



**OZNACZENIA FIZYKO-CHEMICZNE WODY MORSKIEJ W CELU OCENY
ZAGROŻENIA KOROZYJNEGO PODWODNYCH KONSTRUKCJI STALOWYCH**

**PHYSICOCHEMICAL ANALYSES OF SEA WATER FOR EVALUATION OF THE
CORROSION HAZARD TO UNDERWATER STEEL STRUCTURES**

Jan Nowatkowski, Szczepan Malinowski
Wojciech Sokółski, Aleksander Stankiewicz

Zakład Korozji Morskiej
Instytut Morski Gdańsk

słowa kluczowe: stalowe konstrukcje hydrotechniczne, parametry środowiska wodnego, metody badania, ochrona elektrochemiczna

keywords: steel hydrotechnical structures, parameters of aqueous environment, methods of investigation, electrochemical protection

Streszczenie

Krótko omówiono czynniki wpływające w sposób bezpośredni i pośredni na zagrożenia korozyjne podwodnych konstrukcji hydrotechnicznych oraz metody oznaczeń tych czynników.

Przedstawiono umowny podział na „rejon”, na terenie których będą prowadzone badania środowiska wodnego w akwenach portowych wzdłuż całego polskiego Wybrzeża..

Zaprezentowano aparaturę pomiarową do pomiarów *in situ* (wieloparametrowy przyrząd U-10 firmy HORIBA); fotometr PhotoLab S12 firmy WTW do oznaczeń: NH_4^+ , S_2^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- .

Summary

Factors have been discussed affecting directly and indirectly the corrosion hazard to underwater hydrotechnical structures and the methods of determination of these factors. A division into „regions” has been presented, where investigations of the maritime environment will be performed.

The measurement apparatus have been presented for *in situ* measurements (a multi-parameter HORIBA U-10 device); the WTW PhotoLab S12 photometer for the following determinations: NH_4^+ , S_2^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- .

Wprowadzenie

Wszelkiego rodzaju konstrukcje hydrotechniczne, takie jak nabrzeża, pirsy, pale czy podpory, wykonane zarówno z elementów stalowych jak i żelbetu narażone są na niszczące działanie środowiska wody morskiej. Na takie zagrożenie narażone są wszystkie podwodne elementy obiektów infrastruktury technicznej: portowej, stoczniowej, wydobywczej i przemysłowej.

Wielkość zagrożenia korozyjnego uzależniona jest od aktualnej agresywności wody w poszczególnych akwenach, tj. jej własności fizyko-chemicznych, składu chemicznego, rozwoju życia mikrobiologicznego i innych czynników wpływających na przebieg procesów korozyjnych stali. Własności te zmieniają się w czasie, ostatnio w znacznej mierze w zależności od zmian zachodzących w ekosystemach.

Przeprowadzone wstępne rozeznanie [1], a także analiza dostępnych informacji wyraźnie wskazały, że z jednej strony w sposób naturalny następują wspomniane wyżej zmiany, których konsekwencją jest czasami nieoczekiwane duże zróżnicowanie agresywności korozyjnej wód i tym samym różnorodne zagrożenie korozyjne konstrukcji hydrotechnicznych, a z drugiej, że zmiany te nie są bliżej poznane i nie są brane pod uwagę w działalności gospodarczej. Wiarygodna informacja o aktualnych własnościach poszczególnych akwenów w aspekcie korozyjnym oraz właściwe dostosowanie metod ochrony przeciwkorozyjnej konstrukcji hydrotechnicznych potrzebne są przede wszystkim użytkownikom obiektów oraz projektantom nowych konstrukcji i urządzeń hydrotechnicznych.

Wykonane w latach ubiegłych w Zakładzie Korozji Morskiej Instytutu Morskiego prace naukowo-badawcze, w których:

- zbadano i dokonano wstępnej oceny obecnego stanu zagrożeń korozyjnych węzłowych morskich konstrukcji i budowli hydrotechnicznych w niektórych wybranych akwenach portowo-stoczniowych w Gdańsku, gdzie wykazano występowanie znacznych różnic agresywności korozyjnej wody w stosunku do stali w różnych miejscach pomiaru oraz wskazano na pilną potrzebę wykonania programu badawczego w tym zakresie dla całego polskiego wybrzeża morskiego,
- dokonano oceny zagrożeń korozyjnych wybranych zespołów pali pirsów w Porcie Północnym w Gdańsku oraz opracowano wstępne projekty ich ochrony przed korozją, gdzie wykazano istotne zagrożenie korozyjne konstrukcji stalowych budowanych w latach siedemdziesiątych i zalecono zastosowanie ochrony katodowej,

