



**POLITECHNIKA  
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY  
KATEDRA ELEKTROCHEMII, KOROZJI I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ  
Sekretariat tel.: ~58 347 10 92; www.korozja.pl

## RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

**Tytuł pracy: „Przydatność modeli opartych o rozdrobnione metale do symulowania wpływu korozji na jakość wody”**

**Autor: mgr Tomasz LASKOWSKI**

**Promotor: prof. dr hab. Jacek NAWROCKI**

**Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii**

### Opis bibliograficzny pracy

Praca doktorska obejmuje 193 strony i została podzielona na dwie zasadnicze części. Pierwszą część stanowi opis literaturowy problemu. Ta część pracy obejmuje 43 strony. Druga część obejmująca 132 strony ma charakter autorski i jest częścią badawczą.

Praca zakończona jest spisem literatury obejmującym 245 cytowanych pozycji. W pracy umieszczono 97 rysunków i 31 tabel.

### Cel pracy

Cel pracy został sformułowany na 44 stronie pracy, cytuję:

„Celem pracy jest stworzenie modelu opartego o opłuki do badania wpływu korozji sieci dystrybucyjnej i instalacji wodociągowych na jakość wody”

## Wprowadzenie

Korozja w sieciach dystrybucyjnych i instalacjach wody użytkowej może być rozpatrywana na wielu płaszczyznach. Zwykle rozpatruje się mechanizmy i szybkości korozji materiałów konstrukcyjnych, z których te sieci są zbudowane. W tym przypadku główny nacisk kładzie się na rodzaj i strukturę metalu i/lub stopu, jego strukturę ziarnistą, możliwość tworzenia ogniw galwanicznych, temperaturowych lub stężeniowych. Wyznacza się typ kontroli korozyjnej (etap kontrolujący globalny proces) i określa się szybkość tego etapu w zależności od warunków fizykochemicznych. W tym przypadku nadrzędnym celem jest wyznaczenie mechanizmu i kinetyki procesów korozyjnych oraz struktury uszkodzeń korozyjnych.

Ocena zagrożenia korozyjnego wymaga dokładnej analizy wodnego środowiska korozyjnego i jego agresywności. W tym przypadku wyznacza się szereg bardziej lub mniej istotnych indeksów korozyjności. Najpopularniejsze to indeks Langeliera, indeks Ryznera, indeks Larsona. Konieczne jest określenie jakościowe i ilościowe depolaryzatorów obecnych w wodzie oraz stężeń agresywnych jonów, głównie anionów chlorkowych i siarczanowych. Wyznacza się także takie parametry jak: zasadowość, przewodność, mętność itp.

Ten sposób oceny agresywności jest ważny ale nie zawsze sprawdza się w inżynierii korozyjnej. Niekwestionowanym sposobem oceny agresywności korozyjnej jest bezpośrednio monitorowanie procesów korozyjnych wraz z rejestracją takich parametrów jak zmiany temperatury w czasie, zmiany przewodności, zmiany pH, zmiany natlenienia, zmiany stężenia jonów chlorkowych.

Inną metodą pośrednią oceny jest budowa laboratoryjnego stanowiska modelującego obiekt rzeczywisty. W szczególności badania instalacji wodnych sprowadza się z do zaprojektowania skalowanej podobnej instalacji laboratoryjnej. W tym celu przeprowadza się analizę wymiarową. Polega ona na przekształceniu równania Naviera-Stokesa do postaci bezwymiarowej. Istotą skalowania i podobieństwa jest porównanie liczb kryterialnych takich jak: liczba Nusselta, Raynoldsa, Schmidta i innych. W przypadku modelowania przepływu główną liczbą kryterialną określającą relację między instalacją rzeczywistą i modelową jest liczba Reynoldsa

Przedstawiona do recenzji praca doktorska obejmuje wąski aspekt modelowania sprowadzający się do oceny zmian korozyjnych w warunkach stagnacji i przepływu. Praca ta stanowi także przegląd analiz chemicznych wykorzystywanych w badaniach procesów korozyjnych.

Doktorant dokumentuje w sposób systematyczny wpływ korozji żeliwa na pogorszenie jakości wody. W oparciu o wyniki przeprowadzonych analiz chemicznych dyskutowany jest wpływ pH na zmiany jakości wody wywołane korozją, wpływ środków dezynfekujących, wpływ inhibitorów w tym fosforanów i krzemianów. Istotnym rozdziałem jest ocena wpływu azotanów i ich wpływ na korozyjność wody.

Środki dezynfekujące w istotny sposób wpływają na procesy korozyjne. Doktorant badał wpływ podchlorynu i dwutlenku chloru w różnych, realnych dawkach w przeliczeniu na wolny chlor dawki te były rzędu 1 mg  $\text{Cl}_2$  /l. Ekspozycja opiółków żeliwa w warunkach eksperymentu miała charakter krótkoterminowy (72 godziny).

