

KOROZJA SIARCZANOWA KONSTRUKCJI BETONOWYCH - PRZYCZYNY I PRÓBY JEJ PRZECIWDZIAŁANIA NA PRZYKŁADZIE KOLEKTORA PRZERZUTOWEGO W KALISZU

*Autorzy: Jerzy Czuba
Spółka Wodno - Ściekowa PROSNA w Kaliszu*

Spis treści:

1. **Wstęp** (lokalizacja oczyszczalni ścieków, budowa obiektów oczyszczalni oraz kolektorów przerzutowych, uruchomienie przesyłu ścieków).
2. **Charakterystyka kolektora przerzutowego** (materiał, średnice, armatura, długości odcinków).
3. **Eksploatacja sieci** (przeeglądy okresowe, obserwacje stanu technicznego, stwierdzenie procesu korozji).
4. **Korozja konstrukcji betonowych** (przyczyny korozji, zagniwalność ścieków, obecność siarkowodoru wewnątrz kolektora, tempo korozji).
5. **Zapobieganie skutkom korozji** (wentylacja kolektora, odizolowanie ścian konstrukcji od gazów kanałowych, wiązanie siarkowodoru - dawkowanie Ferroxi).
6. **Rozpoczęcie dawkowania Ferroxi** (stacja dozowania, wpływ dawkowania Ferroxi na poziom stężenia siarkowodoru).
7. **Podsumowanie.**

Rozdział 1

Oczyszczalnia ścieków dla miasta Kalisza została zlokalizowana na terenie podkaliskiej miejscowości Kuchary, w odległości ok. 12 km od centrum miasta. Pierwsze dokumentacje techniczne obiektów oczyszczalni oraz kolektorów doprowadzających ścieki miejskie zostały opracowane w latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku przez Biuro Projektów Budownictwa Komunalnego w Łodzi. Wówczas dokonany został wybór rur Betras dla potrzeb związanych z budową kolektora przerzutowego.

Zgodnie z informacją techniczną producenta, rury Betras są przewodami ciśnieniowymi wykonanymi z betonu sprężonego i przeznaczonymi do budowy kolektorów kanalizacyjnych grawitacyjnych i tłocznych. Ich trwałość określono na minimum 50 lat [1].

Prace przy budowie kolektora rozpoczęto na początku lat dziewięćdziesiątych i z przerwami, trwały do roku 1999.

Rozdział 2

Wybudowany kolektor składa się z odcinka tłoczego o długości ok. 4,6 km i o średnicy wewnętrznej 0,8 m oraz z odcinka kanału grawitacyjnego o długości ok. 5 km i średnicach: 1,40 m oraz 1,60 m.

Odcinek tłoczny rurociągu wyposażono:

- a) w zawory napowietrzająco-odpowietrzające o średnicy 100 mm niemieckiej firmy Schmieding Armaturen (4 szt.), które umieszczono w najwyższych punktach przewodu
- b) w komory odwodnieniowe z odwadniakami o średnicy 250 mm (7 szt.), które umieszczono w najniższych punktach rurociągu oraz przed zasuwaniami przedziałowymi
- c) w dwie zasuwy podziałowe o średnicy 800 mm

Odcinek grawitacyjny kolektora składa się z:

- a) fragmentu o średnicy d 1,40m i długości 760 m, wyposażonego w dziewięć komór rewizyjnych
- b) z fragmentu o średnicy d 1,60 m i długości 4,5 km, wyposażonego w 36 komór rewizyjnych (tym 6 komór kaskadowych)

Komory na obu częściach kolektora grawitacyjnego wykonano z betonu i wyposażono je w żeliwne włazy oraz w żeliwne klamry zejściowe.

Całkowita długość kolektora przerzutowego liczy ok. 10 km. System przerzutu ścieków z pompowni miejskiej do oczyszczalni zaczął funkcjonować od początku listopada 1999 roku.

