

mgr Marzena Boroń<sup>1</sup>, dr Tomasz Górka<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Miejskie Wodociągi i Kanalizacja w Bydgoszczy s-ka z o.o.

<sup>2</sup>BLM Storkow sp. z o.o.

## **WPŁYW ODCZYNNIKÓW CHEMICZNYCH STOSOWANYCH DO RENOWACJI CHEMICZNYCH STUDNI NA WŁASNOŚCI STUDNIARSKIEJ SIATKI FILTRACYJNEJ WYKONANEJ Z POLIAMIDU (PA)**

### **WPROWADZENIE**

Starzenie się studni obserwujemy przy spadku wydajności i rosnącej depresji. Zjawisko to powodują osady wytrącające się z wody i uszczelniające roboczą część filtra na siatce i w obsypce (Gabryszewski, 1985; Houben, Treskatis, 2007; Frukacz, 2012; Mansuy, 2007; Timmer i in., 2003). [ . W celu zwalczania problemu od lat na całym świecie prowadzone są renowacje chemiczne studni w celu rozpuszczenia atestowanymi odczynnikami tych osadów, usunięcia przy zastosowaniu specjalistycznego sprzętu i wypompowanie. Są to konieczne prace konserwacyjne ograniczające koszty energii elektrycznej i przedłużające żywotność studni. Dobór odczynników nie może być przypadkowy – musi być dostosowany od jakości osadu i bezpieczny dla siatki (Discroll, 1995; Boroń, Doniecka, 2016). . Niewłaściwe stosowanie stężonych kwasów może powodować uszkodzenie delikatnej siatki filtracyjnej wykonanej z poliamidu (PA). Zarówno kwas siarkowy jak i zasada (wodorotlenek sodu) wpływają na pogorszenie właściwości fizycznych, przy czym środowiska kwaśne, zarówno organiczne jak i nieorganiczne, mają bardziej destrukcyjny wpływ niż środowisko zasadowe (Fabijański, Milczarek, 2013). Aktualnie, siatka PA w cenie ok. 35 zł/1mb decyduje o czasie eksploatacji studni, często głębokiego otworu o znacznej wydajności i wartości do miliona zł.

Celem opisanych tu badań jest pokazanie, jak zmieniają się niektóre własności fizyczne siatki filtracyjnej z PA odzyskanej z piezometru po 10 latach kontaktu z wodami podziemnymi i nowej siatki po kąpielach w wybranych preparatach. W artykule opisano badania wykonane w Miejskich Wodociągach i Kanalizacji (MWiK) w Bydgoszczy na łącznie 63 próbkach siatek filtracyjnych. Próbkę poddano kąpielom w odczynnikach a po wypłukaniu i wysuszeniu doświadczeniom na zrywarce. Uszkodzenia powstałe podczas trawienia pokazano na zdjęciach z mikroskopu elektronowego. Są to badania niepublikowane dotychczas w literaturze fachowej z zakresu hydrogeologii, a ich wyniki mogą być wykorzystane do bezpiecznego przygotowania i prowadzenia renowacji chemicznych oraz odpowiedniego zaprojektowania nowych studni.

