda następująco:

- LR < 0,2 – woda nie wykazuje właściwości korozyjnych,
- 0,2 < LR < 0,4 – woda wykazuje słabe właściwości korozyjne,
- 0,4 < LR < 0,5 – woda wykazuje lekkie właściwości korozyjne,
- 0,5 < LR < 1 – woda wykazuje średnie właściwości korozyjne,
- LR > 1 – woda wykazuje silne właściwości korozyjne.

Według innej charakterystyki podawanej w literaturze, interpretacja wartości LR wygląda jak poniżej:

- LR < 0,8 – chlorki i siarczany prawdopodobnie nie utrudniają tworzenia naturalnej warstwy ochronnej osadu,
- 1,0 < LR < 1,2 – chlorki i siarczany mogą utrudniać tworzenie naturalnej warstwy ochronnej osadu,
- LR > 1,2 – chlorki i siarczany mogą w istotny sposób utrudniać tworzenie naturalnej warstwy ochronnej osadu, co może powodować korozję. [8]

Opisywana w literaturze modyfikacja indeksu Larsona-Skolda uwzględnia dodatkowo stężenie azotanów i ich wpływ na korozyjne właściwości wody. Wówczas wskaźnik LR oblicza się wykorzystując zależność (12)

$$LR = \frac{[Cl^-] + [SO_4^{2-}] + [NO_3^-]}{[HCO_3^-]} \quad (12)$$

gdzie stężenia wymienionych składników również wyrażone są w mval/dm³.

Należy podkreślić, że indeks Larsona-Skolda odnosi się do innego mechanizmu korozji niż wymienione wcześniej wskaźniki, w związku z czym nawet w przypadku uzyskania wartości indeksu Ryznara

świadczących o stabilności chemicznej wody, wartość indeksu Larsona-Skolda dla tej samej wody może przyjmować wysokie wartości, świadczące o narażeniu na korozję wżerową. [3,8]

Wskaźnik ten nie powinien być stosowany do oceny właściwości korozyjnych wody o zasadowości $Z_m < 0,5$ [mval/dm³] lub $Z_m > 7,0$ [mval/dm³]. [2]

Indeks Riddicka (RI)

Indeks Riddicka (RI – ang. Riddick Index) został opracowany w ramach próby stworzenia wskaźnika określającego stabilność wody z uwzględnieniem wszystkich parametrów jakości wody, które mogą wpływać na jej właściwości korozyjne. RI uwzględnia w swojej wartości oprócz stężenia jonów azotanowych również zawartość tlenu rozpuszczonego i krzemionki, a także zasadowość i twardość ogólną wody. [4,9]

Oblicza się go zgodnie z formułą (13):

$$RI = \frac{75}{zas} \left[CO_2 + 0,5 \cdot (tw - zas) + Cl^- + 2NO_3^- \left(\frac{10}{SiO_2} \right) \cdot \left(\frac{O_{2rozp} + 2}{O_{2rozp,satur}} \right) \right] \quad (13)$$

gdzie:

tw – twardość wody, [g CaCO₃/m³],

zas – zasadowość wody, [g CaCO₃/m³],

NO₃ – – zawartość azotanów (V), [g N/m³],

SiO₂ – – zawartość krzemionki, [g /m³],

CO₂ – zawartość dwutlenku węgla, [g/m³],

O_{2rozp} – stężenie tlenu rozpuszczonego, [g/m³].

Przyjmuje się następującą interpretację wartości tego wskaźnika:

- RI < 25 – woda nie wykazuje własności korozyjnych,
- 26 < RI < 50 – woda wykazuje umiarkowane właściwości korozyjne,
- 61 < RI < 75 – woda wykazuje silne właściwości korozyjne,
- RI > 75 – woda wykazuje bardzo silne właściwości korozyjne.