stały się załącznikiem do przygotowania szerszego programu badawczego obejmującego cały obszar gospodarczy polskiego Wybrzeża. Od 1997 roku, na wniosek Ministerstwa Transportu i Gospodarki Morskiej, Zakład Korozji Morskiej Instytutu Morskiego rozpoczął realizację finansowanego przez Komitet Badań Naukowych dwuletniego projektu badawczego zamawianego PBZ 007-10 pt. „Ustalenie zagrożenia korozyjnego i opracowanie metod przedłużenia żywotności morskich konstrukcji hydrotechnicznych”. Współwykonawcami projektu są Katedra Technologii Zabezpieczeń Przeciwkorozyjnych Politechniki Gdańskiej oraz Centrum Techniki Okrętowej w Gdańsku.

Rozpoczęte badania powinny w przyszłości przyczynić się do bardziej racjonalnego wykorzystywania środków przeznaczanych na budowę obiektów hydrotechnicznych oraz ich zabezpieczenia przeciwkorozyjne, obniżyć koszty remontów i usuwania awarii korozyjnych.

W prezentowanej pracy przedstawiono aparaturę pomiarową, która wykorzystywana jest do oceny niektórych własności fizykochemicznych wody morskiej, a następnie do określenia zagrożenia korozyjnego morskich konstrukcji hydrotechnicznych.

Zakres prac pomiarowych

W ramach projektu badawczego zamawianego PBZ 007-10 prowadzone są badania dotyczące oceny zagrożeń korozyjnych podwodnych konstrukcji stalowych w różnych rejonach polskiego wybrzeża, w których istnieją lub są przewidywane obiekty infrastruktury technicznej: portowej, stoczniowej, wydobywczej lub przemysłowej. Dokonano umownego podziału wybrzeża na „rejon”, na terenie których będą prowadzone badania środowiska wodnego w poszczególnych akwenach lub charakterystycznych miejscach. Wytypowano następujące rejon (rys. 1):

- Rejon Nr 1 - Świnoujście;
- Rejon Nr 2 - Zalew Szczeciński;
- Rejon Nr 3 - Szczecin;
- Rejon Nr 4 - Mrzeżyno - Niechorze;
- Rejon Nr 5 - Kołobrzeg;
- Rejon Nr 6 - Darłowo - Darłówek;
- Rejon Nr 7 - Ustka - Rowy - Łeba;
- Rejon Nr 8 - Hel;
- Rejon Nr 9 - Gdynia;
- Rejon Nr 10- Gdańsk;
- Rejon Nr 11- Zlew Wiśłany.

W każdym z rejonów wytypowano odpowiednią ilość punktów pomiarowych tak, aby możliwa była ocena charakterystyk korozyjnych środowisk wodnych we wszystkich akwenach i specyficznych miejscach danego rejonu.

Własności fizyko-chemiczne środowiska wodnego wpływające na zagrożenie korozyjne

Prowadzone są pomiary następujących parametrów środowiska mających bezpośredni wpływ na zagrożenie korozyjne metalowych podwodnych konstrukcji:

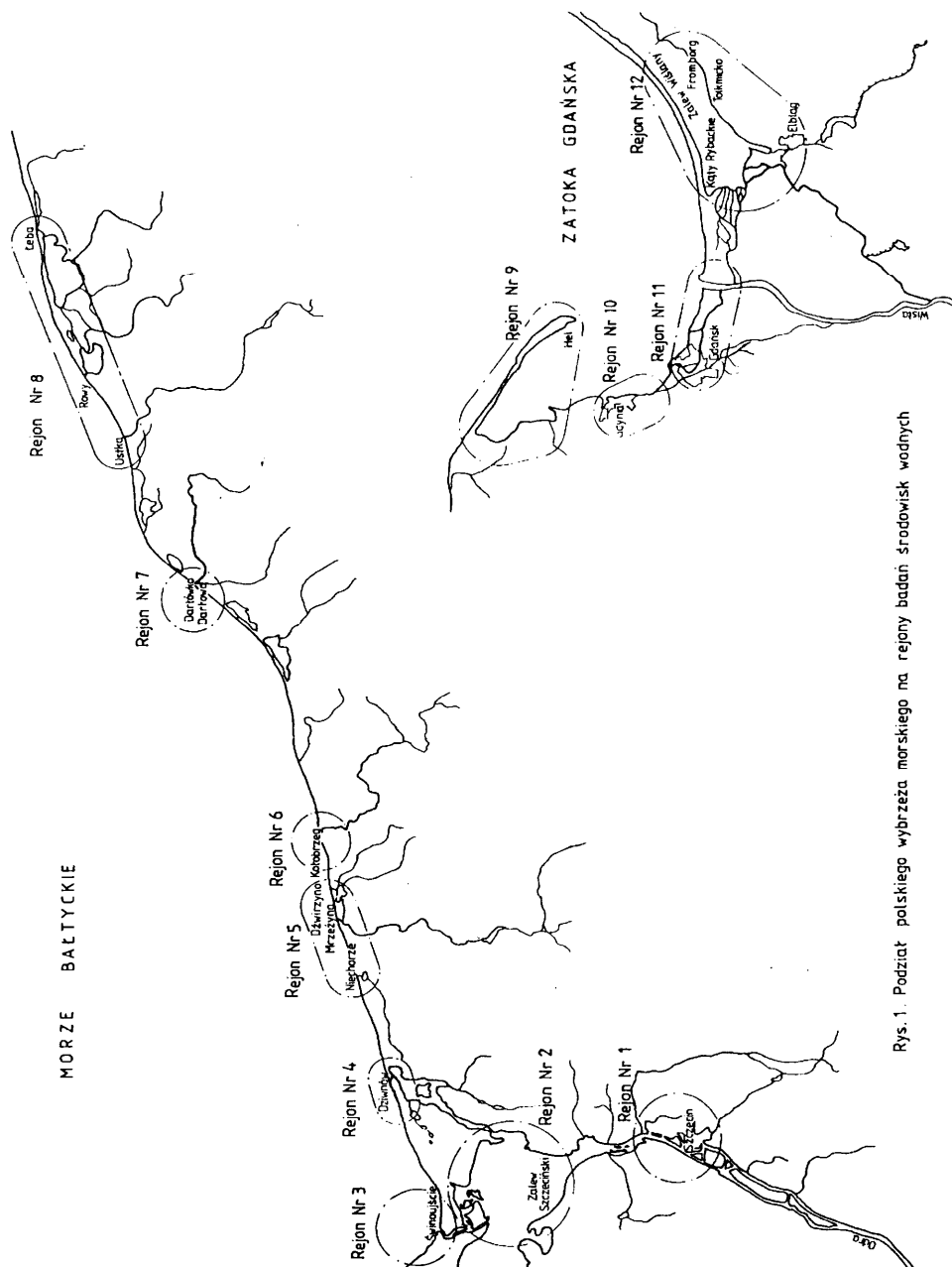
- zasolenie
- zawartość chlorków
- odczyn (pH)
- temperatura
- zawartość rozpuszczonego tlenu
- obecność siarczków powstających z procesów biochemicznych lub pochodzących z dopływających zanieczyszczeń.

Pośredni wpływ na zagrożenie korozyjne i dobór metod jego zmniejszenia lub ochrony przeciwkorozyjnej mają:

- przewodność wody
- zróżnicowanie w stężeniu tlenu oraz zasolenia w sąsiadujących miejscach, na niedużych odległościach
- występowanie specyficznych skłonności do porostania.

A) Zależność od stężenia soli

Roztwory chlorku sodu o składzie zbliżonym do składu wody morskiej odznaczają się najwyższą agresywnością korozyjną. Ze wzrostem stężenia soli szybkość korozji początkowo wzrasta wskutek wzrostu przewodnictwa elektrycznego elektrolitu. Przy dalszym wzroście stężenia elektrolitu, szybkość korozji maleje, zmniejsza się rozpuszczalność i dyfuzja tlenu.



Rys. 1. Podział polskiego wybrzeża morskiego na rejony badań środowisk wodnych

Wpływ pH

W napowietrzonej czystej wodzie w zakresie pH od 4 do 10 nie stwierdza się zależności szybkości korozji od pH; zależy tylko od szybkości dyfuzji tlenu do powierzchni metalu. Warstewka uwodnionego tlenku żelazowego, będąca główną barierą dla dyfuzji tlenu, jest ciągle odbudowywana na skutek procesu korozji. W podanym wyżej zakresie pH powierzchnia żelaza zawsze znajduje się w bezpośrednim kontakcie z alkalicznym roztworem nasyconego uwodnionego tlenku żelazowego.

Dla $\text{pH} < 4$ tlenek żelazawy ulega rozpuszczeniu, pH na powierzchni żelaza obniża się i metal bezpośrednio styka się z roztworem. Szybkość korozji wzrasta w wyniku zwiększonej szybkości wydzielania wodoru i depolaryzacji tlenowej.

