

# CORROSIE TEN GEVOLGE VAN BIOGENE ZWAVELZUUR-AANTASTING

## 1. Proces

Het ontstaan en het werkingsmechanisme van biogene zwavelzuuraantasting in cementgebonden riolen is vrij goed bekend en wordt in de literatuur uitvoerig beschreven. Het komt erop neer dat  $H_2S$ , dat niet zo goed oplosbaar is in water, onder bepaalde voorwaarden uit de vloeistoffase ontsnapt en boven de waterspiegel, op vochtige oppervlakken, door specifieke bacteriën als energiebron wordt benut. Ze oxideren daarbij  $H_2S$  tot  $H_2SO_4$ . Op de rioolwand werden concentraties van 7% zwavelzuur gemeten. Ook bij deze lage pH-waarden (tot ca. 0,1) zijn deze bacteriën actief. Het gevolg is corrosie van cementsteen.

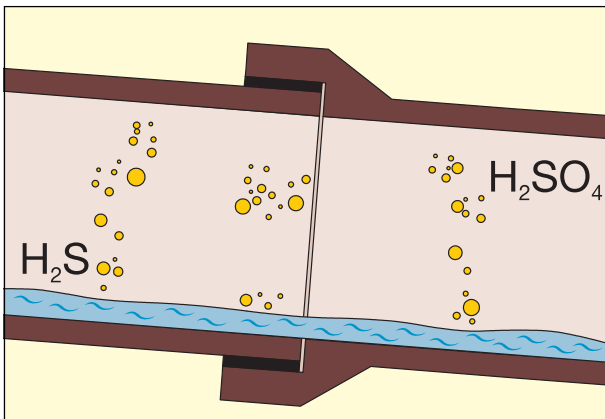
Het eerste bewijs dat het hierbij niet om een puur chemisch proces gaat, maar de tussenkomst van organismen vergde werd geleverd door Parker (Australië) in 1949. Hij isoleerde een bacteriestam *Thiobacillus thiooxidans* uit cementgebonden buismateriaal en toonde aan dat deze bacteriën een belangrijke rol spelen in de zwavelcyclus in het riool.

## 2. Toekomstige ontwikkelingen

De problematiek van de biogene zwavelzuurvorming zal in de nabije toekomst in Vlaanderen omwille van volgende ontwikkelingen acuter worden:

- bouw en integratie van meer persleidingen in rioleringsnetten,
- centralisatie van de zuivering, uitbouw van wijd vertakte rioleringen,
- om overstortfrequenties en debieten in lager ge-

Fig 1



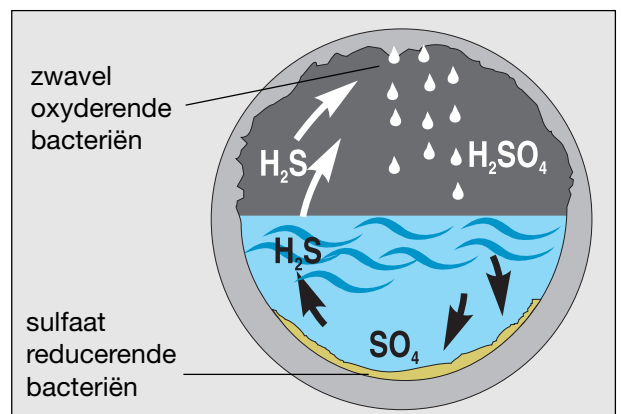
legen takken te beperken wordt afvalwater lange tijd opgestuwd in opwaartse takken. Dit vergroot de anaërobie in het net,

- onderbenutting van leidingen. Waar dit in het verleden nogal eens voorkwam in de grote leidingen omdat ze gedimensioneerd waren op een uitbouw van bewoning, die dan toch niet gerealiseerd werd, bestaat nu het gevaar dat dit zich herhaalt voor de kleinere leidingen. Hanteert men in gedeeltelijk gescheiden stelsels voor wijken en industrieterreinen als algemene regel een minimum diameter van bv. DN 400 dan zal in de toekomst door verdere afkoppeling deze leiding onderbenut worden en is, bij geringe helling, biogene zwavelzuurvorming voorgeprogrammeerd. Een minimale diameter kan moeilijk op grond van een algemene richtlijn worden bepaald. Hij moet voortvloeien uit hydraulische parameters, overwegingen van fasering, onderhoud en inspectie. Voor gescheiden stelsels voldoen vaak diameters van 200 en 250 mm,
- verhoging van de sulfide-concentratie in het afvalwater en verhoging van de afvalwatertemperatuur, o.a. door de invoering van gescheiden stelsels, uit het afkoppelingsbeleid, door waterbesparing, gewijzigde leefgewoonten en vervanging van fosfaten door sulfaten in reinigingsmiddelen.

