

**Tomasz LASKOWSKI, Joanna ŚWIETLIK,  
Urszula RACZYK-STANISŁAWIAK, Paweł PISZORA,  
Jacek NAWROCKI**

*Zakład Technologii Uzdatniania Wody  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza  
w Poznaniu*

## **KOROZJA ŻELIWA W SYSTEMACH DYSTRYBUCJI WODY. ANALIZA ZMIAN JAKOŚCI WODY PO OKRESACH STAGNACJI W WARUNKACH MODELOWYCH**

**CORROSION OF CAST IRON IN WATER DISTRIBUTION SYSTEM.  
ANALYSIS OF WATER QUALITY AFTER STAGNATION PERIODS.  
MODEL TESTING**

*Modeling of a corrosion is very complex and lengthy process, and the surface area of the pipe, which is available in laboratory conditions is limited. In this study, analysis of corrosion process was performed in specially designed model systems in which iron filings were placed. The specific surface area of filings was 1,5 m<sup>2</sup>/g. This allowed to simulate 120-160 meters of pipes with internal diameter 10 cm. Elemental composition (ICP) and surface morphology (SEM) of fresh cast iron filings were examined. Such the material was exposed to tap water. The experiment was conducted in a flow conditions with variable flow rates and with 65- hours periods of stagnation. In real water distribution systems, stagnations are observed mainly at the end of pipelines. Corrosion process was monitored every day by measurements of pH, conductivity, turbidity, dissolved oxygen and iron concentration. After stagnation also total organic carbon, molecular weight distribution of natural organic matter (HP-SEC), cations (ICP-OES) and anions' concentrations were determined (IC). This results confirmed that experiments with filings can successfully simulate corrosion process in water distribution system. High specific surface area of fragmented materials and small water volume allows to see even little changes of water composition. It is shown that in flow conditions changes of water parameters caused by iron corrosion are negligible but after stagnations, increase of iron concentration, turbidity and total decay of dissolved oxygen concentration are observed. Contact time with corroded material is the most important factor which affects the changes of water quality. X-ray diffractograms and SEM images proves that composition of corrosion products obtained in model systems is comparable with corrosion scales from real distribution systems. GR1(CO<sub>3</sub>) was found to be the most abundant crystalline product. Also goethite, calcite and siderite have been detected. Phosphorus and manganese were released from cast iron during stagnation while ions of calcium, magnesium and silicon were adsorbed onto filings surface. In addition, dissolved organic matter were transformed significantly. Concentration of compounds which absorb light at 254 nm decreased while TOC increased. Consequently, adsorbed organic compounds could be a reason of fast biofilm growth. Presence of bacteria on the corroded surface was confirmed by SEM images.*

## 1. Wprowadzenie

Szereg procesów, którym woda poddawana jest w stacji uzdatniania, ma na celu ochronę konsumentów przed szkodliwymi substancjami chemicznymi, zagrożeniem epidemiologicznym oraz zapewnienie dobrych właściwości estetyczno-smakowych wody [18]. Pomimo tych starań zdarza się, że jakość wody, którą otrzymuje konsument różni się od jakości wody bezpośrednio wysyłanej ze stacji uzdatniania. Większość ludzi w Polsce żyje w miastach i korzysta z dostępnej sieci wodociągowej. W wielu systemach dystrybucyjnych w kraju i na świecie stwierdzono wtórne zanieczyszczenie wody. Czasem stopień zanieczyszczenia jest na tyle duży, że dyskwalifikuje wodę jako zdatną do spożycia przez ludzi. Znaczne pogorszenie jakości wody stwierdza się w długo eksploatowanych systemach dystrybucji [23].

Jednym z czynników odpowiedzialnych za pogorszenie jakości wody jest korozja żeliwnych i stalowych rur, z których zbudowana jest sieć. Szczególnie istotnym problemem jest korozja żeliwa szarego. Niskie koszty produkcji tego materiału oraz jego wytrzymałość mechaniczna przyczyniły się do częstego wykorzystania go jako surowca do produkcji rur wodociągowych [15, 18]. Podczas transportu do klienta woda przepływa kilkadziesiąt, niekiedy nawet kilkaset kilometrów w skorodowanej sieci, a czas kontaktu z produktami korozji sięga kilku dni. Na skutek tego dochodzi do uwalniania się żelaza do wody, a na końcówkach sieci może pojawić się tzw. czerwona woda charakteryzująca się wysoką mętnością, a czasem również przykrym smakiem i zapachem [3, 30]. Ponadto w wyniku narastania osadów korozyjnych dochodzi do zwiększenia oporów przepływu [28, 33], zużycia środków dezynfekcyjnych, które zabezpieczają sieć przed rozwojem mikroorganizmów [1, 17, 44]. Niszczenie sieci wodociągowej przez procesy korozyjne prowadzi do awarii, które przyczyniają się do strat ekonomicznych związanych z wyciekami wody oraz koniecznością naprawy uszkodzeń [18]. Zgodnie z kryteriami obowiązującymi w krajach zachodnich wartość awaryjności sieci nie powinna przekraczać  $0,2 \text{ uszk} \cdot \text{km}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$  [4]. Współczynniki awaryjności dla żeliwa (0,76) i stali (0,71) są zdecydowanie wyższe niż dla PE (0,39) i PCV (0,14). Sieć wodociągowa stanowi od 60 do 90% wartości majątku przedsiębiorstw wodociągowych. Dlatego tak istotne jest dbanie o utrzymanie jej dobrego stanu. Wtórne zanieczyszczenie niszczy efekt pracy wykonanej w stacji uzdatniania [18].

Korozja w środowisku wodnym może przebiegać równomiernie na całej powierzchni metalu lub występować lokalnie. W wyniku korozji ogólnej osad jednolicie pokrywa ścianki rury natomiast skutkiem korozji miejscowej są tuberkule tworzące się w obszarze strefy anodowej. Tuberkule mogą rozrastać się do momentu, aż zaczną się wzajemnie kontaktować, tworząc ciągły osad. Struktura osadu jest źródłem informacji o mechanizmie tworzenia tego osadu [33].

Skład i struktura osadów utworzonych na skutek korozji wewnętrznej powierzchni rur żeliwnych i stalowych zależy od rodzaju materiału, składu chemicznego wody, jak również od czynników fizycznych, np. temperatury wody, prędkości przepływu czy działalności mikrobiologicznej [18, 22]. Osady te mają zazwyczaj budowę warstwową i składają się przede wszystkim z krystalicznych (hydroksy)tlenków żelaza na drugim i trzecim stopniu utlenienia. Najczęściej identyfikowanymi produktami korozji są getyt, magnetyt, hematyt i maghemit, lepidokrokit, syderyt i green rust [5, 19, 20, 22, 24, 31, 32, 37, 39, 42]. Z pracy [37] wynika, że istotny wpływ na wynik analizy składu fazowego ma pobór próbki i warunki analizy. Wysuszone próbki osadu pobrane z wycinka rury składa się przede wszystkim z getytu,

magnetytu i lepidokrokitu. Jednak próbka tego samego osadu zanalizowana jako zawiesina osadu w wodzie z pobranego wycinka zawierała znaczne ilości green rustów – nietrwałych, podatnych na utlenianie hydroksosoli żelaza (II) i (III) [37].