Nie zaleca się stosowania go do oceny korozyjności wód o podwyższonej twardości, z uwagi na fakt, że został on opracowany na podstawie danych dla miękkich wód z północno-wschodnich Stanów Zjednoczonych. [4,9]

Ocena ryzyka wystąpienia korozji wg PN-EN 12502

Oceny stabilności wody oraz ryzyka wystąpienia korozji, związanego z brakiem wspomnianej stabilności wody, można dokonać również w oparciu o PN-EN 12502 będącą obowiązującą normą dotyczącą ochrony materiałów przed korozją i zawierającą wytyczne do oceny ryzyka wystąpienia korozji w systemach rozprzodzenia i magazynowania wody. Norma ta zaleca prowadzenie badań nad czynnikami wpływającymi na ryzyko wystąpienia korozji materiałów żelaznych i ocynkowanych zanurzeniowo, stali odpornych na korozję i innych. [13]

Ocena ryzyka wystąpienia korozji wżerowej dla materiałów żelaznych ocynkowanych zanurzeniowo – wskaźnik S₁

Ryzyko wystąpienia korozji wżerowej zgodnie z PN-EN 12502-3 określa się za pomocą wskaźnika S₁ uwzględniającego zawartość w wodzie chlorków c(Cl⁻), azotanów c(NO₃⁻), siarczanów c(SO₄²⁻) i wodorowęglanów c(HCO₃⁻) i definiowanego zgodnie z (14):

$$S_1 = \frac{c(Cl^-) + c(NO_3^-) + 2c(SO_4^{2-})}{c(HCO_3^-)} \quad (14)$$

gdzie wszystkie stężenia wyrażone są w [mmol/l].

Jak podaje norma PN-EN 12502-3 ryzyko wystąpienia korozji wżerowej zwiększa się wraz ze wzrostem wartości S₁ oraz występowanie korozji wżerowej jest mało prawdopodobne przy wartościach S₁ < 0,5 i bardzo prawdopodobne przy wartościach S₁ > 3. [13]

Dodatkowo przyjmuje się, że korozja wżerowa nie występuje przy c(O₂) ≤ 0,003 mmol/l oraz, że aniony wodorowęglanowe w połączeniu z kationami wapnia mają działanie inhibujące przy stężeniach:

- c(HCO₃⁻) ≥ 2,0 mmol/l

- $c(\text{Ca}^{2+}) \geq 0,5 \text{ mmol/l}$

Ocena ryzyka wystąpienia korozji selektywnej dla materiałów żelaznych ocynkowanych zanurzeniowo – wskaźnik S_2

Ryzyko wystąpienia korozji selektywnej zgodnie z PN-EN 12502-3 określa się za pomocą wskaźnika S_2 uwzględniającego inhibujący wpływ jonów azotanowych oraz stymulujący wpływ jonów chlorkowych i siarczanowych. Wartość S_2 oblicza się na podstawie równania (15):

$$S_2 = \frac{c(\text{Cl}^-) + 2c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{NO}_3^-)} \quad (15)$$

gdzie wszystkie stężenia wyrażone są w [mmol/l].

Według Normy podatność na korozję selektywną uważa się za małą, gdy wartość S_2 jest poniżej 1 lub powyżej 3, lub gdy $c(\text{NO}_3^-)$ wynosi mniej niż 0,3 mmol/l. [13]

Ocena ryzyka wystąpienia korozji wżerowej dla materiałów z miedzi i stopów miedzi – wskaźnik S

Norma PN-EN 12502-2 podaje, że korozja wżerowa miedzi w cieplej wodzie jest głównie spowodowana składem wody oraz jej temperaturą i ogranicza się do wód o $\text{pH} < 7,0$ z zawartością wodorowęglanów mniejszą niż 1,5 mmol/l oraz z wysoką zawartością siarczanów.

