

Porównanie wskaźników stabilności wody powierzchniowej z rzeki po procesie koagulacji siarczanem glinu

Comparison of water stability indices of surface water from the river after the coagulation process with the use of aluminum sulphate

Alicja Knap-Bałdyga, Małgorzata Perchuć*

Słowa kluczowe: woda powierzchniowa, stabilność, korozyjność, nasycenie CaCO_3 , wskaźniki stabilności, indeks nasycenia, indeks stabilności, indeks Langeliera, indeks Ryznara, indeks tworzenia osadu Puckoriusa, indeks Larsona-Skolda, koagulacja, siarczan glinu.

Streszczenie

W artykule przedstawiono problem intensyfikującego wpływu procesu koagulacji na korozyjne właściwości wody, na przykładzie przeprowadzonych badań nad stabilnością chemiczną wody powierzchniowej po koagulacji wzrastającymi dawkami siarczanu glinu. Omówiono wyniki przeprowadzonych badań, metody zastosowane do oceny stabilności chemicznej analizowanej wody przy wykorzystaniu różnych indeksów stabilności oraz porównanie ich wskazań.

Keywords: surface water, water stability, corrosive tendencies of water, calcium carbonate saturation, water stability indices, Langelier Saturation Index, Ryznar Stability Index, Puckorius Scaling Index, Larson Ratio, corrosion prediction, coagulation, aluminum sulfate.

Abstract

The article presents the problem of the intensifying influence of the coagulation process on the corrosive properties of water, based on the example of conducted research on the chemical stability of surface water after coagulation with increasing doses of aluminum sulphate. The results of research, methods used to assess the chemical stability of the analyzed water with the use of various stability indices and the comparison of their indications are discussed.

Wstęp

Wody powierzchniowe, charakteryzujące się podwyższoną barwą i mętnością, – wywołanymi obecnością zanieczyszczeń głównie organicznych, występujących w formie zawieszonych bądź koloidalnej. Przed wprowadzeniem do sieci wodociągowej woda musi być poddana uzdatnieniu, w zakresie wynikającym z różnicy pomiędzy jakością wody surowej a wymaganą jakością wody przeznaczoną do spożycia. Oczyszczenie ujmowanej wody jest konieczne zawsze przed wprowadzeniem wody do sieci wodociągowej. Procesami podstawowymi, przy usuwaniu barwy i mętności wody, jest koagulacja, najczęściej prowadzona za pomocą siarczanu glinu oraz sedymentacja. Woda po koagulacji wykazuje obniżone pH i zawartość wodorowęglanów wapnia i magnezu a zwiększoną zawartość dwutlenku węgla i siarczanów. Zmiana chemicznego składu wody powoduje obniżenie stabilności wody. Woda niestabilna wchodzi w interakcje z materiałami z jakimi się kontaktuje podczas magazynowania i dystrybucji. Prowadzi to do wytrącania osadów w sieci, korozji przewodów, uzbrojenia sieci i zbiorników magazynowych, a w konsekwencji do pogorszenia jakości wody kierowanej do odbiorców. [1,5,7,10,15]

Przenikanie do wody produktów korozji wiąże się z pogorszeniem jej jakości, w wyniku uszkodzenia elementów systemu zaopatrzenia w wodę, z jakimi taka woda wchodzi w kontakt. Natomiast tendencja wody do wytrącania osadu węglanu wapnia, sprzyja odkładaniu się osadów i pogorszeniu warunków hydraulicznych przepływu,

w wyniku zmniejszenia przepustowości przewodów i zwiększenia ich chropowatości, w rezultacie prowadząc do wystąpienia korozji podosadowej i powstawania niedrożności w przewodach systemu dystrybucji wody.

Wśród głównych czynników warunkujących brak stabilności chemicznej wody, należy wymienić brak równowagi węglanowo-wapniowej i zawartość wolnego dwutlenku węgla, choć wpływ na stabilność chemiczną wody ma również wiele innych parametrów jakościowych, m.in.: pH, zasadowość i stężenie jonów chlorkowych, siarczanowych i azotanowych.