## 3. Beoordeling van buismaterialen

Bij de planning van rioleringen moet erop worden toegezien dat materialen en concepten worden gekozen, die het optimaal functioneren lange tijd kun-

Fig 2



nen garanderen. Gezien de enorme financiële inspanning, de praktische uitvoering en de hinder bij de aanleg moet gestreefd worden naar een levensduur van 80 jaar. Niet elke generatie kan haar riole-ring bouwen. Naast hydraulische en statische overwegingen moet in de planningsfase het ontwerp ook getest worden op risico's op aantasting van binnen- of van buitenuit, op de kwetsbaarheid van de omgeving en op bedrijfstechnische aspecten (onderhoud, hogedrukreiniging, blijvende stabiliteit).

Er bestaan berekeningsmethodes, die uitvoerig aan de praktijk getoetst zijn om corrosie door biogene zwavelzuuraantasting in te schatten; dit artikel schetst de verschillende mogelijkheden. De geringe inspanning die dit vergt – voor zover niet omwille van andere criteria reeds vanaf het begin gekozen wordt voor corrosiebestendige materialen – staat in geen enkele verhouding tot mogelijke, nadien noodzakelijke ingrepen, zoals :

- renovatie
- neutralisatie met chemische producten
- voortijdige nieuwbouw.

#### 4. Parameters

Volgende factoren dragen bij tot het totstandkomen van biogene zwavelzuuraantasting in gravitaire riolen:

##### 4.1 Factoren, opwaarts van de corrosieplaats gelegen :

- zwavelgehalte van het afvalwater, verbindingen in de vorm van sulfaten, sulfiden, ...
- geringe opname van  $O_2$  in het afvalwater (geringe helling, weinig inlaten, geringe stroomsnelheid, geringe vulling)
- debiet, BOD, temperatuur van het afvalwater, pH
- factoren die anaërobie bevorderen : verzakkingen, afzettingen, uitgestrekte rioolnetwerken, lange verblijftijden
- stelseltype, stroming-remmende structuren

##### 4.2 Factoren nabij de corrosieplaats

- uitmonding van een persriool in een vrijvervalleiding
- turbulentie
- factoren die het vrijkomen van  $H_2S$  in de gas-atmosfeer bevorderen, zoals : pH-waarde, temperatuur
- geometrische kenmerken, zoals waterspiegelbreedte
- aard van het rioleringsmateriaal
- factoren die de ontwikkeling van zwaveloxide-rende bacteriën bevorderen zoals : vochtigheid,

temperaturen en pH van de rioolwand, specifieke lozingen

### 5. Berekeningstypes

Bij de berekeningen die m.b.t. biogene zwavelzuurvorming kunnen gehanteerd worden maakt men onderscheid tussen twee niveaus :

Niveau 1 :

- met een eerste type berekening wordt, via een empirische inschatting, nagegaan of bepaalde grenswaarden worden overschreden. Deze grenswaarden vormen waarschuwingdrempels die wijzen op de mate van gevaar van het optreden van biogene zwavelzuuraantasting. Ze geven geen absolute corrosiewaarden weer. Hierbij worden doorgerekend :
  - de Z-formule van Pomeroy
  - de kritische lengte van de gravitaire leiding

Niveau 2 :

- blijkt uit het eerste type van berekening dat er gevaar bestaat voor corrosie, dan wordt in een tweede stap bepaald :
  - de sulfide aanmaak in drukleidingen
  - de sulfide aanmaak in gravitaire leidingen

### 6. Belangrijkste tussencomponenten

#### 6.1 Sulfiden

Reductie van sulfaten tot sulfiden gebeurt onder anaërobe omstandigheden onder invloed van bacteriën, hoofdzakelijk in de slijmlagen in het afvalwater. Zolang er nog voldoende  $O_2$  doordringt naar de diepere gedeelten in de slijmlagen wordt de sulfidenproductie verhinderd en kan er in de buitenste laag van de slijmhuide oxidatie plaatsvinden. Dit wordt o.a. beïnvloed door de stroomsnelheid. Afhankelijk van de stroomsnelheid bedraagt de  $O_2$  concentratie om sulfidenvorming te verhinderen 0,5 à 1 mg  $O_2$  /l. Sulfidenproductie wordt dus geremd zolang het afvalwater "vers" blijft en wanneer door voldoende turbulentie  $O_2$  voldoende diep kan doordringen in slijmlagen en stoffen in suspensie. Bij leidingen met veel aansluitingen is dit meestal het geval, tenzij juist via deze aansluitingen veel reeds aangerot afvalwater wordt ingebracht.

Factoren die de sulfidenproductie en de activiteit van sulfaatreducerende bacteriën activeren zijn :

- hogere temperaturen
- sulfaatconcentratie en organische nutriënten.