Zgodnie z PN-EN 12502-2 ryzyko wystąpienia korozji wżerowej dla materiałów z miedzi i stopów miedzi określa wartość współczynnika S i uznaje się, że podatność na korozję zwiększa się, gdy (16):

$$S = \frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{SO}_4^{2-})} < 1,5 \quad (16)$$

gdzie wszystkie stężenia wyrażone są w [mmol/l]. [13]

Przedstawiona analiza, sposobów zmierzających do oceny stabilności wody, wskazuje na złożoność problemu i brak jednoznacznej metody określenia procesów mogących zajść podczas magazynowania i dystrybucji wody.

Tabela 3 Wyniki obliczeń wskaźników stabilności.

Table 3. Values of water stability indices.

Oznaczenia	Jednostki	Pdz	Pdz	Pdz	Pdz	Pdz	Pdz	Uzd	Uzd	Uzd
Woda badana	Numer próby	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temperatura	°C	10	10	10	8,9	8,9	10	17,9	18	17,8
pH		7,63	7,76	7,53	7,84	7,86	7,07	6,8	6,96	7,29
Twardość ogólna	mval/l	4,9	3,5	3,4	5,0	3,1	3,55	4,45	4,45	4,8
Twardość wapniowa	mval/l	3,92	2,8	2,72	4,0	2,48	2,84	3,55	3,55	4,1
Zasadowość ogólna	mval/l	4,39	3,0	1,80	2,0	6,8	3,3	3,1	3,1	3,4
	mg CaCO ₃ /l	219,67	150	90,16	100	340	165	155	155	170
Siarczany	mval/l	0,229	0,271	0,688	0,208	0,323	0,167	0,099	0,099	0,0951
Chlorki	mval/l	0,60	0,40	1,25	0,349	3,606	0,301	11,58	11,58	12,68
Azotany	mval/l	0,0117	0,0024	0,0044	0,497	0,0022	0,0081	4,16	5,58	7,26
Zawartość Ca ²⁺	mg/l	78,4	56	54,4	80	49,6	56,8	71	71	82
Sucha pozostałość	mg/l	207,35	181,5	171,05	106,15	507,65	139,7	2,2	2,3	2
OCENA STABILNOŚCI WODY										
Wartość A	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
Wartość B	-	2,3	2,3	2,3	2,4	2,4	2,3	2,1	2,1	2,1
Wartość C	-	1,9	1,8	1,7	1,9	1,7	1,8	1,9	1,9	1,9
Wartość D	-	2,3	2,2	2,0	2,0	2,5	2,2	2,2	2,2	2,2
pHn	$\text{pHn} = (9,3 + A + B) - (C + D)$	7,5	7,7	8	7,9	7,7	7,7	7,4	7,4	7,4
pHeq	$\text{pHeq} = 1,4651 \cdot \log [\text{Zas}] + 4,54$	7,97	7,73	7,40	7,47	8,25	7,79	7,75	7,75	7,81
Indeksy	Równanie	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Langelieria LSI	$\text{LSI} = \text{pH} - \text{pHn}$	0,13	0,06	-0,47	-0,06	0,16	-0,63	-0,6	-0,44	-0,11
Ryznara RSI	$\text{RSI} = 2\text{pHn} - \text{pH}$	7,37	7,64	8,47	7,96	7,54	8,33	8	7,84	7,51
Puckoriusa PSI	$\text{PSI} = 2\text{pHeq} - \text{pHn}$	8,44	7,76	6,81	7,04	8,80	7,88	8,10	8,10	8,22
Larsona-Skolda LR	$\text{LR} = (\text{Cl}^- + [\text{SO}_4^{2-}]) / [\text{HCO}_3^-]$	0,19	0,22	1,07	0,28	0,58	0,14	3,77	3,77	3,76

4. Przykłady zastosowania wybranych wskaźników

Ocena stabilności wody na podstawie analizy fizyczno-chemicznej wody z wybranych ujęć doświadczalnych

W celu porównania oceny stabilności wody według ww. wskaźników, wykonano obliczenia, dla dziewięciu wód ujmowanych z ujęć podziemnych i powierzchniowych, pobranych z różnych punktów czerpalnych. Wykorzystując wyniki analizy fizyczno-chemicznej jakości wód badanych, wyznaczono wartości liczbowe wskaźników stabilności chemicznej: indeks Langelieria, indeks Ryznara, indeks tworzenia osadu Puckoriusa oraz indeks Larsona-Skolda. Na podstawie wyliczonych wartości określono tendencje każdej wody do strącania bądź rozpuszczania osadów.