Przy $\text{pH} > 10$, alkaliczny odczyn środowiska wywołuje wzrost pH powierzchni żelaza. Szybkość korozji maleje, ponieważ w obecności alkaliów i rozpuszczonego tlenu wykazuje w coraz większym stopniu własności pasywujące.

C) Zależność od temperatury.

Maksimum szybkości korozji ogólnej i wżerowej dla stali i żeliwa obserwuje się w temperaturze ok. 80°C . Wzrost szybkości korozji uwarunkowany jest zmniejszeniem się współczynnika lepkości środowiska ciekłego ν i równoczesnym zwiększeniem się współczynnika dyfuzji D zgodnie ze wzorem $D\nu = \text{const}$.

D) Wpływ rozpuszczonego tlenu

W wodach o odczynie obojętnym lub prawie obojętnym obecność rozpuszczonego tlenu jest niezbędnym warunkiem większej korozji żelaza. Szybkość korozji w miarę czasu maleje, ponieważ na powierzchni tworzy się warstwa tlenków żelaza, która utrudnia dyfuzję tlenu. W warunkach stacjonarnych szybkość dyfuzji jest proporcjonalna do stężenia tlenu, a zatem szybkość korozji żelaza jest proporcjonalna do tego stężenia. Mimo, że wzrost stężenia tlenu początkowo przyspiesza korozję żelaza, stwierdzono, że po przekroczeniu pewnego krytycznego stężenia szybkość korozji ponownie maleje. Odchylenie od liniowego charakteru zależności szybkości korozji od stężenia tlenu pojawia się szybciej w wodzie destylowanej niż w wodzie zawierającej jony Cl^- .

Aparatura pomiarowa i metodyka dokonywania oznaczeń

Do wykonywania pomiarów terenowych *in situ* wykorzystuje się przyrząd U-10 firmy HORIBA wyposażony w głowicę z czujnikami do pomiaru: pH, przewodnictwa, mętności, stężenia tlenu rozpuszczonego w wodzie, temperatury i zasolenia.

Wszystkie 6 parametrów: pH, konduktywność (COND.), mętność (TURB), zawartość tlenu (DO), temperatura (TEMP), zasolenie (SA) mierzy się jednocześnie. Parametry te mogą być zapisane w pamięci, wydrukowane lub przeglądane na wyświetlaczu. Wyboru przeglądanego parametru dokonuje się przyciskiem SELECT. Symbol wybranego parametru zostaje zaciemniony.

Przed przystąpieniem do pomiarów należy przeprowadzić kalibrację przyrządu. Przyrząd U-10 może być kalibrowany ręcznie lub automatycznie. Procedura 4-parametrowej kalibracji automatycznej jest wygodna i powinna być wystarczająca w większości przypadków wykonywania pomiarów.

Ręczna kalibracja każdego z czterech parametrów zapewnia uzyskanie dokładniejszych wyników, lecz oczywiście jest bardziej pracochłonna. Powinna być ona stosowana w przypadku wykonywania bardziej precyzyjnych pomiarów.

Procedura kalibracji automatycznej jest niezwykle prosta. Aby skalibrować przyrząd U-10 wystarczy użyć tylko jednego roztworu do wykonania jednoczesnej kalibracji czterech parametrów: *pH*, *COND*, *TURB* i *DO*. Najpierw auto-kalibracji podlega *pH*, potem *COND*, następnie *TURB* i ostatecznie *DO*. Po włożeniu sondy do wody i włączeniu przyrządu wszystkie 6 parametrów mierzy się automatycznie i jednocześnie. Przy użyciu przycisku **SELECT** możemy wybrać parametr, którego wielkość chcemy obejrzeć na wyświetlaczu. Wybrany parametr jest wskazany w wierszu **SELECT** przez zaciemnienie. Przez kolejne naciskanie przycisku **SELECT** kolejno wybiera się oglądane parametry (zaciemnienie przesuwa się od lewej do prawej).

W celu uzyskania stabilnych odczytów należy powoli poruszać sondą w górę i w dół, dla zapewnienia przepływu przez nią wody. Prędkość ruchu sondy powinna wynosić ok. 30 cm/s. Sondą należy poruszać tak długo, aż odczyt ustabilizuje się.

Jeżeli konieczne są wyniki dokładniejsze należy używać przycisku **EXPE**. Przez kolejne przyciskanie tego przełącznika następuje przełączenie pomiędzy dwoma trybami odczytu: dokładniejszym i standardowym. W tabeli 1 pokazano dokładność odczytu dla wszystkich 6 parametrów.