Powstanie osadu korozyjnego spowalnia dalszy proces korozji, ogranicza ilość uwalnianego do wody żelaza, hamuje dalsze niszczenie rur. Jednak z drugiej strony osady korozyjne wpływają na pogorszenie jakości wody [29]. Woda nadosadowa wypęniająca wolne przestrzenie wewnątrz osadu, a także otaczająca zewnętrzne warstwy osadu cechuje się odmiennym składem w porównaniu z wodą wodociągową wysyłaną ze stacji uzdatniania [24]. Wody te charakteryzują się przede wszystkim pH niższym o około 2 jednostki, dużo wyższym stężeniem chlorków i niższą zasadowością w stosunku do wód płynących. Wymienione czynniki zwiększają korozyjność wody, która znajduje się w najbliższym otoczeniu rury. Wody nadosadowe odznaczają się wysoką mętnością, stężeniem żelaza i manganu, a także warunkami redukującymi. Czarna barwa wód nadosadowych również może wskazywać na obecność magnetytu, jak i siarczku żelaza, co świadczy o warunkach redukujących, również azotany dodane do wody ulegają zanikowi. Zaobserwowano również zmiany rozkładu mas NMO w wodach nadosadowych. Wody te zawierają większe ilości cząsteczek o mniejszych masach, m.in. niskocząsteczkowych kwasów karboksylowych, które stanowią przyswajalny węgiel organiczny. Ponadto wody nadosadowe charakteryzują się przykrym zapachem. Podczas stagnacji wody nadosadowe mieszają się z wodami stojącymi, zmieniając ich parametry, także te odpowiedzialne za walory estetyczno-smakowe, oraz uwalniają do mas wody przyswajalny węgiel organiczny, będący źródłem pożywienia dla mikroorganizmów [24].

Produkty korozji powodują zużycie środków stosowanych do dezynfekcji, umożliwiając w ten sposób rozwój mikroorganizmów w sieci. Według danych literaturowych [8, 11, 14, 25, 40, 41] materia organiczna obecna w wodzie może ulegać adsorpcji na tlenkach żelaza, które identyfikowane są w osadach korozyjnych. Takie zażęcenie NMO na ich powierzchni może prowadzić do wzmożonego rozwoju mikroorganizmów, których działalność życiowa powoduje korozję biologiczną oraz patogenów, które transportowane są na zawieszonych cząstkach do konsumenta.

Ze względu na złożony charakter korozji w sieci dystrybucyjnej, modelowanie tego zjawiska jest procesem złożonym i długotrwałym, a dostępna w warunkach laboratoryjnych powierzchnia analizowanych przewodów jest zwykle ograniczona. Ponieważ reakcje korozyjne są długotrwałe w czasie, symulowanie procesu odbywa się przy zastosowaniu kilkumetrowych fragmentów przewodów wodociągowych połączonych z wielokrotną recyrkulacją wody w układzie. Takie układy oferują jednak nadal stosunkowo niewielką powierzchnię dla zachodzących procesów korozyjnych, co ogranicza możliwość jednoczesnej oceny zmian parametrów jakościowych wody oraz rodzaju i składu powstających produktów korozji.

W niniejszej pracy przedstawiono kolejny etap symulacji zjawiska korozji sieci dystrybucyjnych z wykorzystaniem opiłków żeliwnych. Dzięki dużemu rozdrobnieniu materiału uzyskano powierzchnię BET rzędu kilku  $m^2/g$ , co pozwala na symulację długich odcinków przewodów przy zastosowaniu niewielkiej ilości żeliwa. Pierwsze badania opisane w pracy [35] przeprowadzono w warunkach statycznych. Analiza powierzchni skorodowanych pod wpływem wody opiłków wykazała obecność produktów korozji, które identyfikowano w rzeczywistych osadach korozyjnych. Ponieważ warunki statyczne wiążą się z pewnymi ograniczeniami wynikającymi z braku przepływu wody, w przedstawionej pracy badano procesy korozyjne zachodzące w warunkach przepływowych oraz podczas stagnacji wody.

## 2. Metodyka badań

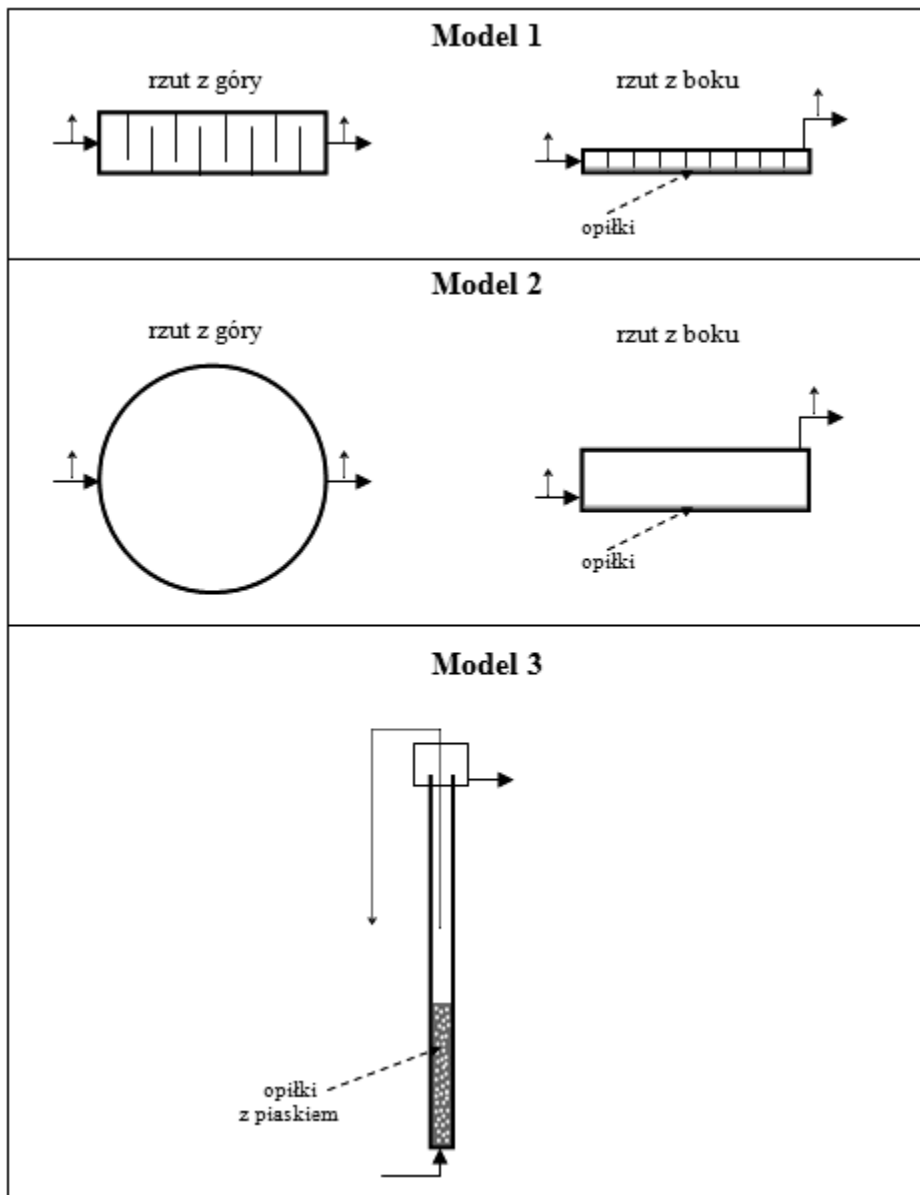
Badania modelowe mające na celu symulowanie procesu korozji sieci dystrybucyjnej przeprowadzono na opiłkach żeliwnych uzyskanych przez skrawanie fragmentu przewodu wodociągowego pobranego z Warszawy. Rura stanowiła element pracującej sieci wodociągowej. Przed rozdrobnieniem żeliwo zostało odpowiednio oczyszczone z produktów korozji. Powierzchnia właściwa opiłków wynosiła  $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$ , a 1 g opiłków odpowiadał 4,8 mb rury o średnicy 10 cm. W eksperymencie zastosowano opiłki o wielkości 0,8-1 mm.