Otrzymane wartości analizowanych wskaźników stabilności wody i oceny ryzyka wystąpienia korozji dla poszczególnych materiałów instalacyjnych oraz wykorzystane w obliczeniach parametry jakości poszczególnych wód przedstawiono w tab. 3 i 4. W tabl. 5 i 6 przedstawiono klasyfikację wody wg odpowiednich dla każdego wskaźnika ocen.

Różnicę wskaźników poszczególnych indeksów można zaobserwować na przykładzie próby wody nr 1, dla której:

- LSI > 0 co wskazuje na brak właściwości korozyjnych i lekką tendencję wody do wytrącania osadu węglanu wapnia,
 - RSI > 7,0 co wskazuje na wyraźną agresywność wody,
 - PSI > 8,0 co wskazuje na umiarkowaną tendencję wody do rozpuszczania osadów węglanu wapnia (woda ma właściwości korozyjne),
 - LR < 0,2 co wskazuje na brak właściwości korozyjnych wody.
- Ponadto analizując wyniki obliczeń zamieszczonych w tabelach 3 i 4, stwierdzono, że:
- Dla przedstawionych w zestawieniu wód wyliczone wskaźniki stabilności przeważająco wskazywały na właściwości korozyjne.
 - Zauważono, że wartości różnych wskaźników, choć obliczone dla tej samej próby wody, wskazywały na różną intensywność agresywności analizowanej wody, wahając się od słabych do silnych właściwości korozyjnych.
 - Równocześnie w przypadku prób wody nr 1 i 6 otrzymane wartości indeksu Larsona-Skolda wskazują na brak właściwości korozyjnych analizowanych wód, podczas, gdy pozostałe wskaźniki klasyfikują je jako agresywne.

Tabela 4 Wyniki obliczeń wskaźników ryzyka wystąpienia korozji S1, S2 i S.

Table 4 Values of corrosion risk indicators S1, S2 and S.

Oznaczenia	Jednostki	Pdz	Pdz	Pdz	Pdz	Pdz	Pdz	Uzd	Uzd	Uzd
Numer próby	-	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Zasadowość og.	mval/l	4,39	3,0	1,80	2,0	6,8	3,3	3,1	3,1	3,4
Wodorowęglany	mg HCO ₃ /l	268	183	110	122	414,8	201,3	189,1	189,1	207,4
Siarczany	mval/l	0,229	0,271	0,688	0,208	0,323	0,167	0,099	0,099	0,0951
Chlorki	mval/l	0,60	0,40	1,25	0,349	3,606	0,301	11,58	11,58	12,68
Azotany	mval/l	0,0117	0,0024	0,0044	0,497	0,0022	0,0081	4,16	5,58	7,26
OCENA RYZYKA WYSTĄPIENIA KOROZJI										
Ryzyko wystąpienia korozji wżerowej dla materiałów żelaznych ocynkowanych	$S_1 = ([Cl^-] + [NO_3^-] + 2[SO_4^{2-}]) / [HCO_3^-]$	0,19	0,22	1,08	0,53	0,58	0,14	5,11	5,57	5,89
Ryzyko wystąpienia korozji selektywnej dla materiałów żelaznych ocynkowanych	$S_2 = ([Cl^-] + 2[SO_4^{2-}]) / [NO_3^-]$	70,81	275,44	445,07	1,12	1804,22	58,04	2,81	2,09	1,76
Ryzyko wystąpienia korozji wżerowej dla materiałów z miedzi i stopów miedzi	$S = [HCO_3^-] / [SO_4^{2-}]$	38,34	22,15	5,25	19,20	42,12	39,60	62,65	62,65	71,50

Tabela 5 Ocena właściwości korozyjnych wód na podstawie wskaźników stabilności Langeliera LSI, Ryznara RSI, Puckoriusa PSI, Larsona-Skolda LR

Table 5 Evaluation of corrosive tendencies of water on the basis of the following stability indices: Langelier LSI, Ryznar RSI, Puckorius PSI, Larson-Skold LR.