### **BADANIA ODPORNOŚCI SIATKI FILTRACYJNEJ Z PA NA ODCZYNNIKI STOSOWANE DO RENOWACJI CHEMICZNEJ STUDNI**

W MWiK Bydgoszcz (do 1990 r. WPWiK Bydgoszcz) (Sprawozdanie ..., 2015) od 30 lat prowadzone są prace nad efektywnością różnego rodzaju rozpuszczalników stosowanych do renowacji chemicznej studni zafiltrowanych w odmiennych warunkach hydrogeologicznych (studnie w wodonościach: plejstoceniowych, mioceńskich, dolnokredowych i jurajskich) (Macuda, Boroń, 2016; Górka, Boroń, 2017). Każdorazowo proces renowacji jest rozpoczynany poborem i analizą własności fizyczno-chemicznych osadu studziennego kolmatującego filtr. Generalnie na ujęciach wody najczęściej stosowane były proste odczynniki – kwasy: cytrynowy, askorbinowy, octowy i solny o stężeniach do 10% (Houben, Treskatis, 2007; Discroll, 1995). Preparatem powszechnie stosowanym w zachodniej Europie jest WEESOCLEAN AQUA – mieszanina kwasów cytrynowego (70%), askorbinowego (5%) i innych nieujawnianych składników; środek ma atest PZH (dystrybutor firma Polbud). W Polsce stosuje się również inne preparaty pod nazwami handlowymi: CLAREX (brak danych n/t składu, dystrybutor Rurex, ma atest PZH), AREX (brak danych n/t składu, dystrybutor Filtry Studzienne) i HERLI (mieszanina kwasów: fosforowego 5-15%, solnego 5-15%, amidosulfonowego do 5%, dystrybutor Hydroglobal, aktualnie bez atestu PZH), ale producenci na ogół nie ujawniają zasadniczych składników receptury, stąd te środki pominięto w opisanych tu badaniach siatek.

Oprócz w/w odczynników alternatywnie testowano również bardziej agresywne kwasy używane zarówno do renowacji studni, jak i w ciepłownictwie do rozpuszczania tzw. „kamienia kotłowego” pochodzącego z wytrącania tych samych soli mineralnych, jak w studniach. Jednak z powodu krystalizacji w wyższych temperaturach „kamień kotłowy” odpowiada w przybliżeniu bardzo utlenionemu wieloletniemu osadowi

ze studni. Jako kryterium wyboru odczynnika do badań przyjęto też warunki, w jakich miałyby zostać przeprowadzona renowacja chemiczna, tzn. konieczność zagospodarowania produktów po regeneracji studni, warunki transportu i prac terenowych, BHP oraz cena. Testowane tu preparaty ciepłownicze to: ROKLIN KG 15 (kwas fosforowy i glikolowy, firma GT85, bez atestu PZH), ROKLIN PK8+ (mieszanina kwasu amidosulfonowego i cytrynowego, firma GT85, bez atestu PZH) i KAMIX (producent Kamix, z atestem PZH), RUSTER 22 (kwas fosforowy, firma GT85, bez atestu PZH), BRIT-STER (dichloroizocyjanuran sodu, firma Technologie sanitarne, bez atestu PZH).

### METODYKA BADAŃ

Do badań przygotowano reperowe próbki nowej siatki nr 12 (12 żyłek na 1 cal) wykonanej z poliamidu PA i podobnej wydobytej z piezometru MWiK. Z nowej, suchej siatki wycięto 15 fragmentów (w 5 kopiach A, B, C, D i E dla wyliczenia średniej). Próbki zważono na wadze laboratoryjnej z dokładnością do 0,0001 g i wysuszono w czasie 4h w suszarce w pracowni geotechnicznej w temperaturze +75°C; wszystkie próbki siatki były suszone w tej samej partii. Następnego dnia każdą próbkę ponownie zważono dla oceny wilgotności siatki. Po zważeniu każdą próbkę (w 5 kopiach) zanurzono na ok. 16h w kąpeli odczynników stosowanych do renowacji chemicznej studni. Miało to na celu uzyskanie pełnego kontaktu odczynnika z siatką i wyeliminowanie innych czynników mogących mieć wpływ na wynik. Następnego dnia próbki umyto w czystej wodzie, po raz trzeci wysuszono w temperaturze +75°C i ponownie zważono dla oceny kolejnego ubytku masy siatki po kąpielach w odczynnikach. Siatki zanurzono w WESSOCLEAN, kwasach: solnym i siarkowym w stężeniach 10 i 30% oraz preparatach wymienionych w tabeli 1. Łącznie przebadano 63 próbki siatek.