De minimumsnelheid om sulfidenproductie te verhinderen is :

$$v_{\min} = \frac{EBOD_5}{590} \quad [1]$$

waarbij :

$v$  = stroomsnelheid in m/s

$EBOD_5$  = effectieve  $BOD_5$  = de  $BOD_5$  na temperatuurcorrectie =  $BOD_5 \cdot f_t = BOD_5 \cdot 1,07^{(T-20)}$

$f_t = 1,07^{(T-20)}$  is een temperatuurfactor

$BOD_5$  is afgeleid uit de maximale dagelijkse 6 uren DWA-waarde

$T$  = gemiddelde temperatuur van afvalwater in de drie warmste maanden in een jaar.

Een begin van corrosie ontstaat vanaf sulfidenconcentraties van 0,5 mg/l. Wanneer men het totale gehalte aan sulfiden  $C_{TS}$  en de pH van het afvalwater kent, kan men de hoeveelheid vrijkomende sulfiden  $C_{VS}$  bepalen door  $C_{TS}$  te vermenigvuldigen met de factor  $\sigma$  uit volgende tabel.

Tabel 1: vrijkomend  $H_2S$  als aandeel in totaal vrije sulfiden (als  $H_2S$ )

pH waarden	vrijkomend $H_2S$ aandeel $\sigma$
6,0	0,91
6,6	0,72
7,0	0,50
7,2	0,39
7,4	0,28
7,6	0,20
7,8	0,14
8,0	0,09

Dus :  $C_{VS} = C_{TS} \cdot \sigma$

## 6.2 $H_2S$

### 6.2.1 Productie, concentraties

$H_2S$  komt in geringe concentraties regelmatig in de natuur voor, namelijk in bronnen, rivieren en afvalwater.

Het ontstaat door :

- bacteriële omzetting van eiwitten en sulfaten (normaal huishoudelijk afvalwater kan 1 à 3 mg  $H_2S/l$  leveren

- hydrolyse van sulfidenoplossingen
- inwerking van waterdamp of koolzuur op sulfide

$H_2S$  kan ontstaan op de lange weg naar het zuiveringsstation (autogene vorm).

Sulfaatreductie en  $H_2S$  productie verlopen snel in persleidingen. De corrosieve effecten van biogene zwavelzuurvorming manifesteren zich echter pas in hierop volgende vrijervaltoestanden, zoals in luchtlenzen op het einde van de persleiding en na lozing in vrijvervalleiding (allogene vorm).

Een derde vorm is de directe input van sterk zwavelhoudende afvalwaters uit bepaalde industrieën en uit septische putten (exogene vorm).

Typische concentraties zijn bv. :

- in thermaalbronnen (bv. Aken) 120 mg  $H_2S/l$
- reukgrens 0,001 ppm (1 ppm  $H_2S = 1,42$  mg  $H_2S/m^3$ )
- dodelijk bij 500 ppm binnen enkele minuten
- 10 ppm is een MAK-waarde (maximale Arbeitsplatzkonzentration)
- courante waarden nabij uitmondingen van persleidingen; 5 ppm

De dimensies die in de berekeningen worden gehanteerd zijn :

- mg/l : sulfide gehalte in het afvalwater
- mg/l : vrije sulfiden in het afvalwater als vluchtige S-verbindingen, meestal onder  $H_2S$  vorm
- ppm : sulfidenconcentratie in de rioolatmosfeer
- mg/m<sup>2</sup>.h : sulfidenproductie in de tijd en per eenheid van wandoppervlak boven het vrije wateroppervlak

Bij lozing vanuit septische putten blijkt uit onderzoek dat reeds bij lage  $H_2S$ -concentraties in het riool (1 mg  $H_2S/l$ ) al na 5 jaar sterke corrosie kan optreden. Fig 3a, 3b en 3c zijn opnames uit een recente videoband van een rioolinspectie in een Vlaamse gemeente met volgende karakteristieken :

- beton DN 400, 32 jaar in gebruik
- helling 1 mm per m
- gewoon huishoudelijk afvalwater (het betreft een wijk van 40 woningen)
- op verschillende plaatsen is over een 2-tal meter de bovenkant van het riool doorgecorrodeerd en is hij op karakteristieke plaatsen nog maar 1 cm dik.
- het betreft riolering in 3 straten over een totale lengte van 3x 300 m. In de aansluitende leidingen DN 600 en 800 was de aantasting minder intensief

Dit voorbeeld illustreert dat biogene zwavelzuuraantasting ook in kleinere leidingen voorkomt. Hoewel in de statistische overzichten met de frequentie