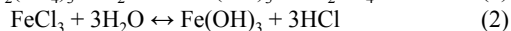
Wody powierzchniowe, choć zwykle znajdują się w stanie równowagi węglanowo-wapniowej i nie zawierają wolnego dwutlenku węgla, mogą wykazywać agresywność, spowodowaną np. niską zasadowością lub nadmierną zawartością jonów wodorowych, to ich właściwości korozyjne mogą ulec intensyfikacji w wyniku niektórych procesów uzdatniania, a szczególnie procesu koagulacji. [5,7]

W technologii wody koagulacja jest procesem powszechnie stosowanym w celu poprawienia jakości wody powierzchniowej, przez obniżenie zawartości składników wody wywołujących barwę, mętność i utleniałość. Jakość wody po koagulacji jest warunkowana stopniem usunięcia zanieczyszczeń. Konsekwencją koagulacji jest również wzrost agresywności wody. [3,9]

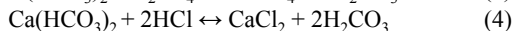
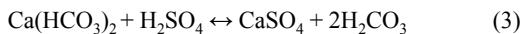
Wzrost korozyjności wody poddanej procesowi koagulacji jest związany z reakcjami zachodzącymi po wprowadzeniu do wody

* mgr inż. Alicja Knap-Bałdyga, dr inż. Małgorzata Perchuć, Politechnika Warszawska. Wydział Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska

koagulantów, wśród których należy wymienić sole glinu i żelaza m.in.: siarczan glinu $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ i chlorek żelaza (III) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, jako związki powszechnie stosowane do prowadzenia procesu koagulacji. Po wprowadzeniu do wody sole glinu i żelaza ulegają dysocjacji i hydrolizie, której produktami są odpowiednio wodorotlenek glinu i wodorotlenek żelaza oraz silne kwasy mineralne, takie jak H_2SO_4 lub HCl (1), (2):



Kwasy mineralne powstałe w wyniku reakcji (1) i (2) ulegają reakcji zobojętnienia przez obecne w wodzie wodorowęglany, tworzące naturalną zasadowość wody, co przebiega zgodnie z reakcjami (3), (4):



W wyniku reakcji (3) i (4) następuje zużycie zasadowości wody, a powstający kwas węglowy ulega przekształceniu w wodę i dwutlenek węgla.

Jak wynika z reakcji (1) – (4) proces koagulacji skutkuje nie tylko poprawą jakości wody, przez obniżenie barwy, mętności i zawartości OWO, ale również zużyciem zasadowości wody oraz jej zakwaszeniem, co w rezultacie powoduje intensyfikację właściwości korozyjnych uzdatnianej wody. Stopień w jakim zachodzi zmniejszenie zasadowości oraz spadek pH oczyszczanej wody, zmienia się zależnie od rodzaju stosowanego reagenta i jego dawki. Wynika to z faktu, że zużycie zasadowości oraz obniżenie pH wody jest powiązane z ilością powstającego wolnego dwutlenku węgla. [5,7,8,9]

Z uwagi na naruszenie równowagi węglanowej, woda po koagulacji powinna zostać poddana kompleksowej analizie poziomu jej stabilności chemicznej. Do wyznaczenia stabilności wody stosowane są różne wskaźniki proponowane przez różnych autorów. Proponowane metody różnią się między sobą sposobem określania ich wartości, formułą stosowaną do ich obliczenia, zakresem wartości jakie mogą przyjmować i sposobem ich interpretacji. [2]

Przedmiot i metody badań

Celem prezentowanych badań było określenie poziomu stabilności chemicznej wody powierzchniowej pochodzącej z rzeki, po poddaniu jej procesowi koagulacji za pomocą wzrastających dawek siarczanu glinu. Oceny stabilności badanej wody dokonano przy wykorzystaniu różnych wskaźników stabilności – indeksu stabilności *IS*, indeksu Langeliera (*LSI*), indeksu Ryznara (*RSI*), indeksu tworzenia osadu Puckoriusa (*PSI*) oraz indeksu Larsona-Skolda (*LR*). Porównanie ich wskazań, pozwoliło na dokonanie kompleksowej oceny właściwości wody. Wyznaczone indeksy stabilności wody uwzględniają w swych wartościach różne czynniki wpływające na korozyjne właściwości wody.

Dla próbek wody pobranych czterokrotnie, w odstępach tygodniowych, w okresie od marca do kwietnia 2022 r., wykonano szereg badań obejmujących przeprowadzenie procesu koagulacji objętościowej, przy zastosowaniu wzrastających dawek siarczanu glinu, wynoszących: 40, 60, 80 i 100 mg/l. Koagulację objętościową wybraną dawką koagulantu przeprowadzono w uprzednio dobrze wymieszanych próbach wody surowej o objętości 10 litrów, przy wykorzystaniu 10% roztworu siarczanu glinu i przy naturalnym pH wody. W testach koagulacji objętościowej stosowano szybkie mieszanie próbki przez 1 min z prędkością 200 obr./min, a następnie wolne mieszanie przez 30 min z prędkością 30 obr./min. Po koagulacji próbki wody poddano sedymentacji wytworzonej zawiesiny kłaczkowatej, trwającej jedną godzinę.