Woda 1		Woda 2		Woda 3	
Indeks	Ocena	Indeks	Ocena	Indeks	Ocena
LSI	lekka tendencja do wytrącania osadu	LSI	na granicy stabilności	LSI	lekko agresywna
RSI	wyraźnie agresywna	RSI	woda o silnej agresywności	RSI	woda o silnej agresywności
PSI	woda o umiarkowanej tendencji do rozpuszczania osadów	PSI	woda o umiarkowanej tendencji do rozpuszczania osadów	PSI	woda o słabej tendencji do rozpuszczania osadów
LR	woda nie ma właściwości korozyjnych	LR	słabe właściwości korozyjne	LR	średnie właściwości korozyjne
Woda 4		Woda 5		Woda 6	
Indeks	Ocena	Indeks	Ocena	Indeks	Ocena
LSI	na granicy stabilności	LSI	lekka tendencja do wytrącania osadu	LSI	lekko korozyjna
RSI	woda o silnej agresywności	RSI	woda o silnej agresywności	RSI	woda o silnej agresywności
PSI	woda o słabej tendencji do rozpuszczania osadów	PSI	woda o silnej tendencji do rozpuszczania osadów	PSI	woda o umiarkowanej tendencji do rozpuszczania osadów
LR	słabe właściwości korozyjne	LR	średnie właściwości korozyjne	LR	brak właściwości korozyjnych
Woda 7		Woda 8		Woda 9	
Indeks	Ocena	Indeks	Ocena	Indeks	Ocena
LSI	lekko korozyjna	LSI	lekko korozyjna	LSI	lekko korozyjna
RSI	woda o silnej agresywności	RSI	woda o silnej agresywności	RSI	woda o silnej agresywności
PSI	woda o umiarkowanej tendencji do rozpuszczania osadów	PSI	woda o umiarkowanej tendencji do rozpuszczania osadów	PSI	woda o umiarkowanej tendencji do rozpuszczania osadów
LR	silne właściwości korozyjne	LR	silne właściwości korozyjne	LR	silne właściwości korozyjne

Tabela 6. Ocena właściwości korozyjnych wód na podstawie wskaźników ryzyka wystąpienia korozji S1, S2 i S.

Table 6 Evaluation of corrosive tendencies of water on the basis of corrosion risk indicators S1, S2 and S.

Woda 1		Woda 2		Woda 3	
Indeks	Ocena	Indeks	Ocena	Indeks	Ocena
S1	małe ryzyko wystąpienia korozji	S1	małe ryzyko wystąpienia korozji	S1	średnie ryzyko wystąpienia korozji
S2	bardzo małe ryzyko wystąpienia korozji	S2	bardzo małe ryzyko wystąpienia korozji	S2	bardzo małe ryzyko wystąpienia korozji
S	bardzo małe ryzyko wystąpienia korozji	S	bardzo małe ryzyko wystąpienia korozji	S	bardzo małe ryzyko wystąpienia korozji
Woda 4		Woda 5		Woda 6	
Indeks	Ocena	Indeks	Ocena	Indeks	Ocena
S1	średnie ryzyko wystąpienia korozji	S1	średnie ryzyko wystąpienia korozji	S1	małe ryzyko wystąpienia korozji
S2	średnie ryzyko wystąpienia korozji	S2	bardzo małe ryzyko wystąpienia korozji	S2	bardzo małe ryzyko wystąpienia korozji
S	bardzo małe ryzyko wystąpienia korozji	S	bardzo małe ryzyko wystąpienia korozji	S	bardzo małe ryzyko wystąpienia korozji
Woda 7		Woda 8		Woda 9	
Indeks	Ocena	Indeks	Ocena	Indeks	Ocena
S1	duże ryzyko wystąpienia korozji	S1	duże ryzyko wystąpienia korozji	S1	duże ryzyko wystąpienia korozji
S2	średnie ryzyko wystąpienia korozji	S2	średnie ryzyko wystąpienia korozji	S2	średnie ryzyko wystąpienia korozji
S	bardzo małe ryzyko wystąpienia korozji	S	bardzo małe ryzyko wystąpienia korozji	S	bardzo małe ryzyko wystąpienia korozji