Rozdział 3

Po wykonaniu wszelkich niezbędnych czynności odbiorowych przystąpiono do użytkowania systemu przesyłu ścieków. Nadzór nad eksploatacją kolektora objęły służby techniczne Spółki Wodno - Ściekowej PROSNA. Do czynności dozorowych należało między innymi wykonywanie dwukrotnie w roku (wiosną i jesienią) przeglądów stanu technicznego wewnętrznych ścian komór wybudowanych na części grawitacyjnej kolektora.

Podczas jednego z kolejnych przeglądów dokonanego w październiku 2002 r., a więc w zaledwie trzecim roku eksploatacji, zauważono wyraźne ślady korozji występujące na betonowych ścianach komór. Stwierdzone wówczas ubytki betonu konstrukcyjnego dochodziły do kilku milimetrów.

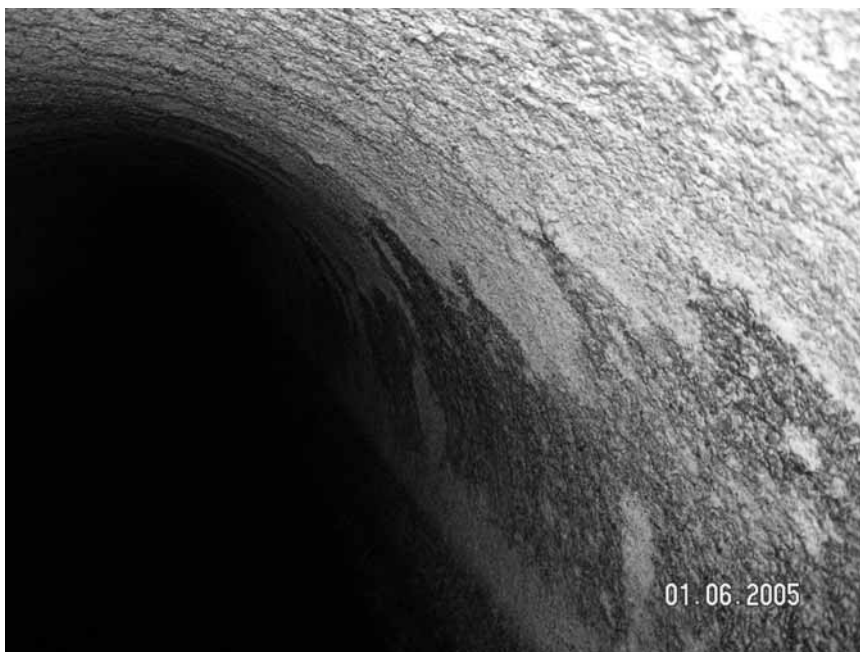
Aktualny wygląd rur Betras oraz komór ilustrują fotografie (Fot. 1: komora na kolektorze d 1.40, Fot. 2: rura Betras d 1.40 m).

O zauważonych problemach powiadomiono Wykonawcę kolektora, który z kolei, zlecił wykonanie ekspertyzy technicznej kolektora rzeczoznawcy

z Poznania [2]. Spółka PROSNA ze swojej strony zamówiła wykonanie stosownej ekspertyzy w Instytucie Inżynierii Lądowej Politechniki Wrocławskiej [3]. W wyniku podjętych działań powstały dwa dokumenty wyjaśniające przyczyny wystąpienia korozji oraz propozycje przeciwdziałania jej skutkom.



fot. 1



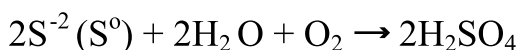
fot. 2

Rozdział 4

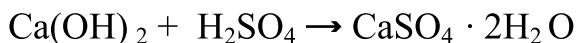
Wykonane ekspertyzy wykazały na korozję siarczanową o podłożu mikrobiologicznym, która jest przyczyną intensywnej destrukcji komór betonowych oraz rur Betras. Zjawisko korozji powiązано ze stwierdzoną skłonnością ścieków do zagniwania oraz z rozkładem organicznych osadów zalegających w kanale i przylegającym do ścian rur i komór. Zawartość siarczanów w osadzie pobranym ze ścian kolektora wynosiła 2,8 %, a wartość pH około 3,7. Takie środowisko jest środowiskiem silnie agresywnym w stosunku do betonu [3].