**Tabela 1.** Wagi próbek siatek przed i po kąpielach w rozpuszczalnikach.

Kąpiel	Ubytek masy próbki [%]	Uwagi
Reper –próbki nie były trawione	0,00	siatka nowa
HCL 10%		po trawieniu zmyły się opisy
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10%		
Wessoclean	1,08	Stosunkowo duże ubytki siatki
Roklin KG15 (kwas fosforowy i glikolowy)	?	podczas kąpeli całkowicie zniszczono siatkę - powstała bezbarwna galaretka
Ruster 22 (kwas fosforowy)	0,00	po trawieniu zmyły się opisy
Roklin PK8 30%/KAMIX	0,69	po trawieniu zmyły się opisy
Britster	1,29	duże ubytki siatki
HCl 30%	20,24	podczas kąpeli całkowicie zniszczono siatkę - powstała bezbarwna galaretka
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 30%	?	całkowite rozpuszczenie siatki
Kwas octowy 30%	?	po trawieniu zmyły się opisy
Roklin PK8 80%	4,69	po trawieniu zmyły się opisy, największe ubytki ale całej siatki
nie były trawione	0,00	stara siatka z piezometru

## WYNIKI BADAŃ

Badana partia nowej siatki miała wilgotność ok. 3,5-4,5%. Najniższą ok. 2,5% wilgotność miała stara (14-letnia) siatka, co może być skutkiem impregnowania włókien PA solami mineralnymi nierozpuszczalnymi w wodzie i właściwościami materiału.

Kąpieli w odczynnikach nie przetrwały 3 z 13 próbek siatki zanurzone w: ROKLIN KG15 (kwas fosforowy+glikolowy), HCl o stężeniu 30% i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30% (nastąpiło całkowite rozpuszczenie siatki z PA lub na dnie pozostał osad w postaci białej, bezkształtnej galaretki). Należy podkreślić, że dwa ostatnie kwasy są aktualnie używane w Polsce do czyszczenia studni wodociągowych.

Stosunkowo duże ubytki w masie siatki spowodowało użycie: ROKLIN PK8 80% (0,0219 g, 0,7% masy), WESSOCLEAN (0,0051 g, 1,1%) – środek na bazie kwasu cytrynowego i askorbinowego zaprojektowany do czyszczenia studni oraz BRITSTER (0,0061 g, 1,3%).

### OBSERWACJE POWIERZCHNI SIATEK PRZED I PO DZIAŁANIU ODCZYNNIKÓW CHEMICZNYCH PRZEZNACZONYCH DO RENOWACJI CHEMICZNEJ STUDNI

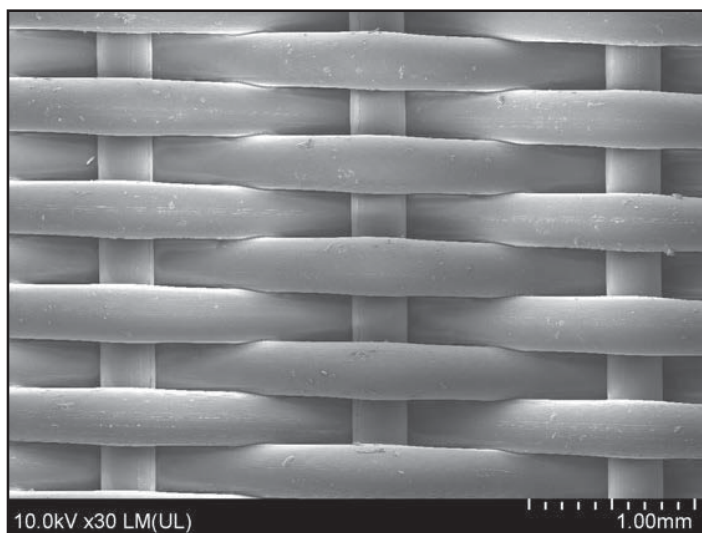
W celu zbadania rodzaju uszkodzeń powstałych po trawieniu suchych siatek PA w kwaśnych kąpielach obserwacjom mikroskopowym poddano siatki reperowe: „nową”, „starą” oraz nowe siatki po namoczeniu w odczynnikach (Tabela 2).