Fig 3a

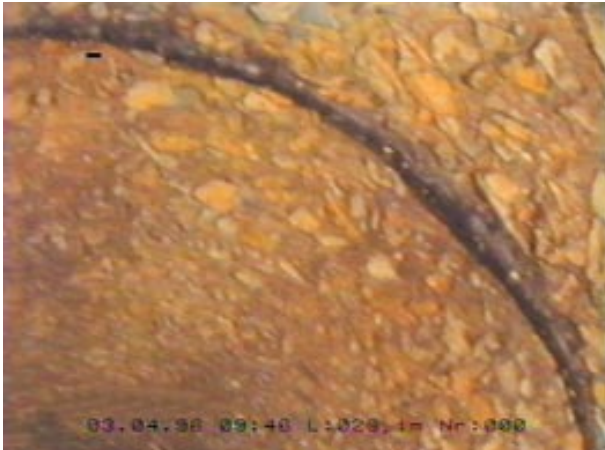


Fig 3b



Fig 3c



van optreden van bepaalde schadetypes dit geval als één schadegeval opgenomen wordt is het duidelijk dat de financiële consequenties hiervan veel zwaarder doorwegen dan bv. het optreden van één ondichtheid.

Bij 1 ppm H<sub>2</sub>S in de rioolatmosfeer ontwikkelen de Thiobacillen zich al even snel als bij 10 ppm. De

aanmaak van biogene zwavelzuur gaat door tot pH-waarden van 0,1 (7% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Ze overleven tot concentraties van 20% zwavelzuur (pH 0).

### 6.2.2 Eigenschappen van H<sub>2</sub>S :

- de oplosbaarheid in water is relatief gering en temperatuurafhankelijk, bij 10°C lost 0,511 g H<sub>2</sub>S op in 100 g water, bij 20° C lost 0,385 g op,
- per ° C stijging vermindert de oplosbaarheid met 2,5 %
- 1 mg/l H<sub>2</sub>S, opgelost in water en niet geïoniseerd kan in de lucht 260 ppm leveren
- in water is H<sub>2</sub>S meestal in 2 vormen aanwezig nl. als H<sub>2</sub>S en HS<sup>-</sup> (geïoniseerd).  
Bij 20° C en pH 7 in deze verhouding 50/50.  
Bij pH 5 is vrijwel alleen nog de H<sub>2</sub>S vorm aanwezig.

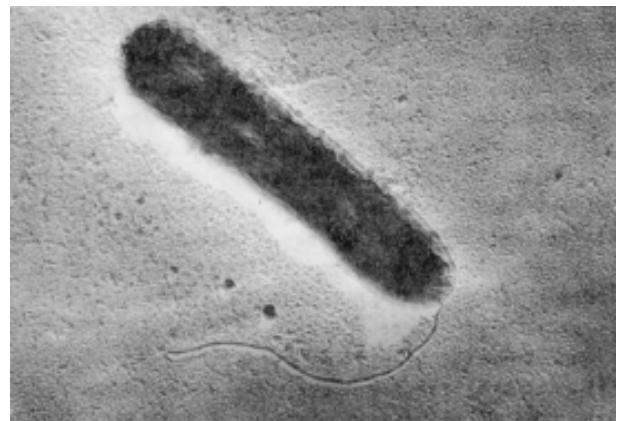
### 6.2.3 Omzetting tot biogeen zwavelzuur

H<sub>2</sub>S dat uit de waterfase ontsnapt kan op oppervlakken gaan oxideren.

Wanneer de oppervlakken droog zijn vormt zich vrije zwavel, zijn ze vochtig, wat meestal het geval is in niet sterk beluchte riolen, wordt H<sub>2</sub>S tot H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geoxideerd. Dit verloopt door tussenkomst van bacteriën.

In een aantal praktijkgevallen werd vastgesteld dat de putten, wanneer ze belucht zijn minder te lijden hebben van biogene zwavelzuuraantasting dan de aansluitende riolen. Het CaO van de cementsteen wordt daarbij afgebroken. Ook door de vorming van aluminium-, ijzer- en magnesiumverbindingen ontstaan wateroplosbare producten. Uiteindelijk gaat het hier om een zuiver zure reactie. Sulfaatbestendige cementen kunnen wel het volumevergroterend effect van calciumsulfaat onderdrukken - het be-

Fig 4 Microscopische opname van de bacterie Thiobacillus thiooxidans, lapidair ook Thiobacillus concretivorus genoemd; Grootte 1/1000 mm



treft hier vooral etringitvorming door kristalgroei, - in vergelijking met andere gebruikelijke cementen reageren ze ten opzichte van de zure reactie van biogene zwavelzuur vrijwel gelijk. Het uittreden van H<sub>2</sub>S wordt bevorderd door turbulentie, pH, hogere temperaturen.