W ściekach płynących kolektorem, wskutek długiego czasu przepływu, zużywany jest tlen przez bakterie tlenowe do degradacji substancji organicznych. Po wyczerpaniu zawartego w ściekach tlenu do biodegradacji związków organicznych zużywane są azotany, a po ich zużyciu w kolektorze powstają warunki beztlenowe. W warunkach beztlenowych inicjowane są procesy fermentacyjne, w wyniku których powstaje siarkowodor oraz dwutlenek węgla. Siarkowodor jest źródłem siarki dla bakterii z rodzaju *Thiobacillus Thiooxidans*.

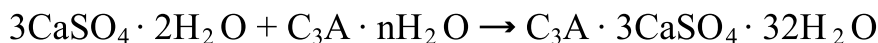
Bakterie te w wilgotnym środowisku kanału utleniają zredukowane formy siarki do kwasu siarkowego [2]:



Powstający kondensat kwasu siarkowego wchodzi na powierzchni betonu w reakcję z wodorotlenkiem wapnia tworząc siarczan wapnia, czyli gips [3]:



Wytwarzany gips krystalizuje zwiększając swoją objętość o 130 %. W dalszym etapie gips może łączyć się z glinianem trójwapniowym (C₃A) tworząc sól Candolta według reakcji:



która krystalizując zwiększa dwukrotnie swoją objętość. Krystalizujący gips oraz sól Candolta wywołują wewnętrzne naprężenia, które z kolei powodują pękanie struktury betonu, a w konsekwencji jego nieodwracalną destrukcję. Powstające ciśnienie krystalizacyjne przy zachodzeniu powyższych reakcji wynosi ok. 110 MPa, a wytrzymałość betonu na rozciąganie jest zazwyczaj mniejsze od 2.0 MPa [3].

Przytoczone zjawiska zostały w pełni potwierdzone podczas obserwacji powierzchni konstrukcji betonowych komór oraz wewnętrznych ścian rur Betras. Wykonane przez laboratorium SWS PROSNA analizy ścieków wpływających

z przewodu tłoczego do komory rozprężeniowej K10 wykazały, że ścieki są niemal całkowicie zagniłe, o bardzo niskiej wartości potencjału redox. Wyniki analiz ścieków przedstawiono w tabeli nr 1:

Tabela nr 1. Sprawozdanie z badań ścieków surowych w komorze rozprężnej K 10 w Kościelnej Wsi

data	zagniwalność [minuty]	względna trwałość [%]	temperatura [°C]	potencjał redoks [mV]	ChZT [mg/dm ³]
16.04.2004	30	0,46	17,0	- 311	940
19.04.2004	7	0,11	18,5	- 330	960
20.04.2004	15	0,23	18,0	- 335	870
21.04.2004	12	0,18	19,0	- 330	1260
22.04.2004	10	0,15	20,0	- 365	910
23.04.2004	9	0,14	20,0	- 356	915
26.04.2004	8	0,12	18,0	- 345	917
27.04.2004	10	0,15	18,0	- 354	920

Podczas badań szczególną uwagę zwrócono na stężenie siarkowodoru w gazach kanałowych. Siarkowódor mierzony był w komorze rozprężnej K10 za pomocą miernika GasHunter firmy ALTER. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli nr 2.

Tabela nr 2

Data	Miejsce pomiaru	Godzina	Stężenie H ₂ S (ppm)
04.08.04	komora K 10	11 ¹⁵	12,1
05.08.04	komora K 10	11 ¹⁵	86,0
06.08.04	komora w K 10	11 ¹⁵	>100
09.08.04	komora w K 10	11 ¹⁵	39,0
10.08.04	komora w K 10	11 ¹⁵	>100
11.08.04	komora w K 10	11 ¹⁵	77,0
12.08.04	komora w K 10	11 ¹⁵	58,0
13.08.04	komora w K 10	11 ¹⁵	>100

Zmierzone stężenia siarkowodoru w gazach kanałowych było bardzo wysokie, a w trzech przypadkach przekraczały wartość 100 ppm, która jest progiem górnego zakresu pomiarowego dla miernika.