Tabela 1. Zakres i dokładność pomiaru przyrządu U-10

Dokładność			
Parametr	Zakres pomiaru	Odczyt standardowy	Odczyt dokładniejszy
pH	0 - 14 pH	0,1 pH	0,01 pH
COND	0 - 1 mS/cm	0,01 mS/cm	0,001 mS/cm
	1 - 10 mS/cm	0,1 mS/cm	0,01 mS/cm
	10 - 100 mS/cm	1 mS/cm	0,1 mS/cm
TURB	0 - 800 NTU	10 NTU	1 NTU
DO	0 - 19,9 mg/l	0,1 mg/l	0,01 mg/l
TEMP	0 - 50 °C	1 °C	0,1 °C
SAL	0 - 4%	0,1%	0,01%

Zasolenie jest jedyną wielkością nie mierzoną przez swój własny czujnik. Przyrząd U-10 oblicza zasolenie z wartości konduktywności. Jeśli w próbce znajdują się duże ilości jonów przewodzących innych niż składniki wody zasolonej, to może wystąpić błędny wynik zasolenia. Należy zawsze być ostrożnym przy interpretacji otrzymanych wyników zasolenia.

Przy pomiarze zawartości rozpuszczonego tlenu przyrząd U-10 może być ustawiony na pomiar w wodzie słodkiej lub słonej.

Pomiary w wodzie słodkiej: W podmenu **S.SET** wybiera się dla wody słodkiej wartość zasolenia 0,0%.

Pomiary wody zasolonej : W pod menu **S.SET** ustawia się zasolenie automatyczne „A”.

Ustawienie zasolenia „A” powinno być wystarczające do pomiarów w normalnej wodzie morskiej o wartości zasolenia bliskiej 3,3%. Dla wody morskiej o innym zasoleniu i w przypadku, gdy wartość zasolenia znana jest skądinąd możemy dokonać ustawienia wartości zasolenia ręcznie w zakresie od 0,0% do 4,0% .

Zapis danych do pamięci i wydruk

W pamięci przyrządu U-10 można zapisać 20 zestawów danych tj. 120 zmierzonych wartości każdego z 6 parametrów: pH, COND, TURB, DO, TEMP, SALINITY. Dane zapisane w pamięci mogą być wyświetlone na wyświetlaczu.

Jeżeli do portu wyjściowego U-10 jest przyłączona drukarka, to w momencie zapisu danych do pamięci lub wywołania danych do wyświetlacza dane te jednocześnie mogą być wydrukowane przez drukarkę.

Wydruk danych

Jeżeli do portu drukarki U-10 przyłączone jest urządzenie drukujące, to przy każdym wprowadzaniu zestawu danych do pamięci lub odczytywaniu danych z pamięci na wyświetlaczu zestawy danych są jednocześnie wyprowadzane do drukarki.

Port drukarki przyrządu U-10 jest standardowym portem równoległym Centronics.

Pomiar pozostałych parametrów środowiska

W laboratorium przy pomocy fotometru PhotoLab S12, firmy WTW, prowadzone są następujące oznaczenia: NH_4^+ , S_2^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- .

Urządzenie dysponuje zintegrowaną pamięcią, która przyjmuje 1000 zestawów wyników. Za pomocą programu EasyLab zapewniona jest komunikacja z komputerem. Program ten obsługuje fotometr pozwalając na: tworzenie i zapisywanie własnych metod, umożliwia łatwe i szybkie tworzenie wykresów, na jednym arkuszu można umieścić kilka wykresów i aproksymacji, rejestruje i gromadzi wyniki wysyłane przez miernik, zapisuje dane na bieżąco do pliku, obsługuje kilka urządzeń jednocześnie.

*Pracę wykonano w ramach projektu badawczego zamawianego nr PBZ 007-10
finansowanego przez Komitet Badań Naukowych w latach 1997-1999*

Literatura

1. Sz. Malinowski, J. Nowatkowski, A. Stankiewicz: „Program i metodyka zbadania zagrożeń korozyjnych morskich i nadmorskich konstrukcji i budowli hydrotechnicznych”, Jurata 1995, s. 239; „Ochrona przed Korozją” nr 3, 1996, s. 62.
2. Sz. Malinowski, J. Nowatkowski, J. Podstawczyński, A. Stankiewicz : „Zbadanie i ocena obecnego stanu zagrożeń korozyjnych węzłowych morskich konstrukcji i budowli hydrotechnicznych oraz wytyczne ich ochrony cz I”; W.W. IM nr 4952.
3. Herbert H. Uhlig : „Korozja i jej zapobieganie”, WNT Warszawa 1976.