Symulację zjawiska korozji i zmiany jakości wody będącej skutkiem tego procesu badano w układzie dynamicznym. Wodę wodociągową poddano dechloracji na węglu aktywnym, następnie usunięto zawiesinę na filtrze włókninowym. Tak wstępnie przygotowaną wodę rozdzielano na 3 modele skonstruowane z plexi, zawierających opiłki żeliwne. W modelu 1 i 2 woda przepływała nad monowarstwą opiłków umieszczonych na dnie układu, natomiast w modelu 3 przepływ wody następował przez złożę opiłków zmieszanych z pisakiem. Schemat i wymiary modeli przedstawiono na rysunku 1, natomiast parametry symulacyjne modeli zestawiono w tabeli 1. Przed każdym modelem oraz bezpośrednio za nim znajdował się punkt poboru próbek wody. Prędkość przepływu wody mierzono bezpośrednio przed każdym modelem.

Eksperyment trwał 33 dni i składał się z następujących cykli: przez 5 dni utrzymywano warunki przepływowe, po których następował okres 65-godzinnej stagnacji. Prędkość przepływu przez pierwsze 20 dni wynosiła 22 l/h, natomiast w drugiej fazie eksperymentu 7 l/h.

Codziennie pobierano próbki wody i monitorowano parametry takie jak: pH, przewodność, mętność, stężenie tlenu, stężenie żelaza III i żelaza ogólnego. Bezpośrednio przed i po stagnacji oznaczano skład pierwiastkowy wody (ICP), ogólny węgiel organiczny oraz rozkład mas cząsteczkowych NMO.

Po zakończeniu eksperymentu scharakteryzowano skład fazowy osadów korozyjnych techniką XRD oraz wykonano zdjęcia techniką elektronicznej mikroskopii skaningowej.



Rys. 1. Schemat układów modelowych

Fig. 1. Scheme of model systems

Tab. 1. Parametry układów modelowych do badania korozji

Tab. 1. Parameters of corrosion model systems

|   | Model 1                        | Model 2                   | Model 3                     |
|---|--------------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| Wymiary modelu [cm]                                 | 3; 7, 25<br>(dł.; szer.; wys.) | 15; 4<br>( $\phi$ , wys.) | 2,5; 52<br>( $\phi$ , wys.) |
| Masa opiłków [g]                                    | 33                             | 26                        | 78                          |
| Powierzchnia BET opiłków [m <sup>2</sup> ]          | 49                             | 39                        | 116                         |
| Symulowana długość rury<br>$\phi = 10$ cm [m]       | 156                            | 126                       | 368                         |
| EBCT ( $V_{złoża}/V_{przepływu}$ ) [s]<br>Dla 22l/h | 3,4                            | 2,8                       | 8                           |
| EBCT ( $V_{złoża}/V_{przepływu}$ ) [s]<br>dla 7 l/h | 10,8                           | 8,7                       | 2,5                         |

### 3. Metody analityczne

Analizę elementarną wykonywano za pomocą analizatora VarioEL v2.10. Metodą tą badano zawartość węgla, azotu, wodoru oraz siarki.

Ogólny węgiel organiczny (OWO) oznaczano przy wykorzystaniu TOC 1030 system (I.O.Analytical, USA) [37].

Stężenie żelaza oznaczano spektrofotometrycznie metodą rodankową przy długości fali  $\lambda=480$  nm na spektrofotometrze DR/2010 firmy Hach.

Analizę dyfraktometryczną wykonano z wykorzystaniem skomputeryzowanego dyfraktometru TUR-M62 wyposażonego w goniometr HZG3. Dyfraktogramy proszkowe wykonano z zastosowaniem promieniowania Co K $\alpha$  i filtra żelaznego w zakresie kątowym 6°–90° 2 $\theta$ . 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. Szczegóły metody opisano w [35].

Jony Mn, Ca, Mg, P, S, Si, Zn w opiłkach, wodzie i osadach analizowano metodą ICP na analizatorze Varian ICP-OES, model Vista-MPX (CCD symultanicznie). Przed analizą osady i zawiesiny roztwarzano 35% HCl (POCH Gliwice, Polska). Szczegóły metody opisano w [24, 37].

Analizę rozkładu mas cząsteczkowych NMO wykonywano metodą wysokosprawnej chromatografii wykluczenia (HP-SEC) na chromatografie DIONEX ICS-2500 z detektorem UV/VIS AD 25 (Dionex, USA) wyposażonym w kolumnę TosoHaas TSK gel G3000 SW<sub>XL</sub> i kolumnę ochronną TosoHaas TSK gel SW (Tosoh Corporation, Japonia). Chromatogramy rejestrowano przy długościach fali 254 i 220 nm. Analizy wykonywano w temp. 30°C [36].

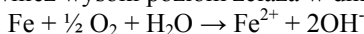
Pomiar powierzchni właściwej (BET) opiłków wykonywano na aparacie MICROMETRICS ASAP 2001 (USA). Przed wykonaniem oznaczeń próbki odgazowywano przez 4–5 godzin w temperaturze 120°C, a następnie badano adsorpcję i desorpcję w temperaturze ciekłego azotu.

Morfologię opiłków i produktów korozji badano przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Carl ZEISS EVO 40 SEM pracującego przy napięciu 20 kV. Próbkę odwadniano przy użyciu acetonu i następnie pokrywano złotem w postaci aerozolu przy użyciu napyłarki *BALZERS SCD 050* [37].

## 4. Dyskusja wyników badań

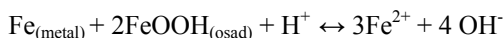
### 4.1. Stężenie tlenu

Dla każdego modelu stężenie tlenu po kontakcie z opiłkami żelaznymi było niższe w porównaniu ze stężeniem tlenu na wejściu. Świadczy to o zużyciu tlenu w procesie korozji, jak i w reakcjach z powstałym osadem korozyjnym. Dla modelu 3 zawartość tlenu była niższa od pozostałych. W warunkach przepływowych średnie zużycie tlenu dla modeli 1 i 2 wynosiło 0,2 mg/l, podczas gdy dla modelu 3 wynosiło aż 1,2 mg/l. 2 godziny po rozpoczęciu eksperymentu stężenie tlenu w modelu 3 było znacznie niższe w porównaniu ze stężeniem tlenu na wejściu do układu i w pozostałych modelach. Prawdopodobnie zużycie to wynika z korozji drobnych cząstek żeliwa, które powstały w wyniku ścierania opiłków żelaznych podczas mieszania z piaskiem. Potwierdza to również wysoki poziom żelaza w dniu rozpoczęcia eksperymentu. Z reakcji:



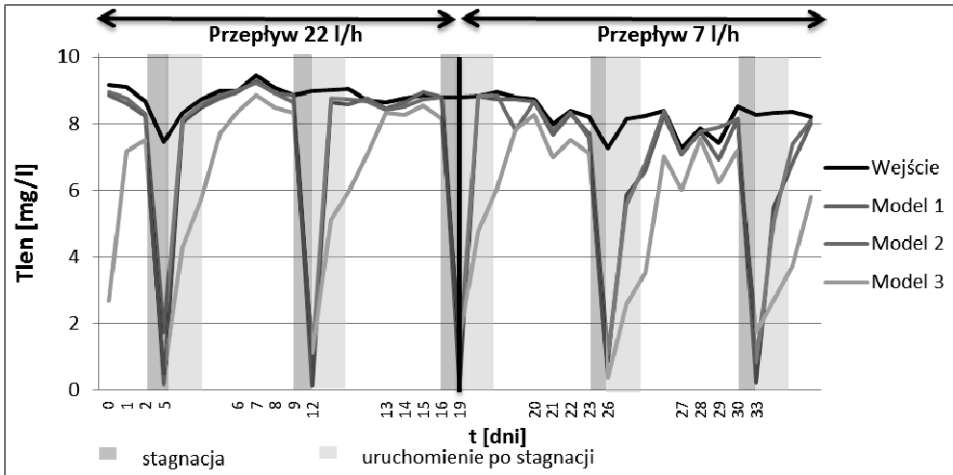
wynika, iż wraz ze spadkiem stężenia tlenu w wodzie, powinno wzrastać stężenie żelaza, co zostało zaobserwowane w rzeczywistości. Zużycie tlenu w warunkach przepływowych malało do ok. 6 dnia, po czym ustabilizowało się. Podobną tendencję zaobserwowano w pozostałych modelach, jednak zjawisko to było znacznie mniej intensywne.