Bezpośrednio po zakończeniu koagulacji przeprowadzono badania nad doświadczalnym określeniem stabilności chemicznej wody, polegającym na godzinnym wytrząsaniu 400 ml badanej wody z 10 gramami $CaCO_3$, a następnie na odstawieniu jej do 30 minutowej sedymentacji i sklarowaniu poprzez dekantację i filtrację na papierowych sączkach o porowatości $0,45\mu m$, w celu wyznaczenia indeksu stabilności *IS*, zgodnie z zależnością (1):

$$IS = \frac{pH}{pH_s} = \frac{Z}{Z_s} [-] \quad (1)$$

gdzie:

pH – odczyn wody zmierzony przed jej wytrząsaniem z $CaCO_3$, [-]

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

Z – zasadowość ogólna wody przed jej wytrząsaniem z $CaCO_3$, [mval/l]

Z_s – zasadowość ogólna wody po jej wytrząsaniu z $CaCO_3$, [mval/l]

Przy ocenie stabilności chemicznej badanej wody za pomocą wskaźnika *IS*, za próbki stabilne pod względem chemicznym uznawano takie, dla których wyznaczone wartości indeksu stabilności wynosiły $IS=1,00\pm 1,1$, w przypadku przekroczenia tej wartości wodę klasyfikowano jako wodę o tendencji do wytrącania osadu węglanu wapnia, natomiast dla próbek wody, dla których $IS < 1,0$, badaną wodę uznawano za wodę o właściwościach korozyjnych. [2,5]

W ramach analizy fizykochemicznej wody po procesie koagulacji w pierwszej kolejności oznaczono zasadowość wobec metyloranżu, zawartość wolnego dwutlenku węgla oraz pH. Następnie wykonano badania analityczne w zakresie pozostałych parametrów, wpływających na stabilność chemiczną wody oraz świadczących o ogólnym zanieczyszczeniu wody, takich jak: temperatura, przewodność elektrolityczna, sucha pozostałość, twardość ogólna i twardość wapniowa, stężenie chlorków, siarczanów i azotanów oraz stężenie tlenu rozpuszczonego i utlenialność (ChZT wobec $KMnO_4$). Przeprowadzone analizy wody wykonano wg metodyk przygotowanych zgodnie z obowiązującymi Polskimi Normami. [11,12,13]

Otrzymane wyniki analiz jakości wody wykorzystano do obliczenia wartości indeksu Langeliera (*LSI*), indeksu Ryznara (*RSI*), indeksu tworzenia osadu Puckoriusa (*PSI*) oraz indeksu Larsona-Skolda (*LR*), wykorzystując do tego celu zależności (2), (3), (4), (5), (6), (7):

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

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

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

$$LR = \frac{[Cl^-] + [SO_4^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (5)$$

$$pH_n = (9,3 + A + B) - (C + D)[-] \quad (6)$$

$$pH_{eq} = 1,4651 \cdot \log [zasadowość] + 4,54 \quad (7)$$

w których:

pH – rzeczywista wartość odczynu zmierzona dla badanej wody,

pH_n – odczyn wody w stanie równowagi węglanowej, określany na podstawie wyników analizy wody zgodnie ze wzorem (5),

pH_{eq} – równowagowy odczyn wody po uwzględnieniu pojemności buforowej, określony wzorem (6),

$[Cl^-]$, $[SO_4^{2-}]$, $[HCO_3^-]$ – stężenia chlorków, siarczanów i wodorowęglanów wyrażone w [mval/l]

Podstawą oceny poziomu stabilności chemicznej badanej wody, były wartości wyznaczonych indeksów, umożliwiające klasyfikację właściwości analizowanych próbek wody, zgodnie z podawanymi w literaturze zasadami interpretacji wartości liczbowych poszczególnych wskaźników. Interpretację wartości indeksu Langeliera (*LSI*), indeksu Ryznara (*RSI*) oraz indeksu tworzenia osadu Puckoriusa (*PSI*), przyjęto zgodnie z podawaną w literaturze charakterystyką

i przedstawiono w tab. 1., natomiast zasady klasyfikacji właściwości wody w oparciu o wartości indeksu Larsona-Skolda (LR), zgodnie z charakterystyką: [2,4,5,6]

- $LR < 0,2$ – 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.