**Tabela 2.** Próbkki do badań wytrzymałościowych

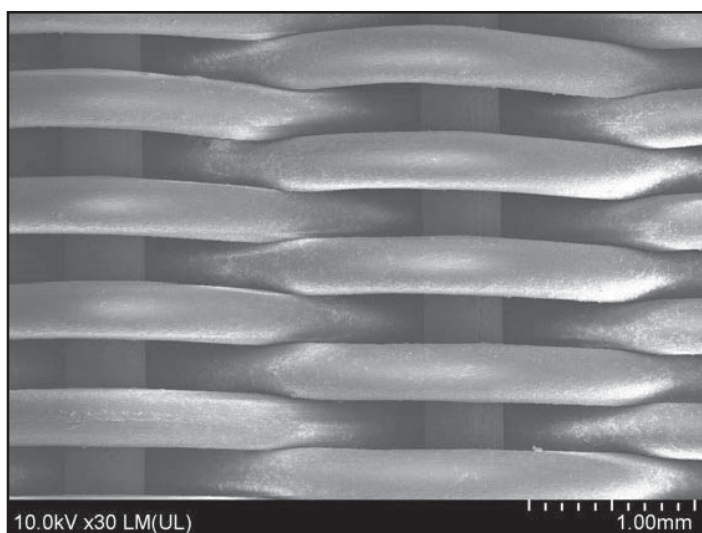
Nr próbki	Uwagi
1	siatka nowa, reperowa
2	HCl 10%
3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10%
4	WESSOCLEAN – kwas cytrynowy i askorbinowy
5	RUSTER 22 – kwas fosforowy
6	ROKLIN PKB - kwas fosforowy i glikolowy
7	BRITSTER,
8	kwas octowy 30%,
9	ROKLIN PK8 80
10	stara siatka z piezometru

Zdjęcia powierzchni siatek wykonano na stanowisku do badań morfologii tworzyw wyposażonym w skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) model HITACHI SU8010 -Japonia, 2011 oraz w napyłarkę Cressington Sputter Coater z modułem pomiaru grubości napyłonej warstwy złota - Niemcy, 2011. Mikroskop wyposażony był w zimną katodę z emisją polową, dwa detektory SE, detektor BSE i detektor EDX do mikroanalizy rentgenowskiej.

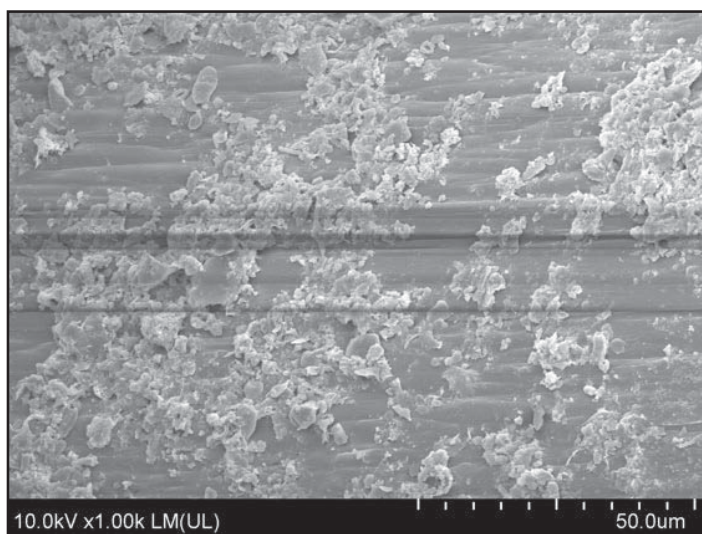
Do pokazania stanu siatek po wielu latach przebywania w warstwie wodonośnej wybrano zdjęcia siatki nowej (Fotografia 1) i tej z piezometru (Fotografie 2 i 3). Do badań zakupiono nową siatkę od producenta krajowego, który zaopatruje większość firm wiertniczych w Polsce. Próbkki siatki zostały wycięte z wewnętrznej partii, dla wykluczenia ewentualnych uszkodzeń powstałych w czasie magazynowania lub transportu, za jakie producent nie dawał gwarancji. Przy dalszym powiększaniu widoczny jest beżowy osad żelazisto-węglanowy niejednolicie pokrywający powierzchnię nitek. W tych miejscach odczynniki mogą reagować bezpośrednio z siatką.