Po okresie stagnacji stężenie tlenu w wodzie uległo wyraźnemu obniżeniu i wahało się w granicach 0,14–1,73 mg/l, podczas gdy stężenie na wejściu wynosiło od 7,44 do 8,79 mg/l. Takie obserwacje odnotowano dla wszystkich układów, przy każdym okresie stagnacji. Spadek stężenia tlenu w okresie stagnacji raportowany był również w innych pracach [44]. Brak tlenu w wodzie może przyczynić się do wzrostu stężenia  $\text{Fe}^{2+}$  na skutek reakcji Kuch'a [16, 21]:



Ponowne dostarczenie tlenu podczas uruchomienia przepływu powoduje utlenienie  $\text{Fe}^{2+}$  do trudno rozpuszczalnych związków żelaza (III), co może skutkować dostarczeniem do konsumenta tzw. czerwonej wody. Korozja i reakcje z osadem po zużyciu tlenu powodowały przemianę związków obecnych w wodzie, co zostało omówione w kolejnej części pracy. Zmiany stężenia tlenu w czasie trwania eksperymentu przedstawiono na rysunku 2.

Niższe stężenie tlenu na wyjściu z modeli występuje nie tylko po okresach stagnacji, ale przez cały czas trwania eksperymentu. Świadczy to o ciągłym procesie korozji żeliwa.



Rys.2. Zmiany stężenia tlenu w układach modelowych

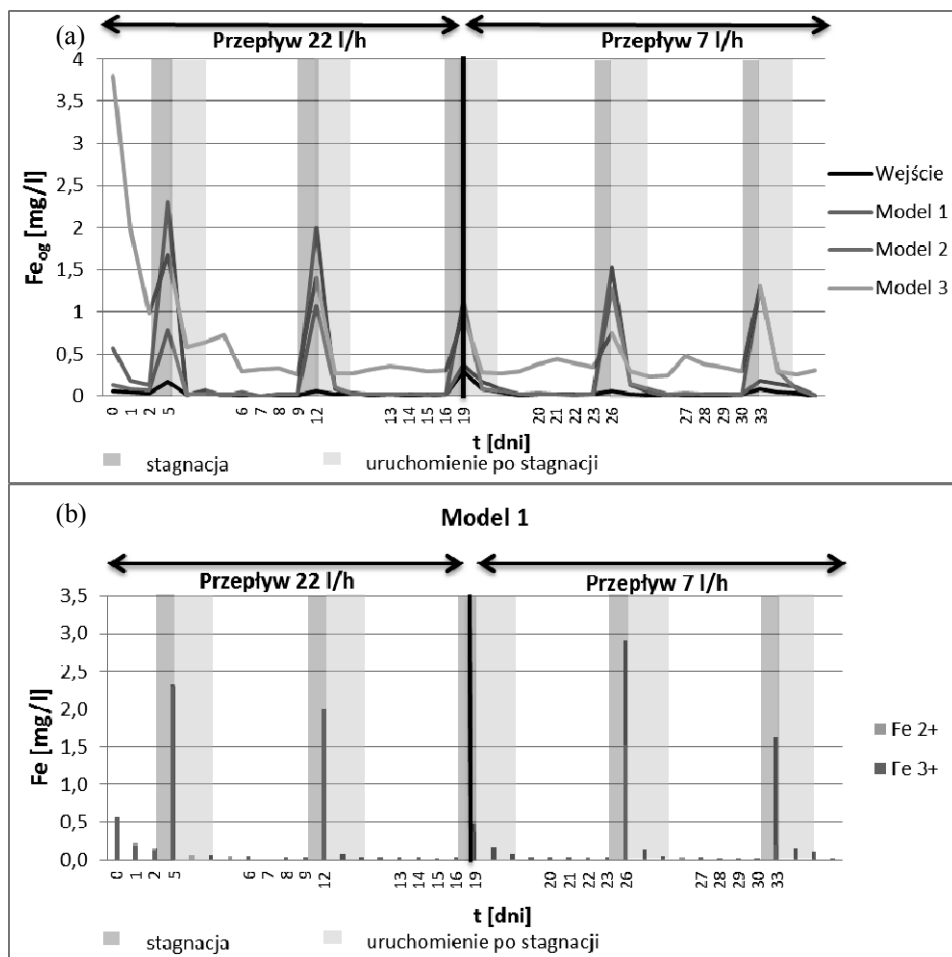
Fig. 2. Changes of dissolved oxygen concentration in model systems

## 4.2. Stężenie żelaza

Dla wszystkich układów modelowych najwyższe stężenie żelaza w warunkach przepływowych odnotowano w dzień rozpoczęcia eksperymentu. Ilość uwolnionego żelaza malała przez 6 dni, po czym stężenie oznaczanego żelaza ustabilizowało się. Największe zmiany stężenia żelaza zaobserwowano w modelu 3, natomiast w modelu 2 tendencja ta jest prawie niezauważalna. W dalszej części eksperymentu stężenie uwalnianego żelaza dla modelu 1 i 2 wynosiło poniżej 0,05 mg/l, niekiedy nie obserwowano uwalniania żelaza, podczas gdy dla modelu 3 stężenie żelaza wynosiło ok. 0,35 mg/l. W warunkach przepływu na ogół nie wykrywano żelaza (II).

Przez okres stagnacji stężenie żelaza gwałtownie wzrastało. Zazwyczaj najwyższe stężenie żelaza po stagnacji obserwowano w wodzie z modelu 1, a najniższe z modelu 3. Wielu autorów donosi o podwyższonym stężeniu żelaza w wodach stagnujących [8, 14, 19, 35]. Wzrost stężenia tego pierwiastka skutkuje pogorszeniem smaku wody, natomiast zawieszane cząstki (wodoro)tlenków żelaza (III) powodują wzrost mętności wody oraz mogą transportować patogeny [15, 20, 21, 29]. Gdy przepływ po stagnacji ustalono na 22 l/h, żelazo w wodzie ze wszystkich modeli występowało przede wszystkim na +III stopniu utlenienia, natomiast nie wykrywano żelaza na +II stopniu utlenienia lub identyfikowano niewielkie ilości. Jednak, po ustaleniu przepływu na 7 l/h, w próbkach wód po stagnacji pochodzących z modelu 1 i 3 obserwowano żelazo (II). Stężenie żelaza (II) w niektórych próbkach wody było wyższe od stężenia żelaza na (III) stopniu tlenienia. Większa prędkość przepływu może powodować, że do wód stagnujących dostarczane są większe ilości tlenu, który utlenia żelazo (II). Zmiany stężenia żelaza przedstawiono na rysunku 3.