Przy tak wysokich stężeniach należało spodziewać się wysokiego tempa korozji.

W przypadku komór zmierzone ubytki betonu wynosiły do 100 mm, natomiast w przypadku rur Betras ok. 15 mm. W komorach największe ubytki stwierdzono w częściach stropowych oraz w górnych narożnikach, a w rurach Betras w częściach sklepień przewodów. Wyliczone tempo korozji w przypadku komór dochodziło do ok. 20 mm/rok, natomiast w przypadku rur Betras do ok. 4 mm/rok. Różnice tempa korozji wynikają z klasy betonów użytych do budowy poszczególnych obiektów. Rury Betras wykonano z betonu B 50, natomiast konstrukcja komór wykonana została z betonu B 20.

Największe tempo korozji stwierdzono na początku kolektora grawitacyjnego - za komorą rozprężną, oraz w komorach kaskadowych. Powyższe zjawisko związane zapewne jest z intensywnym wydzielaniem siarkowodoru ze ścieków w miejscach gdzie następuje burzliwy wypływ lub nagła zmiana kierunku przepływu.

Rozdział 5

Po stwierdzeniu pojawienia się intensywnej korozji konstrukcji betonu oraz po określeniu rodzaju i przyczynach jej powstawania, podjęto działania zmierzające do ograniczenia jej skutków. Rozważano rozmaite warianty rozwiązania problemu:

- a) wentylację mechaniczną części gazowej kolektora grawitacyjnego
- b) wprowadzenie utleniacza do ścieków w komorze zbiorczej przepompowni
- c) odizolowanie ścian betonowych od środowiska agresywnego panującego w części gazowej kolektora
- d) wiązanie chemiczne powstającego w kolektorze siarkowodoru

Po dyskusjach zorganizowanych przez spółkę PROSNA w których udział wzięli między innymi: autorzy ekspertyz, wykonawca i projektant kolektora, przedstawiciele operatora sieci kanalizacyjnej w Kaliszu (PWiK sp. z o.o.) oraz przedstawiciele firmy Kemipol przyjęto rozwiązanie polegające na:

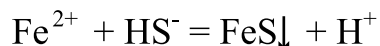
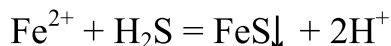
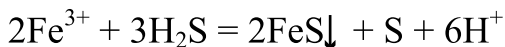
- ochronie strukturalnej ścian komór
- dodawaniu do kolektora tłocznego preparatu o nazwie handlowej FerroX, zaproponowanego przez firmę Kemipol.

Konstrukcje komór, które zostały najbardziej uszkodzone przez korozję siarczanową postanowiono odizolować od agresywnego środowiska gazów kanałowych. Sposób zabezpieczenia komór polegać ma na:

- oczyszczeniu ścian, kinet i stropów komór ze zniszczonych warstw betonu
- uzupełnienie ubytków preparatami Sika Monotop 652
- wyłożenie ścian i stropów komór płytami z laminatu poliestrowo - szklanego
- wymianie zniszczonych kręgów kominów zejściowych na kręgi wykonane z polimerobetonu.

Ochronę rur Betras kolektora w części tłocznej i grawitacyjnej przewidziano poprzez podawanie do kolektora tłoczego preparatu Ferrox.

Ferrox jest preparatem chemicznym składającym się z soli żelaza oraz ze związku o charakterze utleniacza. Jego działanie polega na zapobieganiu lub ograniczaniu występowania warunków anaerobowych w ściekach (utleniacz) oraz na wiązaniu przez trójwartościowe jony żelaza (III) zredukowanych form siarki, w tym siarkowodoru, do nieagresywnych siarczków żelaza (II) według reakcji [4]:



W wyniku reakcji wydziela się czarny, koloidalny, trudno rozpuszczalny osad siarczku, który nie stwarza dalszych problemów eksploatacyjnych.