Inhibitory korozji stosowane do układów wodnych muszą spełniać szereg restrykcyjnych ograniczeń. Obecnie dopuszczenia uzyskały fosforany i krzemiany i te inhibitory były obiektem badań Doktoranta. W ramach pracy Doktorant zaprezentował względne zmiany stężeń inhibitora (standaryzacja do jedności) w funkcji czasu.



Uderzająca jest podobna dynamika zaniku stężenia ortofosforanów w wodzie. Podobna jest także dynamika zmian krzemianów. Doktorant wykazał, że nawet inhibitowana woda w pewnych warunkach powoduje roztwarzanie żelaza w ilości przekraczającej maksymalne dopuszczalne stężenie.

Doktorant badał zmiany stężenia azotanów w czasie w stacji pilotowej, dodatkowo dyskutował bilans azotu. Jedynie w warunkach stagnacji Doktorant odnotował zanik stężenia azotanów. Spadek stężenia azotanów przebiegał równoległe do zaniku tlenu. Dynamika względnych zmian stężenia azotanów i tlenu jest praktycznie identyczna.

Oprócz ocynkowanych ogniwo rur ze stali czarnej i żeliwa miedź, i jej stopy są częstym materiałem konstrukcyjnym armatury wodnej. Obecność jonów miedzi w wodzie pitnej jest więc konsekwencją procesów korozyjnych. Różne czynniki wpływają na intensywność tego procesu. Przedstawiony opis teoretyczny mechanizmu roztwarzania miedzi w środowiskach wodnych o odczynie obojętnym pH jest mechanizmem ogólnie obowiązującym. Podobnie struktura dwuwarstwowa tlenków miedzi obecnych na miedzi jest powszechnie akceptowana.

Warunki hydrodynamiczne, których odzwierciedleniem jest częstość przepływu i stagnacji w modelowej instalacji mogą mieć wpływ na proces korozji. Z badań Doktoranta wynika, że jedynie po długich okresach stagnacji uwidacznia się różnica w stężeniach miedzi, przekraczane są maksymalne dopuszczalne stężenia miedzi. Jednocześnie wzrostowi stężenia jonów miedzi towarzyszy wzrost pH. Obecność inhibitorów fosforanowych wywiera istotny wpływ na szybkość roztwarzania miedzi. Niewątpliwie warunki hydrodynamiczne też mają wpływ na ten proces. Odzwierciedleniem tych konkluzji są przedstawione w pracy wyniki badań.

### **Ocena końcowa**

Godzinne a nawet tygodniowe ekspozycje badanych materiałów metalicznych w instalacji modelowej nie są pełnym odzwierciedleniem sytuacji panującej w instalacjach rzeczywistych. Zaproponowana instalacja modelowa może być uważana jedynie za pierwsze, grube przybliżenie sytuacji fizykochemicznej panującej w instalacji rzeczywistej. W pierwszym, relatywnie krótkim okresie porównywalnym do czasu testowania obserwuje się etapy inicjacji i gwałtownego rozwoju uszkodzeń korozyjnych. Po tych etapach intensywność procesów korozyjnych gwałtownie zostaje ograniczona (zwykle po roku eksploatacji) Wyjątek stanowią fragmenty instalacji, w których nie obserwuje się laminarnego ruchu wody. W tych fragmentach odnotowuje się wysokie szybkości korozji nawet po relatywnie długim czasie. Ponadto w instalacjach rzeczywistych poza procesami korozji istotną rolę odgrywają procesy erozyjne oraz cykliczne dobowe, sezonowe zmiany temperatury i zmiany zawartości tlenu. Krótkie okresy ekspozycji są niewątpliwie mankamentem przeprowadzanych testów. Poza tym przedstawione wyniki i ich dyskusja są poprawne i nie budzą moich zastrzeżeń, są zgodne z kanonami inżynierii korozyjnej. W szczególności wpływ inhibitorów, środków dezynfekcyjnych i azotanów odgrywa istotną rolę wpływając na szybkości korozji. W warunkach rzeczywistych, niestety nie można jednoznacznie ocenić wpływu na szybkość korozji każdego z tych czynników osobno. Mnogość różnych wpływów powoduje, że analiza chemiczna procesów korozyjnych jest złożonym problemem sprzężeń zwrotnych. Z tego względu pracę zatytułowaną „Przydatność modeli opartych o rozdrobnione metale do symulowania wpływu korozji na jakość wody” mogę traktować jako

uzupełnienie metod klasycznych elektrochemicznych i metod materiałowych oferowanych przez inżynierię korozyjną.

### **Rekomendacja**

Analizując aktualność problematyki pracy doktorskiej jej wartość poznawczą, wartość zaprojektowanych eksperymentów i testów oraz poprawność wnioskowania stwierdzam że praca doktorska zatytułowana „Przydatność modeli opartych o rozdrobnione metale do symulowania wpływu korozji na jakość wody” autorstwa Pana mgr Tomasza Laskowskiego spełnia wymagania ustawowe i wnioskuję o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Gdańsk 13.10.2015*

*Prof. Szwarc*