**Fotografia 1.** Próbkę siatki nowej, odwiniętej z beli



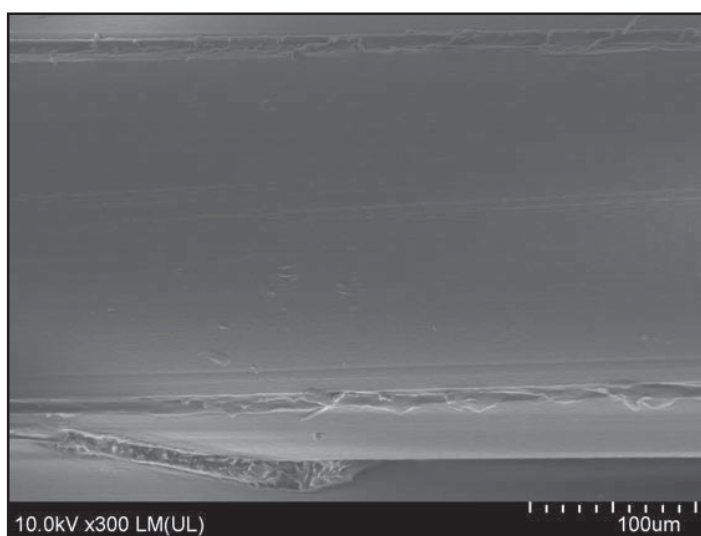
**Fotografia 2.** Próbkę siatki „starej” wydobytej z piezometru w powiększeniu j.w.



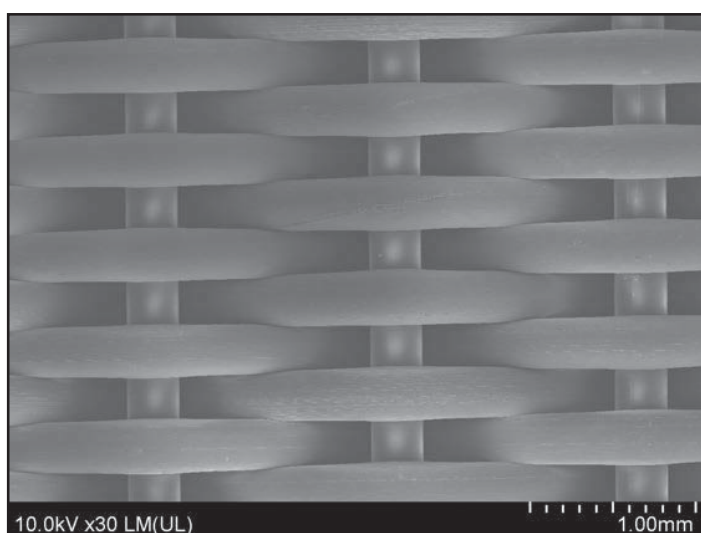
**Fotografia 3.** Ta sama próbkę „starej” siatki, w dużym powiększeniu.

Różnice makroskopowe pomiędzy obiema próbkami były widoczne głównie w zabarwieniu – stara siatka pomimo wielokrotnego płukania w czystej wodzie była żółtawa. Na zdjęciach starej siatki widoczne jest wyraźne zmatowienie powierzchni. Ta próbka nie była dalej czyszczona żadnymi odczynnikami. Stara siatka była też sztywniejsza. Próbkę starej siatki były też o 18% cięższe od średniej wagi próbek siatki nowej. Mogło to wynikać z własności innej partii starego materiału, ale bezdyskusyjnie było skutkiem widocznej impregnacji solami mineralnymi (Fotografia 3).

Równie interesujące było zestawienie uszkodzeń powstałych po trawieniu siatek w różnych odczynnikach. Porównano nierozpuszczone siatki pozostałe po kąpielach w ROKLIN PK 80 (największe ubytki masy siatek) i WESSOCLEAN (powszechnie stosowany na ujęciach wodociągowych) (Fotografie 4-6). Porównanie próbki nowej siatki pozwala zauważyć charakterystyczne podłużne zagłębienia/szramy na powierzchni nitki, jakie powstały z rozluźnienia/rozpuszczenia części materiału PA. Porównanie próbek siatki po kąpielach w ROKLIN i WESSOCLEAN pokazuje zróżnicowanie uszkodzeń - podłużne zadziory na powierzchni nitki są tu mniejsze.