Rozdział 6

Stację dawkowania Ferroxu postanowiono zlokalizować na terenie pompowni, należącej do Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji w Kaliszu (PWIK). Ferrox dozowany miał być do ścieków w komorze krat znajdującej się przed pompami tłoczonymi. Lokalizacja ta umożliwiała wprowadzanie preparatu na początku układu tłoczego przed pompami, co zapewniać ma dobre wymieszanie preparatu ze ściekami.

Instalację stacji dawkowania wykonano na początku sierpnia 2004 roku. Przyjęto założenie, że w pierwszym trzymiesięcznym okresie prób technologicznych stacja będzie udostępniona bezpłatnie przez Kemipol. Do sfinansowania dostaw Ferroxu zobowiązało się przedsiębiorstwo PWIK. Dopiero w okresie późniejszym, po potwierdzeniu pozytywnych rezultatów oddziaływania Ferroxu na ścieki miała zostać podjęta decyzja o dokonaniu zakupu instalacji.

Stacja dawkowania składała się ze zbiornika magazynowego o objętości 28 m³ posadowionego na tacy odciekowej, pompy dozującej, armatury realizującej dozowanie, zasilania elektrycznego oraz instalacji doprowadzającej preparat do komory krat pompowni.

Uruchomienie stacji i rozpoczęcie dozowania Ferroxu nastąpiło w dniu 16.08.2004 roku.

W pierwszym okresie Ferrox dozowano w zmiennym trybie dziennonocnym, ze zmienną dawką wynoszącą odpowiednio: 60 g Ferroxu na 1 m³ ścieków (dzień: od 9:00 do 2:00), oraz 90 g Ferroxu na 1 m³ ścieków (noc: od

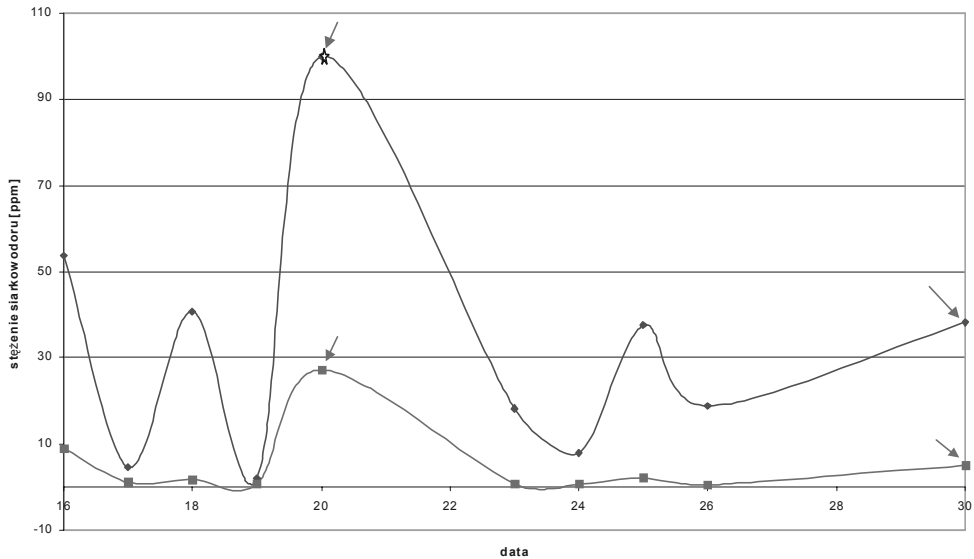
2:00 do 9:00). Po zebraniu pierwszych obserwacji postanowiono przejść na stałą dawkę, niezależną od pory dnia, wynoszącą 100 g Ferroxu na 1 m³ ścieków. Wraz z rozpoczęciem dozowania preparatu przystąpiono do monitorowania poziomu stężenia siarkowodoru w komorze rozprężnej K 10 zlokalizowanej na kolektorze przerzutowym oraz na komorze KR 1 zlokalizowanej na terenie oczyszczalni ścieków, a więc na końcu kolektora przerzutowego. Pierwszy cykl obserwacji i pomiarów został zakończony 30.08.2004r. Uzyskane wyniki były pozytywne, wskazujące na skuteczne zwalczanie siarkowodoru w gazach kanałowych kolektora. W czasie dawkowania Ferroxu stężenie siarkowodoru mierzone w komorze K10 wahało się od kilkudziesięciu do kilku ppm, średnio ok. 20 ppm.