Tabela 1. Klasyfikacja wody w zależności od wartości indeksów Langeliera, Ryznara i Puckoriusa [4]

Table 1. 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

Do oceny właściwości korozyjnych badanej wody wykorzystano również wskaźniki ryzyka wystąpienia korozji, które wyznaczono zgodnie z obowiązującą normą PN-EN 12502, dotyczącą ochrony materiałów przed korozją i zawierającą wytyczne do oceny ryzyka wystąpienia korozji w systemach rozprowadzania i magazynowania wody. [14]

Wartości wskaźników ryzyka wystąpienia korozji wżerowej dla materiałów żelaznych ocynkowanych S_1 , ryzyka wystąpienia korozji selektywnej dla materiałów żelaznych ocynkowanych S_2 oraz ryzyka wystąpienia korozji wżerowej dla materiałów z miedzi i stopów miedzi S , obliczono korzystając z zależności (8), (9), (10):

$$S_1 = \frac{c(\text{Cl}^-) + c(\text{NO}_3^-) + 2c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)} \quad (8)$$

$$S_2 = \frac{c(\text{Cl}^-) + 2c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{NO}_3^-)} \quad (9)$$

$$S = \frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{SO}_4^{2-})} \quad (10)$$

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

Omówienie wyników badań

Wyniki przedstawionych badań podzielono w zależności od wielkości zastosowanej dawki koagulantu na:

- serię badawczą I, koagulacja dawką siarczanu glinu wynoszącą 40mg/l,
- serię badawczą II, koagulacja dawką siarczanu glinu wynoszącą 60mg/l,
- serię badawczą III, koagulacja dawką siarczanu glinu wynoszącą 80mg/l,
- serię badawczą IV, koagulacja dawką siarczanu glinu wynoszącą 100 mg/l.

W ramach przeprowadzonych serii badawczych zbadano wpływ koagulacji wzrastającymi dawkami siarczanu glinu na stabilność chemiczną wody. W kolejnych seriach badań przeprowadzono analizy jakości fizyko-chemicznej poszczególnych prób wody oraz określono ich stabilność chemiczną przy wykorzystaniu omówionych wyżej metod i wyznaczono wg zależności 1-10.

Ocena stabilności chemicznej wody

Wyniki analiz fizykochemicznych prób wody, wykonanych w ramach serii badawczych I-IV, przedstawiono w tab. 2a, natomiast wartości wskaźników stabilności, obliczonych zarówno dla wody surowej, jak i wody po koagulacji wzrastającymi dawkami siarczanu glinu, pokazano w tab. 2b. Zestawienie obliczonych wartości wskaźników oceny ryzyka wystąpienia korozji dla poszczególnych materiałów instalacyjnych, wraz z wykorzystanymi w obliczeniach parametrami jakości badanej wody, przedstawiono w tab. 3. Natomiast klasyfikację właściwości poszczególnych prób wody wg odpowiednich dla każdego wskaźnika ocen jego wartości, pokazano w tab. 4.

Woda surowa poddana badaniom w ramach serii badawczych I-III została oceniona jako woda o właściwościach korozyjnych, ponieważ w każdej serii badawczej przynajmniej 50% wyznaczonych indeksów stabilności wskazywało na właściwości korozyjne (tab.2a-2b i tab.4). Jak wynika z tab.2a-2b i tab. 4. Na korozyjne właściwości badanej wody surowej wskazywały głównie indeksy Ryznara, Puckoriusa oraz Larsona-Skolda. Wartości indeksu Langeliera wskazywały na wodę o tendencji do wytrącania osadu CaCO_3 lub na wodę stabilną chemicznie. Jednocześnie, wartości indeksu stabilności IS wyznaczonego na podstawie stosunku odczynów, w przeważającej części przypadków oceniały badaną wodę jako stabilną pod względem chemicznym. Natomiast nie jednoznacznie tendencję wykazywały wartości tego indeksu IS, wyznaczone w oparciu o stosunek zasadowości, gdyż wahały się pomiędzy wskazaniami na wodę stabilną chemicznie, a wodę o tendencji do wytrącania osadu węglanu wapnia. Występowały więc rozbieżności we wskazaniach poszczególnych indeksów stabilności, zalecanych przez różnych autorów.