## 7. Inschatting van het corrosierisico

### Berekeningen van niveau 1

In een eerste stap wordt nagegaan of bepaalde limietwaarden worden overschreden, welke op een begin van of op een ernstige graad van corrosie kunnen wijzen.

Omdat in afvalwater meestal voldoende sulfaat aanwezig is om H<sub>2</sub>S te vormen, is het vermijden van afzetting niet voldoende om alle risico's op biogene zwavelzuurcorrosie te vermijden. Vooral in transportriolen, waarin op korte tussenafstanden geen vers afvalwater meer toetreedt kan dat corrosie-type optreden.

Komen in dergelijke transportriolen toch nog belangrijke zijaansluitingen met vers afvalwater toe, moet via de 2<sup>e</sup> stap-berekening het risico op corrosie verder worden doorgerekend.

#### 7.1 Z-formule van Pomeroy

Deze formule laat een inschatting toe of en in welke mate er gevaar op corrosie bestaat. Een precieze uitspraak hierover kan gemaakt worden door ook de beschikbare reactietijd (rioolengte) na te gaan.

In de formule van Pomeroy wordt met effectieve BOD<sub>5</sub> gerekend (temperatuur gecorrigeerd).

$$EBOD_5 = BOD_5 \cdot f_T \quad [2]$$

Tabel 2 geeft de effectieve (temperatuur-gecorrigeerde) BOD<sub>5</sub> weer.

Volgende tijdspannen gelden daarbij :

- BOD<sub>5</sub> : 6 uren waarden van de DWA
- t° : gemiddelde afvalwater-temperatuur van de 3 warmste maanden

De Z-waarde wordt dan verder bepaald met volgende formule :

$$Z = \frac{3EBOD_5}{J^2 \cdot Q_d^{\frac{1}{3}}} \cdot \frac{I_d}{b_d} = 3 \cdot EBOD_5 \cdot W \cdot \frac{I_d}{b_d} \quad [3]$$

Hierin is :

EBOD<sub>5</sub> : de BOD<sub>5</sub> gecorrigeerd voor temperatuur; zie de waarden uit tabel 2.

J : helling van de leiding

Q<sub>d</sub> : debiet bij 1 DWA

I<sub>d</sub> : bevochtigde omtrek bij 1 DWA

b<sub>d</sub> : waterspiegelbreedte bij 1 DWA (deelvulling)

W : samenvattende hulpwaarde voor J en Q<sub>d</sub>

$$W = \frac{1}{J^2 \cdot Q_d^{\frac{1}{3}}} \quad [4]$$

Tabel 2

Temp. T [°]	f <sub>T</sub> [-]	EBOD [mg/l] voor een BOD5 [mg/l] van						
		180	200	250	300	350	400	500
8	0.4440	79.9	88.8	111.0	133.2	155.4	177.6	222.0
10	0.5083	91.5	101.7	127.1	152.5	177.9	203.3	254.2
12	0.5820	104.8	116.4	145.5	174.6	203.7	232.8	291.0
14	0.6663	119.9	133.3	166.6	199.9	233.2	266.5	333.2
16	0.7629	137.3	152.6	190.7	228.9	267.0	305.2	381.4
18	0.8734	157.2	174.7	218.4	262.0	305.7	349.4	436.7
20	1.0000	180.0	200.0	250.0	300.0	350.0	400.0	500.0
22	1.1449	206.1	229.0	286.2	343.5	400.7	458.0	572.4
25	1.4025	252.5	280.5	350.6	420.8	490.9	561.0	701.3

In functie van de leidingshelling en het debiet kan de W-waarde uit tabel 3 worden afgeleid.

Tabel 3: samenvattende hulpwaarde W voor J en Q

Q [l/s] \ J [‰]	hydraulische hulpwaarde W [(l/s) <sup>-1/3</sup> ] voor verschillende hellingen J [‰] en debieten Q [l/s]						
	5	10	20	50	100	200	500
0.10	58.5	46.4	36.8	27.1	21.5	17.1	12.6
0.20	41.4	32.8	26.1	19.2	15.2	12.1	8.9
0.50	26.2	20.8	16.5	12.1	9.6	7.6	5.6
1.00	18.5	14.7	11.6	8.6	6.8	5.4	4.0
1.50	15.1	12.0	9.5	7.0	5.6	4.4	3.3
2.00	13.1	10.4	8.2	6.1	4.8	3.8	2.8
3.00	10.7	8.5	6.7	5.0	3.9	3.1	2.3
5.00	8.3	6.6	5.2	3.8	3.0	2.4	1.8

### 7.2 Betekenis van de Z-waarden

Uit de formule [3] volgt een getal, waarvoor in tabel 4 limietwaarden ter klassering worden aangegeven.