Podczas przerw w dawkowaniu stężenie siarkowodoru w komorze rozprężnej gwałtownie rosło, przekraczając górny próg pomiarowy miernika wynoszący 100 ppm. Zebrane dane zostały przedstawione w tabeli nr 3 oraz opracowane graficznie na wykresie nr 1.

Tabela nr 3

Data	Miejsce pomiaru	Godzina	Stężenie H ₂ S (ppm)	Uwagi
16.08.04	komora w K. W	13 ⁰⁰	53,7	Załączono dawkowanie Ferrox'u
	komora KR-1	14 ³⁰	9,0	
17.08.04	komora w K. W	11 ³⁰	4,6	Ferrox
	komora KR-1	13 ⁰⁰	1,1	
18.08.04	komora w K. W	11 ⁰⁰	40,8	Ferrox
	komora KR-1	12 ³⁰	1,7	
19.08.04	komora w K. W	10 ³⁰	1,9	Ferrox
	komora KR-1	12 ⁰⁰	0,7	
20.08.04	komora w K. W	11 ³⁰	>100	Brak Ferrox'u
	komora KR-1	13 ⁰⁰	27,2	
23.08.04	komora w K. W	11 ⁰⁰	18,2	Ferrox
	komora KR-1	12 ³⁰	0,8	
24.08.04	komora w K. W	10 ⁵⁰	7,9	Ferrox
	komora KR-1	12 ²⁰	0,7	
25.08.04	komora w K. W	11 ⁴⁰	37,6	Ferrox
	komora KR-1	13 ¹⁰	2,1	
26.08.04	komora w K. W	11 ³⁰	18,8	Ferrox
	komora KR-1	13 ⁰⁰	0,5	
27.08.04	komora w K. W	11 ³⁰	29,5	Ferrox
	komora KR-1	13 ⁰⁰	-	
30.08.04	komora w K. W	12 ²⁰	38,2	Brak Ferrox'u
	komora KR-1	13 ⁵⁰	5,0	

Wykres nr 1 Stężenie siarkowodoru na komorze rozprężnej w Kościelnej Wsi oraz na komorze KR-1 znajdującej się na terenie oczyszczalni, w dniach 16-30.08.04



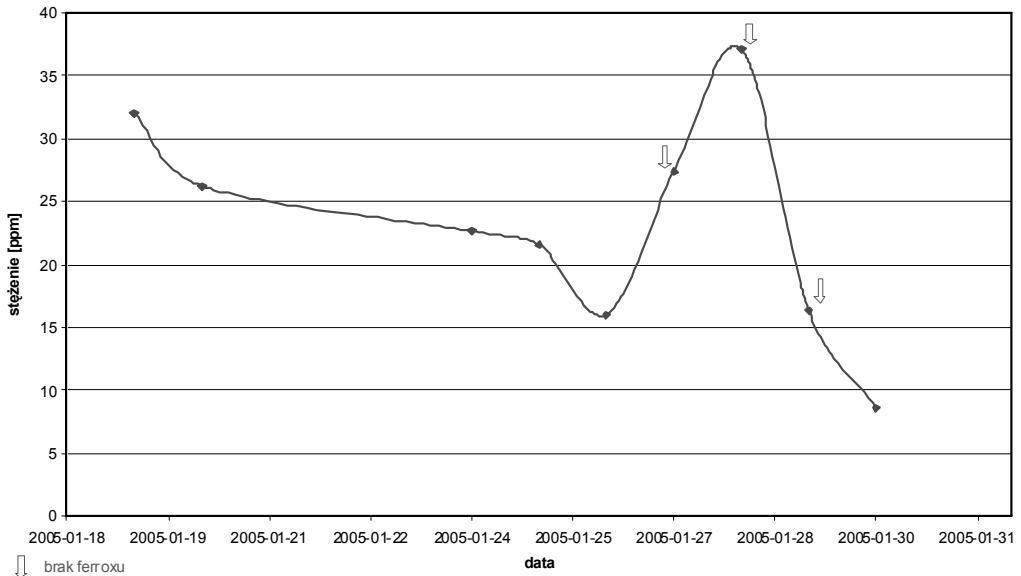
- komora w Kościelnej Wsi
- komora KR-1 na terenie GOŚ
- ↓ Brak Ferrox'u
- ☆ Wartość >100 (przekroczenie zakresu pomiarowego miernika)