W przypadku wody po koagulacji we wszystkich przeprowadzonych seriach badawczych zauważalny jest istotny wzrost ilości wskaźników oceniających ją jako wodę o właściwościach korozyjnych – w każdej z serii badawczych było to aż 100% wskaźników, choć należy zauważyć, że wartości różnych wskaźników stabilności, obliczonych dla tej samej próby wody, wskazywały na różną intensywność agresywności analizowanej wody, wahały się od słabych do silnych właściwości korozyjnych (tab.2a-2b i tab.4).

Jak wynika z tab. 3 i tab. 5 oceny wskaźników ryzyka wystąpienia korozji S_1 , S_2 oraz S , wyznaczonych dla wody surowej nie ulegały większym zmianom na przestrzeni przeprowadzonych serii badawczych i w przeważającej części wskazywały na średnie ryzyko wystąpienia korozji wżerowej dla materiałów żelaznych ocynkowanych, bardzo małe ryzyko wystąpienia korozji selektywnej dla materiałów żelaznych ocynkowanych oraz bardzo małe ryzyko wystąpienia korozji wżerowej dla materiałów z miedzi i stopów miedzi.

Zgodnie z danymi w tab. 3 i tab. 5 proces koagulacji zwiększył ryzyko wystąpienia korozji wżerowej dla materiałów żelaznych ocynkowanych ze średniego na duże lub bardzo duże, w zależności

od zastosowanej dawki koagulantu. Proces nie wpłynął na ryzyko wystąpienia korozji selektywnej dla materiałów żelaznych ocynkowanych, które w wodzie po koagulacji zostało ocenione na bardzo małe, podobnie jak w przypadku wody surowej. Ryzyko wystąpienia korozji wżerowej dla materiałów z miedzi i stopów miedzi dla

wody surowej zostało ocenione na bardzo małe, podobnie dla wody koagulowanej dawkami siarczanu glinu wynoszącymi 40 mg/l i 60 mg/l, natomiast wzrosło do małego i średniego ryzyka dla wody koagulowanej dawkami siarczanu glinu wynoszącymi odpowiednio 80 mg/l i 100 mg/l.

Tabela 2a. Wyniki analizy wody i wyznaczenie współczynników potrzebnych do obliczenia wskaźników stabilności.

Table 2a. The results of the water analysis and determination of the coefficients needed to calculate the water stability indices

Parametr	Jednostka	Seria I		Seria II		Seria III		Seria IV	
		Woda surowa	Woda po koagulacji	Woda surowa	Woda po koagulacji	Woda surowa	Woda po koagulacji	Woda surowa	Woda po koagulacji
			Dawka $Al_2(SO_4)_3$: $D_1 = 40 \text{ mg/l}$		Dawka $Al_2(SO_4)_3$: $D_2 = 60 \text{ mg/l}$		Dawka $Al_2(SO_4)_3$: $D_3 = 80 \text{ mg/l}$		Dawka $Al_2(SO_4)_3$: $D_4 = 100 \text{ mg/l}$
Temperatura	°C	11,8	16,1	11,5	14,1	9,8	13,6	11,8	12,9
pH		7,8	7,32	7,71	7,02	7,84	6,7	7,77	6,61
Sucha pozostałość	mg/l	344,3	366,3	355	406	396	420,75	466	469
Twardość ogólna	mval/l	4,5	4,6	5	5	5,1	5,1	4,7	4,7
Twardość wapniowa	mval/l	3	3	3,05	3	3,4	3,4	3,3	3,3
Zawartość wapnia	mg/l	60	60	61	60	68	68	66	66
Zasadowość ogólna	mval/l	3,25	2,8	3,5	2,65	3,55	2,5	3,3	2
	mg $CaCO_3/l$	162,5	140	175	132,5	177,5	125	165	100
Chlorki	mval/l	2,75	2,75	3,5	3,5	3,7	3,6	4,9	5,01
Siarczany	mval/l	0,56	0,89	0,55	1,04	0,6	1,28	0,63	1,35
Wolny CO_2		4,4	24,20	13,2	39,60	13,2	48,4	4,4	48,4
Utlenialność	mg/l	3,68	2,80	4,08	2,00	3,12	1,40	2,40	1,28
Wyznaczenie współczynników potrzebnych do obliczenia wskaźników stabilności									
Wartość A	-	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2
Wartość B	-	2,3	2,2	2,3	2,2	2,3	2,3	2,3	2,3
Wartość C	-	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Wartość D	-	2,2	2,2	2,2	2,1	2,3	2,1	2,2	2
$pH_n = (9,3+A+B)-(C+D)$		7,7	7,6	7,7	7,8	7,6	7,9	7,8	8
$pH_{eq} = 1,4651 \cdot \log [\text{Zasadowość}] + 4,54$		7,78	7,68	7,83	7,65	7,84	7,61	7,79	7,47