Rys.3. a: Zmiany stężenia żelaza w układach modelowych, b: Specjacja żelaza w modelu 1

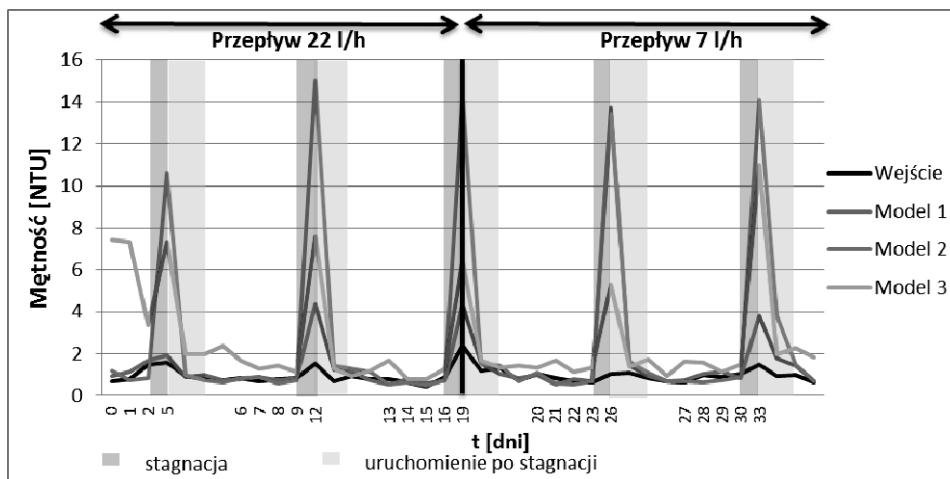
Fig. 3. a: Changes of iron concentration in model systems, b: Speciation of iron in 1<sup>st</sup> model system.

### 4.3. Mętność

Dla wszystkich modeli najwyższą mętność wody w porównaniu do mętności wody na wejściu w warunkach przepływowych odnotowano w dzień rozpoczęcia eksperymentu, przy czym dla modeli 1 i 2 zmiany te były niewielkie. Dla modelu 3 mętność malała przez okres 6 dni, po czym ustabilizowała się na względnie stałym poziomie. Podwyższony poziom mętności spowodowany jest przez zawieszzone, nierozpuszczalne związki żelaza (III), spadek stężenia żelaza uwolnionego skutkował zmniejszeniem mętności.

Gdy stężenie żelaza osiągnęło stałą wartość, mętność również uległa stabilizacji i wynosiła średnio 1,35 NTU. Dla pozostałych modeli nie zaobserwowano wzrostu mętności wody w warunkach przepływowych.

Po okresie stagnacji mętność wody gwałtownie wzrastała, osiągając nawet wartość 15 NTU. Największy wzrost mętności obserwowano w modelu 2, natomiast w modelu 1 - najmniejszy. Zmiany mętności podczas eksperymentu przedstawia rysunek 4. Mętność pobieranych wód stagnujących wpływała na obniżenie jej walorów estetycznych.

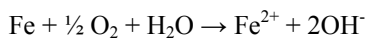


Rys.4. Zmiany mętności wody

Fig. 4. Changes of water turbidity

#### 4.4. Odczyn pH

W warunkach przepływowych pH wody wzrastało maksymalnie o 0,2 jednostki, taką tendencję zaobserwowano dla wszystkich modeli. Zmiana pH spowodowana jest procesem korozji:



Okres stagnacji wpływał na większy wzrost pH w modelu 2 i 3 (wzrost pH maksymalnie o 0,6 jednostki), jednak w modelu 1 nie zaobserwowano takiej prawidłowości. Zmiany te nie mają wpływu na odczuwalną przez konsumenta jakość wody, jednak wskazują, że środowisko występujące w otoczeniu ogniw korozyjnych różni się od środowiska występującego w wodach płynących.

## 4.5. Zależność stopnia zmian parametrów wody od czasu kontaktu i ilości użytego materiału

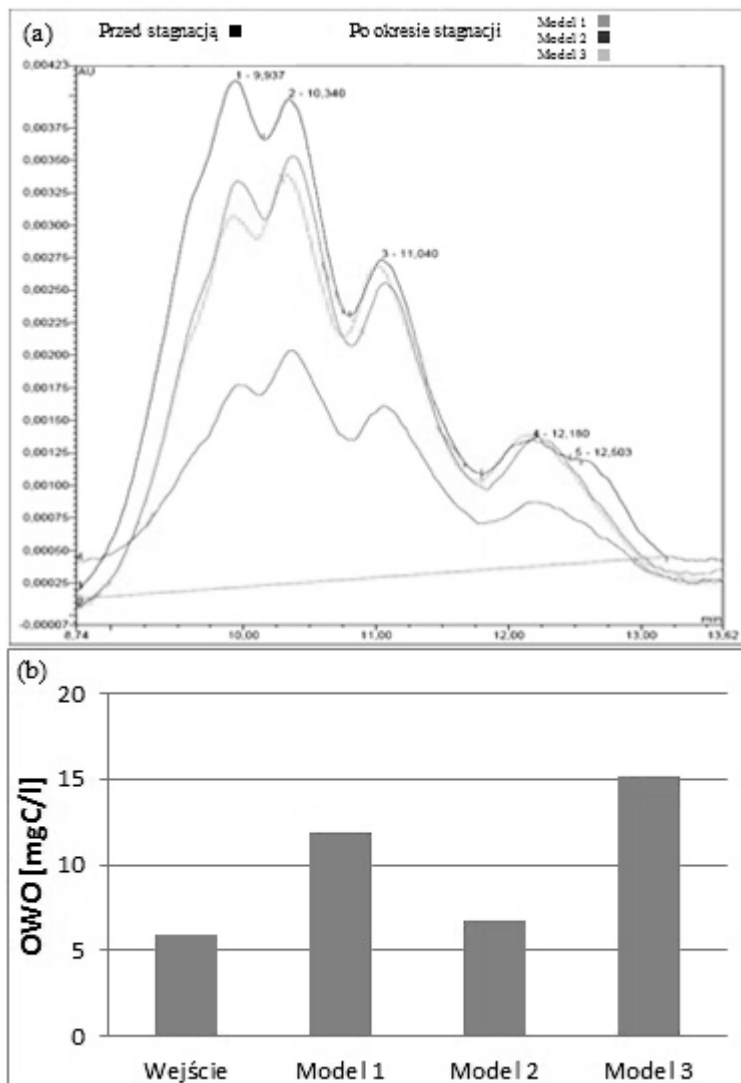
Dla modelu 1 i 2 parametry wody w warunkach przepływowych nie odbiegały znacznie od parametrów wody wprowadzanej do układów, natomiast większe różnice w jakości wody odnotowano dla modelu 3. Wynika to jednak z faktu, iż model 3 symulował 368 m rury, podczas gdy model 1 odpowiadał 156 m rury, natomiast model 2 - 126 m rury o  $\Phi = 100\text{mm}$ . Poza tym czas kontaktu wody z opiłkami w modelu 3 był ponad 2-krotnie dłuższy niż w pozostałych układach modelowych.

Z analizy danych wynika, że zmiany parametrów wody spowodowane korozją świeżego materiału miały w ciągu ok. 6 dni od rozpoczęcia eksperymentu, aż do ustalenia względnie stałego poziomu. Świadczy to o spowolnieniu procesu korozji na skutek ograniczenia dostępu depolaryzatora katodowego (tlenu) do powierzchni żeliwa przez narastający osad. Jednak istotne pogorszenie jakości wody odnotowano po okresach 65-godzinnej stagnacji. Dla każdego modelu zaobserwowano wówczas drastyczne zmiany w mierzonych parametrach (z wyjątkiem przewodności). Zmiany te były ze sobą powiązane - spadek stężenia tlenu korelował ze wzrostem mętności i stężenia żelaza. Dla przepływu 22 l/h czas osiągnięcia parametrów wody sprzed stagnacji wynosił poniżej 15 minut, natomiast dla przepływu 7 l/h okres ten wydłużył się i trwał od 30 minut do 3 godzin. Taką tendencję zaobserwowano we wszystkich układach modelowych, dlatego im mniejszy pobór wody po stagnacji w sieci wodociągowej, tym przez dłuższy czas konsument będzie otrzymywał wodę o pogorszonej jakości.