Przerwy w dawkowaniu Ferroxu, które pojawiły się w początkowym okresie pracy stacji dozowania spowodowane były problemami technicznymi charakterystycznymi dla rozruchów technicznych obiektów, a w późniejszym okresie związane z finansowaniem dostaw Ferroxu. Problemy te udało się jednak pokonać i po pewnej zwłoce dozowanie Ferroxu realizowane było w sposób ciągły.

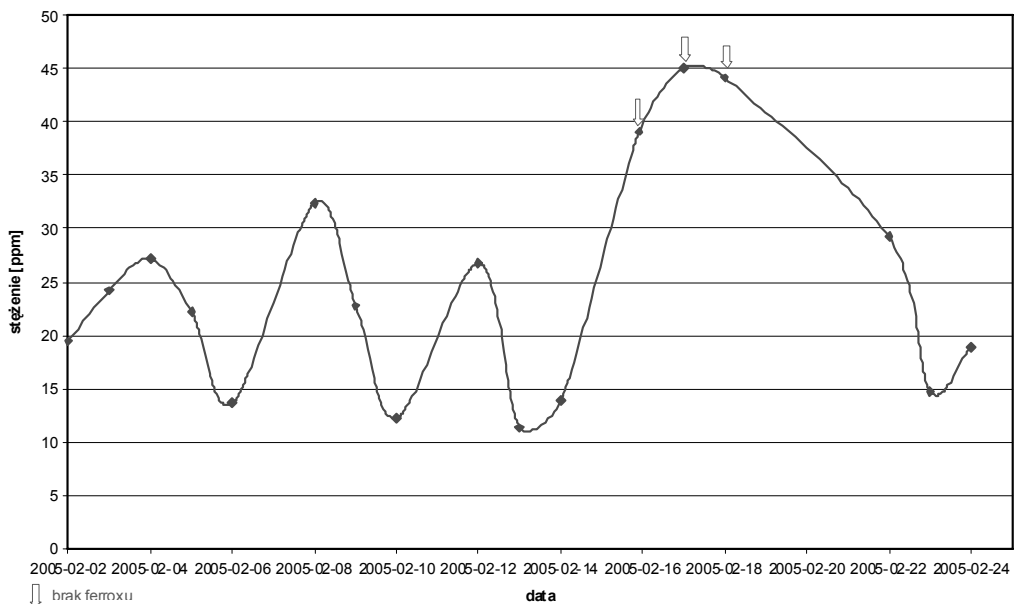
Od listopada 2004 roku do chwili obecnej system dozowania preparatu działa już bez większych problemów. Podczas dawkowania Ferroxu uzyskiwano w komorze rozprężnej stężenia siarkowodoru na średnim poziomie ok. 20 ppm, przy dawce preparatu wynoszącej 100 g/m³. Dla potwierdzenia skuteczności działania Ferroxu okresowo wyłączano stację dozowania. Wówczas stężenie siarkowodoru zwiększało się ponad dwukrotnie, co zilustrowane jest na wykresach nr 2 i 3.