Tabela 2b. Wartości wskaźników stabilności wody

Table 2b. Values of water stability indices

Parametr	Jednostka	Seria I		Seria II		Seria III		Seria IV	
		Woda surowa	Woda po koagulacji	Woda surowa	Woda po koagulacji	Woda surowa	Woda po koagulacji	Woda surowa	Woda po koagulacji
			Dawka $Al_2(SO_4)_3$: $D_1 = 40 \text{ mg/l}$		Dawka $Al_2(SO_4)_3$: $D_2 = 60 \text{ mg/l}$		Dawka $Al_2(SO_4)_3$: $D_3 = 80 \text{ mg/l}$		Dawka $Al_2(SO_4)_3$: $D_4 = 100 \text{ mg/l}$
Obliczenie wskaźników stabilności na podstawie wyników analizy wody									
Indeks Langeliera $LSI = pH - pH_n$		0,1	-0,28	0,01	-0,78	0,24	-1,2	-0,03	-1,39
Indeks Ryznara $RSI = 2pH_n - pH$		7,6	7,88	7,69	8,58	7,36	9,1	7,83	9,39
Indeks Puckoriusa $PSI = 2pH_{eq} - pH_n$		7,86	7,77	7,95	7,50	8,07	7,32	7,78	6,94
Indeks Larsona-Skolda $LR = ([Cl^-] + [SO_4^{2-}])/[HCO_3^-]$		1,02	1,30	1,16	1,71	1,21	1,95	1,67	3,18
Doświadczalne wyznaczenie wartości indeksu stabilności IS									
pH_s		7,26	7,68	7,61	7,47	7,39	7,26	7,32	7,23
Zasadowość ogólna Z_s	mval/l	2,8	3	3,25	3,2	3,1	3,4	3,1	3,4
$IS = pH/pH_s$		1,07	0,95	1,01	0,94	1,06	0,92	1,06	0,91
$IS = Z/Z_s$		1,16	0,93	1,08	0,83	1,15	0,74	1,06	0,59

Tabela 3. Wyniki obliczeń wskaźników ryzyka wystąpienia korozji S₁, S₂ i STable 3. Values of corrosion risk indicators S₁, S₂ and S

Parametr	Jednostka	Seria I		Seria II		Seria III		Seria IV	
		Woda surowa	Woda po koagulacji	Woda surowa	Woda po koagulacji	Woda surowa	Woda po koagulacji	Woda surowa	Woda po koagulacji
			Dawka Al ₂ (SO ₄) ₃ : D ₁ = 40 mg/l		Dawka Al ₂ (SO ₄) ₃ : D ₂ = 60 mg/l		Dawka Al ₂ (SO ₄) ₃ : D ₃ = 80 mg/l		Dawka Al ₂ (SO ₄) ₃ : D ₄ = 100 mg/l
Zasadowość ogólna	mmol/l	1,63	1,4	1,75	1,33	1,775	1,25	1,65	1
Siarczany	mmol/l	0,28	0,44	0,28	0,52	0,30	0,64	0,31	0,68
Chlorki	mmol/l	2,75	2,75	3,5	3,50	3,7	3,6	4,9	5,01
Azotany	mmol/l	0,016	0,017	0,032	0,032	0,048	0,032	0,032	0,032
Ocena ryzyka wystąpienia korozji									
Ryzyko wystąpienia korozji wżerowej dla materiałów żelaznych ocynkowanych	$S_1 = ([Cl^-] + [NO_3^-] + 2[SO_4^{2-}]) / [HCO_3^-]$	2,05	2,61	2,33	3,45	2,45	3,93	3,37	6,4
Ryzyko wystąpienia korozji selektywnej dla materiałów żelaznych ocynkowanych	$S_2 = ([Cl^-] + 2[-SO_4^{2-}]) / [NO_3^-]$	201,4	208,7	125,6	140,8	89,0	151,16	171,3	197,4
Ryzyko wystąpienia korozji wżerowej dla materiałów z miedzi i stopów miedzi	$S = [HCO_3^-] / [SO_4^{2-}]$	5,78	3,16	6,34	2,54	5,88	1,96	5,28	1,48

Tabela 4. Ocena właściwości korozyjnych wód na podstawie wskaźników stabilności Langeliera LSI, Ryznara RSI, Puckoriusa PSI, Larsona-Skolda LR oraz indeksu stabilności IS