## 4.6. Dodatkowe parametry mierzone po okresach stagnacji

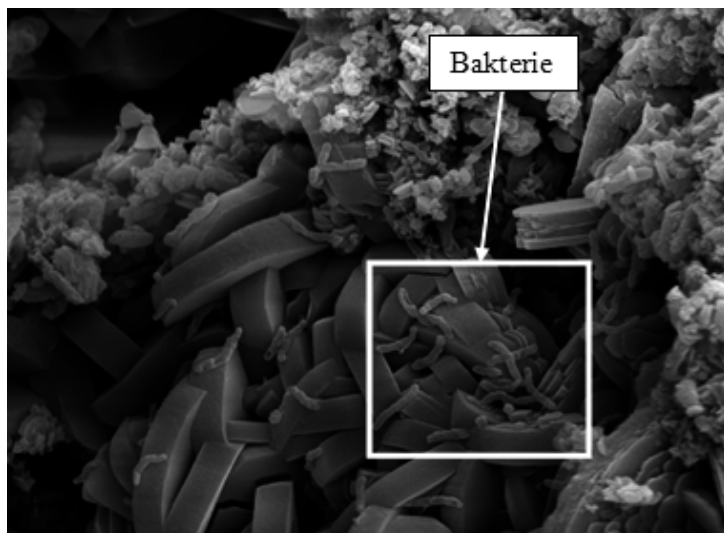
### 4.6.1. OWO i rozkład mas NMO

Z analizy SEC wynika, że po okresie stagnacji następuje spadek stężenia naturalnej materii organicznej pochłaniającej światło przy długości fali 254 nm (rysunek 5a). Z drugiej strony na podstawie wyników z analizy OWO (rysunek 5 b) stwierdzono, że po okresie stagnacji wzrasta stężenie węgla organicznego. Zdjęcia z mikroskopu elektronowego (rysunek 6) potwierdziły obecność bakterii na wygenerowanych osadach korozyjnych, co wyjaśnia uzyskane rozbieżności. Wyższe stężenie OWO w próbkach wód stagnujących może pochodzić od związków, które są metabolitami mikroorganizmów. Na podstawie analizy wody techniką chromatografii jonowej stwierdzono, że produktami metabolizmu nie były kwasy karboksylowe.



Rys. 5. (a) Chromatogram wykluczania przedstawiający NMO w wodzie przed i po stagnacji, (b) Zmiany stężenia OWO po stagnacji

Fig. 5. (a) Size exclusion chromatograms of NOM in water before and after stagnation, (b) Changes of TOC after stagnation



Rys. 6. Obraz SEM osadu korozyjnego pobranego z modelu 3

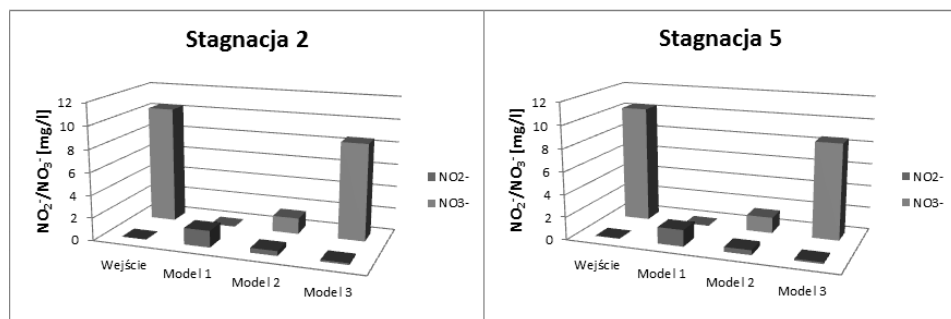
Fig. 6. SEM image of corrosion scale from 3<sup>th</sup> model system

#### 4.6.2. Azotany (V)

W wodzie po okresie stagnacji odnotowano obniżenie stężenia lub całkowity zanik azotanów (V); po okresie 2 stagnacji wykryto w wodzie niewielkie ilości azotanów (rysunek 7). Zgodnie z danymi literaturowymi w środowisku beztlenowym azotany (V) mogą zostać zredukowane do amoniaku lub azotu cząsteczkowego. Takie warunki mogą zaistnieć w okresie stagnacji, gdy tlen zostanie zużyty w reakcji z Fe lub produktami korozji. W przewodach żeliwnych i stalowych przemiany azotanów mogą zajść w wyniku chemicznej redukcji w obecności metalu lub produktów korozji [2, 6, 13, 43]. W obecności green rust'ów, w pH bliskim obojętnemu, możliwa jest redukcja azotanów (V) do amoniaku [7, 12, 38]. Redukcja ta jest możliwa również przez inne związki zawierające Fe (II), takie jak np. wustyt. Produktem pośrednim reakcji azotanów (V) z FeO są azotany (III) [26]. W środowisku kwaśnym redukcja azotanów może nastąpić także w obecności metalicznego Fe [27], jednak reakcja ta przebiega w pH około 2.

Strefy beztlenowe osadów korozyjnych stwarzają również korzystne warunki do rozwoju bakterii denitryfikacyjnych, zarówno heterotroficznych jak i autotroficznych [24]. W wyniku denitryfikacji następuje redukcja azotanów do azotu cząsteczkowego, który nie zagraża jakości wody wodociągowej. Żaden z trzech omówionych mechanizmów, nie został jednak udowodniony na rzeczywistych osadach korozyjnych, w systemie dystrybucji wody. Ponieważ we wszystkich modelach wśród zidentyfikowanych produktów korozji znajdował się  $\text{GR1}(\text{CO}_3)$  a pH wody wynosiło powyżej 7,0, redukcja azotanów (V) związana była raczej z reakcją z osadami korozyjnymi. Na rysunku 7 zaprezentowano spadek stężenia azotanów (V). Po okresie 2 stagnacji w modelu 2 i 3 stężenie azotanów uległo zmniejszeniu, w modelu 1 spadło do zera, a w każdym z modeli pojawiły się niewielkie ilości azotanów (III).

Natomiast po 5 stagnacji w modelu 1 i 2 stężenie azotanów (V) spadło do zera, a w modelu 3 uległo zmniejszeniu (większy ubytek w porównaniu do stagnacji 2), jednak w żadnym z modeli nie wykryto azotanów (III), co może sugerować dalszy postęp redukcji. W czasie eksperymentu nie oznaczano azotu amonowego, dlatego też nie można określić, do jakiej formy azotany zostały ostatecznie zredukowane.



Rys. 7. Zanik stężenia azotanów w różnych okresach stagnacji

Fig. 7. Decay of nitrate after stagnant periods

#### 4.6.3. Metale, siarka, fosfor

Po okresie stagnacji w wodzie nad osadami korozyjnymi oprócz żelaza wzrosło również stężenie Mn. Pierwiastki te wchodzi w skład żeliwa (tabela 2), tak więc wzrost ich stężenia spowodowany jest uwalnianiem z opiłków. Podobne tendencje zaobserwowano dla wszystkich modeli oraz dla każdego okresu stagnacji. W modelu 2 odnotowano uwalnianie fosforu. Obecność fosforu jako pierwiastka biogenego może przyczynić się do rozwoju bakterii w układzie. Morton i inni [22] również zaobserwowali uwalnianie fosforu z żeliwa. Dla krzemu i cynku odnotowano spadek stężenia w wodzie po stagnacji, na skutek wbudowania się w strukturę osadu. Obecność krzemu w osadach jest zgodna z wynikami badań Gerke [9]. Odnotowano również zmiany stężenia wapnia i siarki, jednak nie zaobserwowano ścisłej tendencji. Jedynie dla modelu 2 stężenie wapnia ulegało zmniejszeniu we wszystkich okresach stagnacji. W tabeli 3 zestawiono zmiany stężeń pierwiastków w modelu 2, po okresie 2 stagnacji.