Een grove inschatting zonder voorkennis van hydraulische en geometrische parameters is mogelijk voortgaande op de EBOD<sub>5</sub>-waarde.

- Bij geringe bodemhelling en deelvulling tot 50%.

$$Z = 32 \text{ EBOD}_5 \quad [5]$$

- Bij geringe bodemhelling en deelvulling van 15 tot 50%

$$Z = 16 \text{ EBOD}_5 \quad [6]$$

Tabel 4: betekenis van de Z-waarde uit de formule van Pomeroy

Z-waarde	te verwachten reacties
onder 5000	Sulfiden amper of in zeer geringe concentratie aanwezig.
rond 7500	Piekwaarden van opgeloste sulfidenconcentraties van meerdere tienden mg/l kunnen voorkomen. Lichte aantasting bij cementgebonden materialen. Zwaardere aantasting op plaatsen met grote turbulentie.
rond 10000	Sulfiden kunnen tijdelijk in grote concentraties optreden, dit kan ook reukbelasting veroorzaken. Men moet met sterkere corrosies rekenen, vooral op plaatsen met hoge turbulentie.
rond 15000	Sulfidenvorming en reukbelasting treden versterkt op. Snel voortschrijdende corrosie bij cementgebonden materialen.
over 25000	Sulfiden zijn bijna steeds aanwezig. Buizen uit cementgebonden materialen met kleine diameter zullen binnen de 5 tot 10 jaar hun stabiliteit verliezen.

### 7.3 Kritische lengte van gravitaire riolen

Voor deze berekening gaat men van volgende premissen uit :

- in beginsituatie nog geen sulfide in het afvalwater
- geen verdere toestroming via aansluitingen, waardoor weer O<sub>2</sub> of sulfide wordt toegevoerd.
- pH ± 7

Onder deze voorwaarden zal bij een totaal sulfidengehalte in het afvalwater van 1 mg/l een vrij sulfidengehalte van 0,5 mg/l overeenkomen (zie tabel 1), waarbij corrosie te verwachten is.

Na een bepaalde stroomtijd wordt een grenswaarde bereikt van het totale sulfidengehalte (H<sub>2</sub>S), waarbij de aanmaak van H<sub>2</sub>S gelijke tred houdt met de ontgassing naar de rioolatmosfeer. Deze grenswaarde (S<sub>lim</sub>) wordt berekend uit

$$S_{\text{lim}} = \frac{0,5 \cdot 10^{-3} \cdot \text{EBOD}_5 \cdot I_d}{(J \cdot V_d)^{\frac{3}{8}} \cdot b_d} \quad [7]$$

waarbij  $V_d$  = stroomsnelheid bij deelvulling (1 DWA).

De kritische leidinglengte  $L_c$  wordt bepaald door eerst de kritische stroomtijd  $t_{krit}$  te bepalen, vanaf wanneer corrosie optreedt bij de grenswaarde  $S_{lim}$  van 1 mg/l

$$t_{krit} = \left[ \frac{A_d}{0,64 \cdot b_d \cdot (J \cdot V_d)^{\frac{3}{8}}} \right] \cdot \ln \left[ \frac{S_{lim}}{S_{lim} - 1} \right] \quad [8]$$

Met  $A_d$  = sectie bij deelvulling.

De kritische leidinglengte (gravitair) wordt dan :

$$L_c = 3600 \cdot V_d \cdot t_{krit} \quad [9]$$

## 8. Bepaling van de $H_2S$ concentratie

### Berekeningen van Niveau 2 :

#### 8.1 In drukleidingen :

Zijn drukleidingen steeds volledig gevuld, dan heersen er reeds na korte tijd anaërobe condities, ideaal voor sulfaatreducerende bacteriën. De  $H_2S$  die daarbij via de slijmhuide gevormd wordt kan in sterkere mate aanwezig zijn dan bij gravitaire leidingen. In feite functioneren heel wat drukleidingen als biofilm-reactor. Uit metingen van de drukvermindering in drukleidingen, veroorzaakt door overmatige aangroei van deze film blijken vaak veel hogere ruwheidswaarden dan courant in berekeningen van persleidingen worden aangenomen, dit betekent dat vaak aanzienlijke slijmlagen in persleidingen aanwezig zijn. De  $H_2S$ -vorming is in de tijd evenredig met de oppervlakte van de biofilm.

De totale sulfidenvorming aan het einde van een persleiding kan men met volgende formule bepalen:

$$S_p = 10 \cdot \frac{t_{VP}}{D} \quad [10]$$

waarin :

$t_{VP}$  = verblijftijd in de persleiding

$D$  = binnendiameter in mm

In de praktijk kan het sulfidegehalte mede door het type afvalwater waarden aannemen gelijk aan de helft tot het dubbele uit deze empirische waarde. Aan het einde van persleidingen stelt men vaak opgeloste sulfidegehalten vast van 10 tot 20 mg/l.