5. Podsumowanie

Wykonana analiza potwierdziła wnioski sformułowane przez Ghazi Ozair [4], że wyznaczenie i porównanie kilku wskaźników stabilności wody, uzyskanych poprzez zastosowanie różnych metod obliczeniowych, pozwala na otrzymanie bardziej miarodajnego obrazu zachowania wody niż w przypadku zastosowania tylko jednego wskaźnika. Wynika to z faktu, że indeksy te wyznaczone są w oparciu o różne czynniki wpływające na korozyjne właściwości wody, jednocześnie nie uwzględniając innych parametrów, które również mogą mieć na to wpływ.

W związku z powyższym zalecane jest stosowanie kilku wskaźników stabilności wody, w celu wnioskowania o właściwościach korozyjnych wody, bądź jej tendencji do wytrącania osadu węglanu wapnia.

LITERATURA

- [1] Alsqqar, Awatif S., Basim H. Khudair, Sura Kareem Ali. 2014. "Evaluating Water Stability Indices from Water Treatment Plants in Baghdad City" *Journal of Water Resource and Protection* (6):1344-1351.
- [2] Falewicz, Piotr, Drela I., Kuczkowska S. 2008. "Agresywność korozyjna wód użytkowych". *Ochrona przed korozją* (4-5): 187-190.
- [3] Marjanowski, Jan, Nalikowski A. 2007. "Jakość wody w układach chłodzenia cz. II", *Przegląd mleczarski*, 6.
- [4] Ozair, Ghazi, 2012 "An Overview of Calcium Carbonate Saturation Indices as a Criterion to Protect Desalinated Water Transmission Lines from Deterioration" *Nature Environment and Pollution Technology An International Quarterly Scientific Journal*, Vol. 11,(2):203-212.
- [5] Palazzo A., van der Merwe J., Combrink G., 2015. "The accuracy of calcium-carbonate-based saturation indices in predicting the corrosivity of hot brackish water towards mild steel" *The Journal of Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 115 :1229-1238.
- [6] Perchuć, Małgorzata, Apolinarski M., Wąsowski J. "Procesy jednostkowe w technologii wody", Warszawa, 2008.
- [7] Sapińska-Śliwa, Aneta, „Warunki technologiczno-ekonomiczne zagospodarowania wody termalnej w Uniejowie”. AGH, Kraków 2009.str.31
- [8] Siwiec, Tadeusz, Michel M., Reczek L., 2016. "Wpływ napowietrzania na zmianę agresywności korozyjnej wody podziemnej w stosunku do stali i betonu" *Acta Scientiarum Polonorum*, 15 (1): 95-105.
- [9] Świdarska-Bróz, Maria, Kowal A., 2009 „Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia.”, Warszawa.
- [10] Tomaszewska Barbara, 2018. "Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia", Kraków.
- [11] PN-72/C04609 Wstępna jakościowa ocena korozyjnego działania zimnych wód naturalnych na przewody z żeliwa, stali zwykłej lub ocynkowanej.
- [12] Water Treatment Handbook, Degremont, vol.1 1991
- [13] PN-EN 12502 – 3. Ochrona materiałów przed korozją. Wytyczne do oceny ryzyka wystąpienia korozji w systemach rozprowadzania i magazynowania wody.