Tab. 2. Zawartość wybranych pierwiastków w opiłkach żeliwnych

Tab. 2. Amount of selected elements in cast iron filings

| Pierwiastek | Ilość [g/kg] |
|-------------|--------------|
| Mn          | 4,662        |
| P           | 6,558        |
| Zn          | 0,107        |

Tab. 3. Zmiany stężenia pierwiastków w wodzie podczas stagnacji (model 2)

Tab. 3. Changes of elements concentration during stagnation (2nd model system)

| Pierwiastek | Przed stagnacją [mg/l] | Po stagnacji [mg/l] |
|-------------|------------------------|---------------------|
| Mn          | 0,08                   | 0,10                |
| P           | <0,05                  | 0,09                |
| Zn          | 0,10                   | 0,046               |
| Si          | 4,74                   | 3,12                |

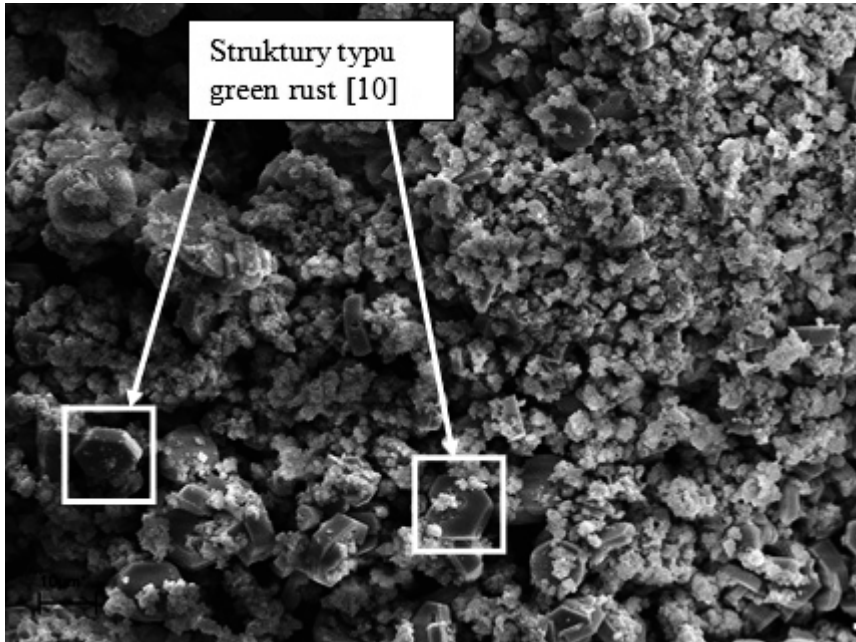
#### 4.7. Skład fazowy wygenerowanych produktów korozji

Na zakończenie eksperymentu dynamicznego zbadano skład fazowy wygenerowanych produktów korozji (tabela 4). Z analizy dyfraktometrycznej wynika, iż otrzymane produkty korozji są również identyfikowane w rzeczywistych osadach korozyjnych [20, 22, 31, 32]. We wszystkich modelach dominującym produktem korozji był green rust węglanowy. Jego zawartość wynosiła od 75,58 do 81,76%. We wszystkich modelach zidentyfikowano również getyt i kalcyt, natomiast w modelu 3 występował dodatkowo syderyt. Duża zawartość kalcytu w modelu 2 wyjaśnia zmniejszenie stężenia wapnia podczas okresów stagnacji. Zdjęcia SEM wygenerowanych osadów ukazują obecność struktur typu green rust [10], a także szereg innych, niezidentyfikowanych produktów korozji, charakterystycznych jednak dla produktów korozji pobieranych z sieci (rysunek 8).

Tab. 4. Skład fazowy produktów korozji [% masowy]

Tab. 4. Phase composition of corrosion products [weight %]

| Faza               | Model 1 | Model 2 | Model 3 |
|--------------------|---------|---------|---------|
| GR-CO <sub>3</sub> | 79,69   | 75,58   | 81,76   |
| Getyt              | 13,83   | 6,34    | 8,16    |
| Syderyt            | 0       | 0       | 4,40    |
| Kalcyt             | 6,48    | 18,08   | 5,68    |



Rys. 8. Produkty korozji żeliwa pochodzące z modelu 1

Fig. 8. Iron corrosion products from 1<sup>st</sup> model system

## 5. Wnioski

- Badania modelowe w warunkach przepływowych potwierdziły, że opilki mogą służyć jako materiał symulujący procesy zachodzące w sieciach dystrybucyjnych. Małe objętości wody i duża powierzchnia materiału pozwalają na obserwowanie nawet niewielkich zmian parametrów wody.
- W warunkach przepływowych zmiany jakości wody nad produktami korozji były stosunkowo niewielkie. Po okresach stagnacji obserwowano wzrost mętności, stężenia żelaza oraz całkowity zanik tlenu rozpuszczonego w wodzie. Czynnikiem determinującym zmiany jakości wody dystrybuowanej jest czas kontaktu z korodującym materiałem. Długie okresy stagnacji wody w rurach mogą zaistnieć w końcowych odcinkach sieci dystrybucyjnych, skutkując obniżeniem jakości wody otrzymywanej przez konsumenta.
- Z analizy dyfraktometrycznej wynika, iż wygenerowane w warunkach modelowych produkty korozji są porównywalne z identyfikowanymi w rzeczywistych osadach korozyjnych. Najliczniejszym produktem korozji był  $\text{GRI}(\text{CO}_3)$ , stwierdzono również obecność getytu, kalcytu i syderytu.



- Podczas stagnacji wody wodociągowej zaobserwowano, że obecna w niej rozpuszczona NMO ulega przemianom na produktach korozji. W konsekwencji zaadsorbowane na powierzchni osadów związki organiczne mogą przyczynić się do szybkiego rozwoju biofilmu. Obecność licznych bakterii na wygenerowanych produktach korozji potwierdziły zdjęcia powierzchni osadów wykonane techniką SEM.

## Podziękowania

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

## Bibliografia

- [1] Al-Jasser, A.O., Chlorine decay in drinking-water transmission and distribution systems: Pipe service age effect, *Water Research*, 2007, 41 (2) 387–396 (2007)
- [2] Alowitz, M.J., Scherer, M.M., Kinetics of nitrate, nitrite and Cr(II) reduction by Iron Meta, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36 (3) 299-306
- [3] Baylis, J.R., Prevention of corrosion and “red water”, *Journal American Water Works Association*, 1926, 15, 598-633
- [4] Bergiel, T., Pawelek, J., Straty wody w systemach wodociągowych – charakterystyka, wielkość, wykrywanie i ograniczanie, *III Konferencja Naukowo – Techniczna „Błkitny San”*, Dubiecko, 21-22 kwietnia 2006
- [5] Butterfield, P.W., Camper, A.K., Biederman, J.A, Bargmeyer, A.M., Minimizing biofilm in the presence of iron oxides and humic substances, *Water Research*, 2002, 36 (15) 3898–3910
- [6] Choe, S., Liljestrang, H.W., Khim, J., Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes, *Applied Geochemistry*, 2004, 19 (3) 335-342
- [7] Choi, J., Batchelor, B., Nitrate reduction by fluoride green rust modified with copper, *Chemosphere*, 2008, 70 (6) 1108-1116
- [8] Davis, A. P., Bhatnagar, V., Adsorption of cadmium and humic acid onto hematite, *Chemosphere*, 1995, 30 (2) 243-256
- [9] Gerke, T.L., Maynard, J.B., Schock, M.R., Lytle, D.L., Physiochemical characterization of five iron tubercles from a single drinking water distribution system: Possible new insights on their formation and growth, *Corrosion Science*, 2008, 50 (7) 2030-2039
- [10] Génin, J.-M. R., Ruby, Ch., Géhin, A., Refait, Ph., Synthesis of green rusts by oxidation of Fe(OH)<sub>2</sub>, their products of oxidation and reduction of ferric oxyhydroxides; Eh–pH Pourbaix diagrams, *C. R. Geoscience*, 2006, 338, 433–446.