Leidingen moeten daarom ook een stuk vóór en na deze uitmonding in materialen worden uitgevoerd die pH-waarden tot 0,5 kunnen weerstaan en wel over een afstand tot waar voldoende verdunning is gerealiseerd of de tijd tot uitreageren of ontgassing is verstreken.

#### 8.2 Gravitaire riolen

De totale sulfidenconcentratie aan het einde van een gravitaire leiding zonder verdere aansluitingen of belangrijke wervelingen kan men met volgende formule bepalen :

$$S_T = S_{lim} - \left[ \frac{S_{lim}}{e^{t_s \cdot 0,64 \cdot b_d \cdot (J \cdot V_d)^{\frac{3}{8}} \cdot A_d}} \right] \quad [11]$$

$t_s$  = stroomtijd

$A_d$  = sectie van de deelvulling

$V_d$  = stroomsnelheid bij deelvulling

$b_d$  = waterbreedte

$S_{lim}$  = limietconcentratie van totaal sulfide berekend uit 7

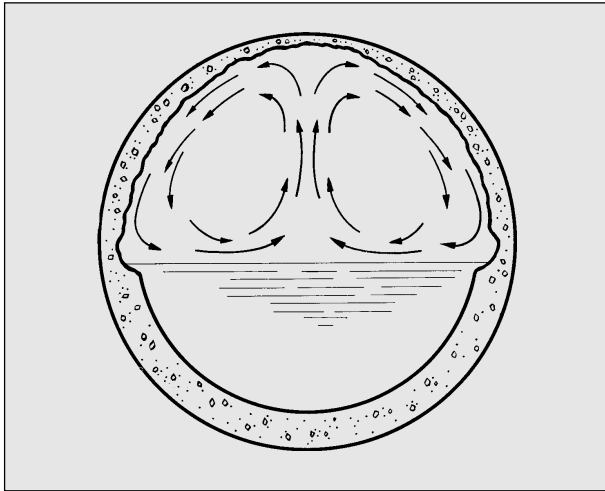
Van de sulfide die uiteindelijk in de gasatmosfeer van het riool terechtkomt zal een deel op de rioolwand door bacteriën worden omgevormd. Volgens Pomeroy bedraagt dit aandeel :

$$S_3 = 0,7 \cdot C_{TS} \cdot \sigma (J \cdot V_D)^{\frac{3}{8}} \cdot \frac{b_d}{\pi \cdot d - I} \quad [12]$$

Hieruit kan dan weer, afhankelijk van het type buis en van de productiewijze van deze buis, de jaarlijkse corrosiediepte worden bepaald.

Bij eerder geringe zuurvorming kan de reactie zeer indringend zijn, terwijl bij overmatige zuurvorming de reactie niet lineair zal evolueren omdat toch wat zuur direct afdruppelt naar het afvalwater. Dit wordt tot uiting gebracht door een factor  $k_c$ , welke in gematigde klimaatomstandigheden gelijk kan worden gesteld aan 0,8. Bij geringe condensvorming loopt het condens met het zwavelzuur af langs de wand en veroorzaakt er het karakteristieke schadeprofiel.

Fig 5: Typisch aantastingsbeeld in een gemengd riool.



Er werd vastgesteld dat cementgebonden leidingen met een coating, die nog een zekere restcapillariteit had, hogere corrosieverschijnselen vertoonde dan het geval zou zijn met gelijkaardige buistypes zonder deze “manke” bescherming. Verplaatsing van het zwavelzuur samen met de condens verliep er sterker in de capillaire poriën.

In gescheiden stelsels waarbij minder schommelingen in waterstandhoogte optreden in vergelijking met gemengde stelsels komt – wanneer men hiervoor cementgebonden materialen zou gebruiken – bij biogene zwavelzuuraantasting de grootste corrosiediepte voor, waar de waterstand wisselt. Omdat bovenaan de buis de toeslagstoffen nog enigszins samenhangen wordt vaak pas na een hoge drukreiniging op deze plaats het effectieve schadebeeld zichtbaar.

Het  $\text{CaCO}_3$  equivalent van de cementsteen bepaalt mede de alkaliniteit  $A_{ik}$  van het cementgebonden materiaal en dus ook de corrosiesnelheid. Toeslagstof en productiemethode spelen hier een rol.