Table 4. Evaluation of corrosive tendencies of water on the basis of the following stability indices: Langelier LSI, Ryznar RSI, Puckorius PSI, Larson-Skold LR and water stability index IS

Nr serii badawczej	LSI	Interpretacja wartości wskaźnika stabilności					
		RSI	PSI	LR	IS = pH/pH _s	IS = Z/Z _s	
Seria I	Woda surowa	Woda ma zdolność do wytrącania osadu CaCO ₃	Woda ma silne właściwości korozyjne	Woda ma umiarkowane właściwości korozyjne	Woda ma silne właściwości korozyjne	Woda stabilna chemicznie	Woda ma zdolność do wytrącania osadu CaCO ₃
	Woda po koagulacji D ₁ = 40 mg/l	Woda ma właściwości korozyjne	Woda ma silne właściwości korozyjne	Woda ma umiarkowane właściwości korozyjne	Woda ma silne właściwości korozyjne	Woda ma właściwości korozyjne	Woda ma właściwości korozyjne
Seria II	Woda surowa	Woda stabilna chemicznie	Woda ma silne właściwości korozyjne	Woda ma umiarkowane właściwości korozyjne	Woda ma silne właściwości korozyjne	Woda stabilna chemicznie	Woda stabilna chemicznie
	Woda po koagulacji D ₂ = 60 mg/l	Woda ma właściwości korozyjne	Woda ma silne właściwości korozyjne	Woda ma umiarkowane właściwości korozyjne	Woda ma silne właściwości korozyjne	Woda ma właściwości korozyjne	Woda ma właściwości korozyjne
Seria III	Woda surowa	Woda ma zdolność do wytrącania osadu CaCO ₃	Woda ma wyraźne właściwości korozyjne	Woda ma umiarkowane właściwości korozyjne	Woda ma silne właściwości korozyjne	Woda stabilna chemicznie	Woda ma zdolność do wytrącania osadu CaCO ₃
	Woda po koagulacji D ₃ = 80 mg/l	Woda ma właściwości korozyjne	Woda ma silne właściwości korozyjne	Woda ma słabe właściwości korozyjne	Woda ma silne właściwości korozyjne	Woda ma właściwości korozyjne	Woda ma właściwości korozyjne
Seria IV	Woda surowa	Woda stabilna chemicznie	Woda ma silne właściwości korozyjne	Woda ma umiarkowane właściwości korozyjne	Woda ma silne właściwości korozyjne	Woda stabilna chemicznie	Woda stabilna chemicznie
	Woda po koagulacji D ₄ = 100 mg/l	Woda ma właściwości korozyjne	Woda ma silne właściwości korozyjne	Woda ma słabe właściwości korozyjne	Woda ma silne właściwości korozyjne	Woda ma właściwości korozyjne	Woda ma właściwości korozyjne

Tabela 4. Ocena właściwości korozyjnych wód na podstawie wskaźników ryzyka wystąpienia korozji S_1 , S_2 i S

Table 4. Evaluation of corrosive tendencies of water on the basis of corrosion risk indicators S_1 , S_2 and S

Nr serii badawczej S_1		Interpretacja wartości wskaźnika ryzyka wystąpienia korozji		
		S_2	S	
Seria I	Woda surowa	średnie ryzyko wystąpienia korozji	bardzo małe ryzyko wystąpienia korozji	bardzo małe ryzyko wystąpienia korozji
	Woda po koagulacji Dawka $Al_2(SO_4)_3$: $D_1 = 40 \text{ mg/l}$	duże ryzyko wystąpienia korozji	bardzo małe ryzyko wystąpienia korozji	bardzo małe ryzyko wystąpienia korozji
Seria II	Woda surowa	średnie ryzyko wystąpienia korozji	bardzo małe ryzyko wystąpienia korozji	bardzo małe ryzyko wystąpienia korozji
	Woda po koagulacji Dawka $Al_2(SO_4)_3$: $D_2 = 60 \text{ mg/l}$	duże ryzyko wystąpienia korozji	bardzo małe ryzyko wystąpienia korozji	bardzo małe ryzyko wystąpienia korozji
Seria III	Woda surowa	średnie ryzyko wystąpienia korozji	bardzo małe ryzyko wystąpienia korozji	bardzo małe ryzyko wystąpienia korozji
	Woda po koagulacji Dawka $Al_2(SO_4)_3$: $D_3 = 80 \text{ mg/l}$	bardzo duże ryzyko wystąpienia korozji	bardzo małe ryzyko wystąpienia korozji	małe ryzyko wystąpienia korozji
Seria IV	Woda surowa	duże ryzyko wystąpienia korozji	bardzo małe ryzyko wystąpienia korozji	bardzo małe ryzyko wystąpienia korozji
	Woda po koagulacji Dawka $Al_2(SO_4)_3$: $D_4 = 100 \text{ mg/l}$	bardzo duże ryzyko wystąpienia korozji	bardzo małe ryzyko wystąpienia korozji	średnie ryzyko wystąpienia korozji