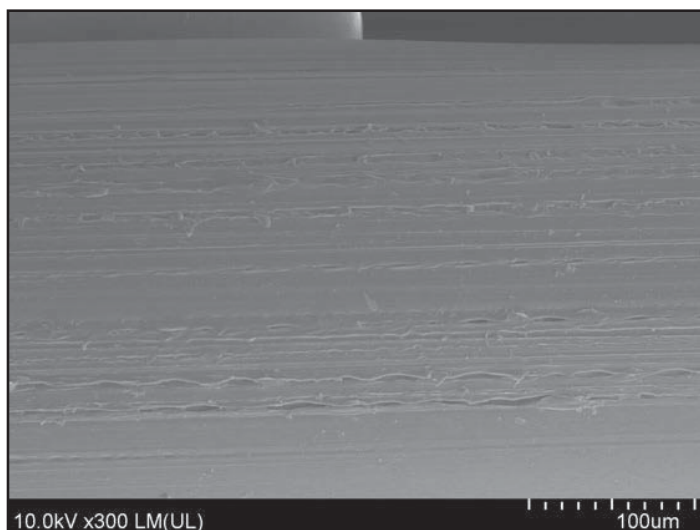


**Fotografia 4.** Próbkę nowej siatki po kąpeli w ROKLIN PK 80 w największym powiększeniu.



**Fotografia 5.** Próbkę nowej siatki po kąpeli w WESSOCLEAN





**Fotografia 6.** Ta sama próbka po kąpeli w WESSOCLEAN, zdjęcie pod dużym powiększeniem

### **BADANIA WYTRZYMAŁOŚCI NA ROZCIĄGANIE NOWEJ SIATKI FILTRACYJNEJ I PRÓBEK PO KĄPIELACH W ROZPUSZCZALNIKACH**

Filtry siatkowe są montowane na szkielecie z rury perforowanej (otwory okrągłe lub szczeliny) lub na szkielecie prętowym [6]. Prawidłowo nawinięta siatka filtracyjna nie powinna przylegać bezpośrednio do rury perforowanej. Na taką rurę w pierwszej kolejności jest nawijana linka w osłonie plastikowej lub stalowa ocynkowana, na nią jest nakładana nylonowa siatka podkładowa o oczkach ok. 1 cm, a w ostatniej kolejności nawijana jest siatka filtracyjna PA. Ma to na celu zwiększenie powierzchni czynnej nad zasadniczą perforowaną konstrukcją filtra. W konsekwencji, na żyłki siatki działa nacisk górotworu i obsypki (praktycznie siatki są stosowane w studniach o głębokości do 600 m). Dodatkowy nacisk powoduje przepływ wody wywołany pracą pompy. Siatka jest więc poddawana wieloletniemu rozciąganiu w obu kierunkach. W przypadku filtrów prętowych siatka filtracyjna opiera się na 6-8 pionowych prętach dospawanych na obwodzie pierścieni oporowych, więc praca siatki w obu kierunkach jest jeszcze większa. Sztywna siatka pokryta osadami lub osłabiona niewłaściwie wykonaną renowacją jest podatna na uszkodzenia, zwłaszcza w górnej części filtra. Z tego powodu przyszłością studniarstwa są filtry bezsiatkowe.

Badania właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu prowadzono w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerów i Barwników w Toruniu według PN-EN ISO 527-1:1998 Oznaczenie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu. Część 1: Zasady ogólne oraz PN-EN ISO 527-3:1998 Oznaczenie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu. Część 3: Warunki badań folii i płyt. Badania realizowano na stanowisku badawczym TIRAtest 27025 w następujących warunkach:

- temperatura: 23°C i wilgotność: 50%,
- prędkość badania: 50 mm/min,
- długość odcinka pomiarowego: 20 mm,
- szerokość próbki: 16 mm.