- [11] Gu, B., Schmitt J., Chen Z., Liang L., McCarthy J.F., Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59 (2) 219-229
- [12] Hansen, H.C.B., Koch, C.B., Nancke-Krogh, H., Borggaard, O.K., Sorensen, J., Abiotic nitrate reduction to ammonium: key role of green rust, *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30 (6) 2053-2056
- [13] Huang, Y.H., Zhang, T.C., Effects of dissolved oxygen on formation of corrosion products and concomitant oxygen and nitrate reduction in zero-valent iron system with or without aqueous  $\text{Fe}^{2+}$ , *Water Research*, 2005, 39 (9) 1715-1760
- [14] Illés, E., Tombácz, E., The effect of humic acid adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 295 (1) 115-123
- [15] Imran, S.A., Sadiq, R., Kleiner, Y., Identifying research-needs related to impacts of water quality on the integrity of distribution infrastructure, *Infra 2006, Québec City, Nov. 20-22, 2006*, 1-10
- [16] Internal corrosion of water distribution systems. Second edition. American Water Works Association Foundation, DVGW-Technologiezentrum Wasser, Denver, Co., 1996
- [17] Kiéné, L., Lu, W., Lévi, Y., Relative importance of the phenomena responsible for chlorine decay in drinking water distribution system, *Water Science and Technology*, 1998, 38 (6) 219-227
- [18] Kowal, A. L., Maria Świdzka-Bróz, M., *Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczna, procesy i urządzenia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007
- [19] Lee, J.Y., Pearson, C.R., Hozalski, R.M., Arnold, W.A., Degradation of trichloronitromethane by iron water main corrosion products, *Water Research*, 2008, 42 (8-9) 2043-2050
- [20] Lin, J., Ellaway, M., Adrien, R., Study of corrosion material accumulated on the inner wall of steel water pipe, *Corrosion Science*, 2001 43 (11), 2065-2081
- [21] McNeill, L.S., Edwards, M., Iron pipe corrosion in distribution systems, *Journal American Water Works Association*, 2001, 93 (7) 88-100
- [22] Morton, S.C., Zhang, Y., Edwards, M.A, Implications of nutrient release from iron metal for microbial regrowth in water distribution systems, *Water Research*, 2005, 39 (13) 2883-2892
- [23] Nawrocki, J., *Uzdatnienie wody. Procesy chemiczne i biologiczne*, Wydawnictwo naukowe UAM, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa Poznań 2010
- [24] Nawrocki, J., Raczyk-Stanisławiak, U., Świetlik, J., Olejnik, A., Sroka, M. J. Corrosion on distribution system: Steady water and its composition, *Water Research*, 2010, 44 (6) 1863-1872
- [25] Parfitt, R.L., Fraser, A.R., Farmer, V.C., Adsorption on hydrous oxides. III. Fulvic acid and humic acid on goethite, gibbsite, and imogolite, *Journal of Soil Science*, 1977, 28 (2) 289-296

- [26] Rakshit, S., Matocha, Ch. J., Haszler, G.R., Nitrate reduction in the presence of wustite. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34 (5) 1286-1292
- [27] Ruangchainikom, C., Liao, Ch-H., Anotai, J., Lee, M-T., Effects of water characteristics on nitrate reduction by the  $\text{Fe}^0/\text{CO}_2$  process, *Chemosphere*, 2006, 63 (2) 335-343
- [28] Rudnicka, Ł., Świdarska-Bróż, M., Skład chemiczny osadów z wrocławskiej sieci wodociągowej, *Ochrona Środowiska*, 1995, 58 (3) 63-65
- [29] Sander, A., Berghult, B., Ahlberg, E., Broo, E. A., Lind Johansson, E., Hedberg, T., Iron corrosion in drinking water distribution systems - Surface complexation aspects, *Corrosion Science*, 1997, 39 (1) 77-93
- [30] Sarin, P., Clement, J.A., Snoeyink, V.L., Kriven, W.M., Iron release from corroded, unlined cast-iron pipe, *Journal American Water Works Association*, 2003, 95 (11) 85-96
- [31] Sarin, P., Snoeyink, V.L., Bebee, J., Jim, K.K., Beckett, M.A., Kriven, W.M., Clement, J.A., Iron release from corroded iron pipes in drinking water distribution systems: Effect of dissolved oxygen, *Water Research* 2004, 38 (5) 1259-1269
- [32] Sarin, P., Snoeyink, V.L., Bebee, J., Kriven, W.M., Clement, J.A., Physicochemical characteristics of corrosion scales in old iron pipes, *Water Research*, 2001, 35 (12) 2961-2969
- [33] Sarin, P., Snoeyink, V.L., Lytle, D.A., Kriven, W.M. Iron corrosion scales: model for scale growth, iron release and colored water formation, *Journal of Environmental Engineering*, 2004, 130 (4) 364-373
- [34] Smith, S. E., Ta, T., Holt, D. M., Delanoue A., Colbourne J.S., Minimising red water in drinking water distribution systems, *AWWA—Water Quality Technology Conference*, San Diego, CA, USA, 1998
- [35] Świetlik, J., Raczyk-Stanisławiak, U., Laskowski, T., Nawrocki, J., Badania modelowe migracji wybranych pierwiastków z żeliwa i stali do wody na skutek korozji przewodów wodociągowych, *Ochrona Środowiska*, 2011 (3) 71-76
- [36] Świetlik, J., Raczyk-Stanisławiak, U., Nawrocki J.,: The influence of disinfection on aquatic biodegradable organic carbon formation. *Water Research*, 2009, 43 (2) 463-473.
- [37] Świetlik, J., Raczyk-Stanisławiak, U., Piszora, P., Nawrocki, J.: Corrosion in drinking water pipes: The importance of green rusts. *Water Research*, 2012, 46 (1), 1-10
- [38] Tai, Y-L., Dempsey, B.A., Nitrite reduction with hydrous ferric oxide and Fe(II): stoichiometry, rate, and mechanism. *Water Research*, 2009, 43 (2) 546-552
- [39] Tang, Z., Hong, S., Xiao, W., Taylor, J., Characteristics of iron corrosion scales established under blending of ground, surface, and saline waters and their impacts on iron release in the pipe distribution system, *Corrosion Science*, 2006, 48 (2), 322-342

- [40] Tipping, E., Adsorption to goethite ( $\alpha$ -FeOOH) of humic substances from different lakes, *Chemical Geology*, 1981, 33, 81-89
- [41] Tipping, E., The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45 (2) 191-199
- [42] Tovinién, O.H., Button, K.S., Vuorinen A., Carlson, L., Mair, D.M., Yut L.A., Bacterial, chemical and mineralogical characteristics of tubercles in distribution pipelines, *Journal American Water Works Association*, 1980, 72 (11) 626-635
- [43] Zhang, Y., Edwards, M., Anticipating effects of water quality changes on iron corrosion and red water, *J. Water Supply Res. Technol. AQUA*, 2007, 56 (1) 55-67
- [44] Zhang, Z., Stout, J.E., Yu, V.L., Vidic, R., Effect of pipe corrosion scales on chlorine dioxide consumption in drinking water distribution systems, *Water Research*, 2008, 42 (1-2) 129-136