Wykresy nr 2 i 3

Średniodobowe stężenie siarkowodoru-styczeń



Średniodobowe stężenie siarkowodoru-luty



Podczas prowadzonych obserwacji zauważono znaczący wpływ pewnych czynników na tempo generowania siarkowodoru ze ścieków. Zaliczyć do nich należy:

- a) temperaturę ścieków
- b) ładunek substancji organicznych zawartych w ściekach

Im wyższa temperatura ścieków tym większe stężenia siarkowodoru. Podobnie, im wyższe stężenia substancji organicznych zawartych w ściekach wyrażane np. parametrem ChZT lub BZT₅, tym większa intensywność powstawania siarkowodoru. Obserwacje te postanowiono wykorzystać do skonstruowania układu optymalizującego dawkowanie Ferroxxu. Na bazie powyższych spostrzeżeń, przy aktywnym udziale Kemipolu, skonstruowany został układ automatyki sterujący pracą pompki dawkującej preparat. Aparatura sterująca składa się z następujących elementów:

- czujnik temperatury
- sonda UVAS plus sc do ciągłego pomiaru ChZT, firmy HACH LANGE
- czujnik przepływu wyprowadzony z przepływomierza zainstalowanego w pompowni PWiK

Poszczególnym parametrom (ChZT, temp., przepływ) przypisano różne wartości „wagi”, które można zmieniać. Rejestrowane przez system parametry są sumowane i wyprowadzone jako jeden impuls, sterują pracą pompki dozującej.

Układ sterujący uruchomiony został w dniu 13.05.2005 r.

Aktualnie prowadzone są obserwacje pracy systemu AKPiA, poprzez stałe rejestrowanie parametrów oraz przez monitowanie wysokości stężenia siarkowodoru w komorze rozprężnej. Pierwsze spostrzeżenia są obiecujące i dają podstawę do stwierdzenia, że układ reaguje na zmienne parametry ścieków surowych i pozwala na utrzymywanie w komorze rozprężnej stężenia siarkowodoru na zadanym poziomie.

Rozdział 7

- 1.** Układy przesyłu ścieków wyposażone w rurociągi tłoczne o znacznych długościach są potencjalnie zagrożone przez intensywne powstawanie siarkowodoru.
- 2.** Korozja siarczanowa o podłożu mikrobiologicznym pojawia się prawie natychmiast w słabo wentylowanych przewodach kanalizacyjnych o długich czasach przepływu i w sposób niezwykle agresywny atakuje elementy betonowe, żeliwne, stalowe i wszelkie inne, które są na nią podatne.
- 3.** Intensywność powstawania siarkowodoru zależy od skłonności ścieków do zagniwania, a w szczególności od ich temperatury oraz wielkości ładunku substancji organicznych zawartego w ściekach.
- 4.** Tempo korozji elementów betonowych może wynosić od kilku do kilkudziesięciu mm na rok. Zależy ono od klasy betonu oraz od sposobu zabezpieczenia ścian konstrukcji.

5. Jedną z metod ochrony istniejących kolektorów oraz innych obiektów gospodarki ściekowej przed powstawaniem siarkowodoru oraz przed skutkami jego destrukcyjnego oddziaływania jest dawkowanie do ścieków preparatu o nazwie handlowej Ferrox. Ferrox w sposób skuteczny ogranicza intensywność powstawania siarkowodoru oraz zmniejsza jego stężenie w gazach kanałowych.

Materiały źródłowe:

1. Przedsiębiorstwo Produkcji Betonów Wyspecjalizowanych Betras, „Rury ciśnieniowe z betonu sprężonego”, 1997 rok.
2. dr inż. Tymoteusz Jaroszyński „Ekspertyza techniczna wpływu ścieków nieoczyszczonych na przyspieszoną korozję kanałów i studzienek znajdujących się na dopływie do oczyszczalni (...) w Kucharach” , wrzesień 2003 rok.
3. Andrzej Kolonko, Cezary Madryas, Leszek Wysoki „Badania stanu technicznego kolektora kanalizacyjnego doprowadzającego ścieki z Kalisza do oczyszczalni ścieków w Kucharach”, Raport serii SPR 34/2004 - Instytut Inżynierii Lądowej Politechniki Wrocławskiej.
4. Paweł Konieczny „Ferrox – metody likwidacji odorów i innych zagrożeń powodowanych przez siarkowodór”, materiały na konferencję naukowo-techniczną w Dźwirzynie i Ronne, KEMIPOL Sp. z o.o., wrzesień 2004.