Wyniki oznaczeń właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu zostały przedstawione na rysunkach 1-3 oraz zestawione w tabeli 2. Parametr wytrzymałość na rozciąganie oznacza wartość maksymalnego naprężenia rozciągającego – wyznacza się go poprzez podzielenie wartości siły maksymalnej przez przekrój próbki do badań. W tym przypadku był to pasek o szerokości około 16,5 mm oraz grubości zewnętrznej siatki około 0,83 mm.

Wartości wytrzymałości na rozciąganie (Rysunek 1.) zbliżone do nowej i starej siatki miały te po kąpielach w RUSTER 22, kwasie octowym i ROKLIN PK8, natomiast najniższe po kąpeli w kwasie solnym 10% - tu siatka po kilkukrotnym wypłukaniu w czystej wodzie była twarda i sztywna, a jej wytrzymałość na rozciąganie spadła do 60% w stosunku do nowej siatki.

Najszybciej zerwana sztywną siatkę po kąpeli w kwasie solnym o stężeniu 10%. (Rysunek 2.) Stara siatka zabudowana w 2003 r. była najbardziej wytrzymała na rozciąganie. Własności zbliżone do siatki nowej miały

próbki po kąpielach w kwasie siarkowym 10%, WESSOCLEAN, RUSTER 22 i ROKLIN PK8.

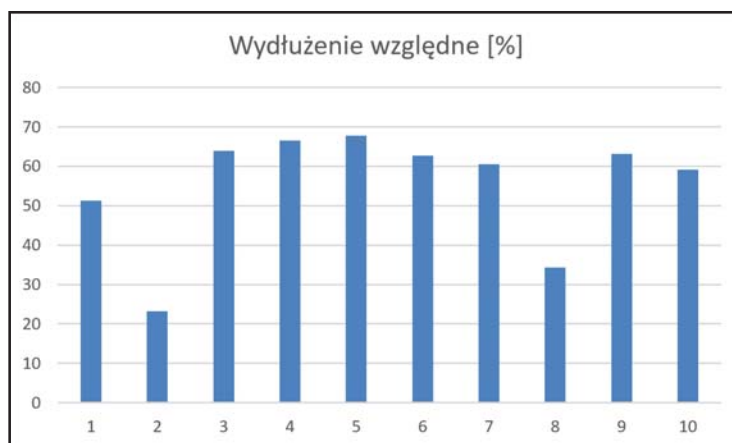
Największe wydłużenie względne miały siatki po kąpielach w:  $H_2SO_4$ , WESSOCLEAN i RUSTER 22. (Rysunek 3.) Porównując wydłużenia względne siatki nowej nie poddawanej kąpielom z tymi po kontakcie z odczynnikami można stwierdzić, że kwas solny i octowy ogranicza ten parametr do 45 i 67%. Pozostałe preparaty powodowały wzrost wydłużenia względnego do 110-120% w stosunku do siatki nowej.



**Rysunek 1.** Wytrzymałość na rozciąganie poszczególnych próbek siatki, numeracja próbek jak w Tabeli 2



**Rysunek 2.** Siła przy maksymalnym naprężeniu rozciągającym siatek.



**Rysunek 3.** Wydłużenie względne poszczególnych próbek siatki

**Tabela 3.** Zmiany własności mechanicznych siatki filtracyjnej po kąpielach w odczynnikach

Nr próbki	Kąpiel	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Siła przy maksymalnym naprężeniu rozciągającym [N]	Wydłużenie względne przy maks. naprężeniu [%]	Uwagi
siatka 1	nowa siatka	87,04	1 158,750	51,24	
siatka 2	HCL 10%	59,36	819,870	23,28	szttywna, twarda
siatka 3	H2SO4 10%	83,02	1 158,810	63,88	
siatka 4	WESSOCLEAN	85,65	1 176,960	66,6	
siatka 6	RUSTER 22	86,72	1 187,590	67,77	
siatka 7	ROKLIN PK8 30%	85,48	1 160,530	62,75	
siatka 8	BRITSTER	82,71	1 119,890	60,59	
siatka 11	octowy 30%	93,15	1 282,500	34,32	
siatka 12	ROKLIN PK8 80%	88,07	1 175,790	63,2	
siatka 15	stara siatka	85,39	1 448,240	59,07	żółta