Podsumowanie

Równoległe wyznaczenie i porównanie kilku wskaźników określających stabilność chemiczną wody pozwoliło na uzyskanie pełniejszego obrazu właściwości wody i dokonanie kompleksowej oceny wpływu procesu koagulacji wzrastającymi dawkami siarczanu glinu, na stabilność chemiczną badanej wody, a dokonane obserwacje pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- niezależnie od stosowanej dawki koagulantu, woda po procesie koagulacji nabrała właściwości korozyjnych i wymagała stabilizacji chemicznej.
- wskazania indeksu Langeliera (LSI) oraz indeksu stabilności (IS), choć niekiedy sprzeczne w swych ocenach właściwości wody surowej, konsekwentnie wskazywały na właściwości korozyjne wody po koagulacji,
- wartości indeksu Ryznara (RSI), indeksu tworzenia osadu Puc-coriusa (PSI) oraz indeksu Larsona-Skolda (LR) zarówno dla

- wody surowej, jak i wody po koagulacji, konsekwentnie wskazywały na właściwości korozyjne o zmiennej intensywności,
- analizowane wskaźniki i ich porównywanie, stanowiły przydatne narzędzie do weryfikacji ocen poziomu stabilności chemicznej badanych prób wody,
- przebieg oceny stabilności wody wyłącznie w oparciu tylko o jeden z tych indeksów mogłoby prowadzić do błędnego wniosku, że proces koagulacji nie ma intensyfikującego wpływu na właściwości korozyjne wody,
- wskaźniki oceny ryzyka wystąpienia korozji S_1 , S_2 i S , informujące o możliwości wystąpienia konkretnych rodzajów korozji w odniesieniu do poszczególnych materiałów, w przeprowadzonych badaniach charakteryzowały się powtarzalnością wskazań. Zapewniły istotne informacje dotyczące ryzyka wystąpienia negatywnego wpływu wody na różne materiały instalacyjne, jednak nie wniosły one więcej do wnioskowania na temat poziomu stabilności chemicznej badanej wody i nie powinny być wykorzystywane jako jedyny indykatork stabilności wody.

LITERATURA

- Awatif S. Alsqqar, 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.
- Knap-Baldyga A., Perchuc M. 2022. "Analiza metod wyznaczania wskaźników stabilności wody". *Gaz, woda i technika sanitarna* (3): 19-26.
- Krupińska I. 2010. "Warunki efektywnego procesu koagulacji – przegląd literatury". *Zeszyty Naukowe. Inżynieria Środowiska / Uniwersytet Zielonogórski*, 2010/140/20 : 152-163.
- 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*. 11(2): 203-212.
- Perchuc M., Apolinarski M., Wąsowski J., *Procesy jednostkowe w technologii wody*, Warszawa, 2008.
- 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.
- Świdarska-Bróż M., Kowal A. 2009. *Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia*, Warszawa.
- Świdarska-Bróż M., Rak M. 2001. „Możliwości minimalizacji niepożądanych skutków procesu koagulacji siarczanem glinu”. *Ochrona środowiska*, 2001, str. 13-16.
- Wolborska A., Zarzycki R., Mętlewiak B. 1999. „Wpływ rodzaju koagulantu glinowego na jakość wody uzdatnionej”. *Ochrona środowiska* (4): 25-28.
- Wolska M., Molczan M. 2015. "Ocena stabilności wody wprowadzanej do sieci wodociągowej". *Ochrona środowiska* (37): 51-56.
- Norma Europejska PN-EN 15975-2:2013-12 *Bezpieczeństwo zaopatrzenia w wodę do spożycia*.
- Norma Międzynarodowa PN-EN ISO 14189:2016-10 *Jakość wody*.
- Norma Międzynarodowa PN-EN ISO 17994:2014-04 *Jakość wody*.
- PN-EN 12502 – 3. *Ochrona materiałów przed korozją. Wytyczne do oceny ryzyka wystąpienia korozji w systemach rozprowadzania i magazynowania wody*.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.