### WNIOSKI

1. Siatka filtracyjna wykonana z poliamidu zmienia parametry wytrzymałościowe pod wpływem wieloletniej pracy w środowisku gruntowo-wodnym. Staje się cięższa i sztywniejsza na skutek osadzania się soli mineralnych, co z czasem powoduje jej zerwanie i piaszczenie studni.
2. Nowa siatka z poliamidu po kontakcie z  $H_2SO_4$  kwasem octowym oraz NaCl ma mniejszą wytrzymałość na rozciąganie. Zarówno kwas siarkowy, jak i zasada (wodorotlenek sodu) wpływają na pogorszenie właściwości fizycznych PA, przy czym środowiska kwaśne, zarówno organiczne jak i nieorganiczne, mają bardziej destrukcyjny wpływ niż środowisko zasadowe. Jest to istotne z powodu jakości osadu kolmatującego studnie, jaki łatwiej rozpuszcza się w kwasach.
3. Spośród testowanych odczynników najmniejszy wpływ na badane parametry siatki, tj. wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie względne miały: RUSTER 22 (kwas fosforowy), ROKLIN PK8 (mieszanina kwasu amidosulfonowego i cytrynowego) i powszechnie stosowany WESSOCLEAN (ten ostatni dyskusyjnie).
4. Największe uszkodzenia siatki powodowały stosowane na polskich ujęciach wodociągowych kwasy: HCl o stężeniu 10%, 30%,  $H_2SO_4$  30% oraz testowany alternatywnie ROKLIN KG15 (kwas fosforowy i glikolowy).
5. Chemiczne renowacje filtrów siatkowych z poliamidu muszą być prowadzone po świadomej analizie receptury, zwłaszcza na starych studniach przy wielokrotnym używaniu silnych kwasów.

### Literatura

- Houben G., Treskatis C., 2007. Water well, Rehabilitation and reconstruction. McGraw Hill, New York.
- Frukacz R., 2012. Studnie głębinowe – eksploatacja i regeneracja. Wodociągi i Kanalizacja, nr 12/2012, s. 30-31.
- Discroll F.G., 1995. Groundwater and wells. US Filter Johnson Screens, Minnesota, USA.
- Sprawozdanie z renowacji studni na terenie infiltracji w Bydgoszczy. Radical, Zielonka, 2015 (niepublikowane).
- Mansuy N., 2007. Treatment approach to reduce well maintenance costs ULTRAPURE WATER®.
- Gabryszewski T., Wiczysty A., 1985. Ujęcia wód podziemnych. Arkady, Warszawa
- Timmer H., Verdel J., Jongmans A., 2003. Well clogging by particles in Dutch well fields. American Water Works Association Denver CO., USA.,



Boroń M., Doniecka D., 2016. Badania nad doбором odczynnika do renowacji chemicznych studni na przykładzie ujęcia infiltracyjnego w Bydgoszczy. W: G. Malina (red.) Aktualne rozwiązania ujmowania i eksploatacji wód podziemnych, PZITS Częstochowa, t. XXI, s. 107-112.

Macuda J., Boroń M., 2016. Przegląd wybranych metod mechanicznych renowacji studni, W: G. Malina (red.) Aktualne rozwiązania ujmowania i eksploatacji wód podziemnych, PZITS Częstochowa, t. XXI, s. 113-122.

Górka T., Boroń M., 2017. Renowacja studni wodociągowych w świetle badań geofizycznych, Wodociągi i Kanalizacja, 11(165), 35-38. Fabijański M., Milczarek D., 2013. Oddziaływanie substancji chemicznych na materiały polimerowe stosowane w transporcie kolejowym. Prace naukowe Politechniki Warszawskiej, z. 98, s. 137-148.