Een benadering van de corrosiesnelheid wordt in volgende Pomeroy formule weergegeven :

$$V_c = \frac{11,5 \cdot k_c \cdot S_3}{A_{ik}} \quad [13]$$

Conform aanbevelingen van de Amerikaanse beton-industrie kan de duur tot wanneer er corrosie heeft plaatsgevonden tot op het wapeningstaal als volgt worden bepaald (enkel rekening houdend met het biogene zwavelzuur-effect) :

$$duur = \frac{\text{betondekking}}{V_c}$$

In tabel 5 zijn de resultaten van voorbeeld-berekeningen voor de kritische rioollengte ( $L_c$ ) weergegeven voor een helling van 1‰ in functie van de vullinggraad  $h_d$ : ND ( $h_d$  bij 1 DWA) en voor het procentuele debiet, namelijk het debiet bij 1 DWA ten opzichte van het theoretische debiet bij volvulling, vanaf het ogenblik dat corrosie door biogene invloeden een aanvang kan nemen in niet bestendige rioolmaterialen (vanaf 1 mg S/l). Deze waarden gelden voor 350 mg/l  $\text{BOD}_5$  (gecorrigeerd naar  $\text{EBOD}_5 = 300$  voor een 3 maanden temperatuur van 18°C).

Tabel 5: voorbeelden van kritische rioollengten

DN	$h_d/\text{ND} = 0,15$ $Q_d/Q = 5\%$	$h_d/\text{ND} = 0,21$ $Q_d/Q = 10\%$	$h_d/\text{ND} = 0,34$ $Q_d/Q = 25\%$	$h_d/\text{ND} = 0,50$ $Q_d/Q = 50\%$	
400	v (m/s)	0.28	0.34	0.44	0.52
	$L_c$ (m)	450	740	1400	2200
500	v (m/s)	0.33	0.4	0.51	0.61
	$L_c$ (m)	670	1100	2100	3200
600	v (m/s)	0.37	0.44	0.57	0.68
	$L_c$ (m)	900	1300	2800	4400
800	v (m/s)	0.44	0.53	0.69	0.82
	$L_c$ (m)	1500	2400	4600	7100
1000	v (m/s)	0.51	0.61	0.79	0.94
	$L_c$ (m)	2100	3500	6700	10300
1400	v (m/s)	0.63	0.76	0.98	1.17
	$L_c$ (m)	3800	6200	11900	18300

Tabel 6 geeft limietwaarden voor de minimum stroomsnelheid en minimum helling bij gescheiden stelsels om afzettingen in een gescheiden stelsel te vermijden. Deze tabel geldt voor een systeemwandruwheid  $k_b = 1,5$  mm. Men moet er rekening mee houden dat leidingmaterialen met een homogene structuur, een gladde wand en een grote hardheid blijvend lagere  $k_b$  waarden zullen vertonen, terwijl materialen met een heterogene wandopbouw en grotere erosiegevoeligheid, ruwheidswaarden kunnen vertonen die in de tijd een meervoud van deze aangenomen waarde kunnen bereiken. Een wandschijfspanning van minimum 1,0 N/m<sup>2</sup> moet worden bereikt en voor gescheiden stelsels wordt uitgegaan van een gemiddeld vaste-stof-vo-

lume-concentratie van 0,03 ‰. De tabel is opge-  
maakt voor 3 vullinghoogten namelijk 10, 20 en 30%,  
gerekend als vulhoogte bij 1 DWA t.o.v. de hoogte  
bij volledige vulling.

De afzettingsgevoeligheid van DWA-leidingen met  
minder gladde wand zal na afschaffing van septische  
putten toenemen. Zijn afzettingen éénmaal ont-  
staan, dan zijn veel hogere stroomsnelheden, even-  
tueel hoge drukreiniging, nodig om deze afzettin-  
gen of verstoppingen te verwijderen. Bij de mate-  
riaalkeuze zal er in de toekomst meer rekening moe-  
ten gehouden worden met de weerstand ten op-  
zichte van hoge drukreiniging.

Tabel 6 : Minimum helling ( $J_{crit}$ ) en stroomsnelheid ( $V_{crit}$ ) om  
afzettingen te vermijden bij gescheiden stelsels bij  $k_b = 1,5$ .

ND	$h_d : ND=0,10$		$h_d : ND=0,20$		$h_d : ND=0,30$	
	$J_{crit}$ ‰	$V_{crit}$ m/s	$J_{crit}$ ‰	$V_{crit}$ m/s	$J_{crit}$ ‰	$V_{crit}$ m/s
200	8.00	0.40	4.20	0.43	3.00	0.46
250	6.40	0.41	3.40	0.45	2.40	0.47
300	5.40	0.43	2.80	0.46	2.00	0.49
400	4.00	0.44	2.10	0.48	1.50	0.51
500	3.20	0.46	1.70	0.50	1.20	0.53
600	2.70	0.47	1.40	0.51	1.20	0.59
700	2.30	0.48	1.30	0.55	1.20	0.63
800	2.00	0.49	1.30	0.58	1.10	0.69

## Onderzoek

Op vele plaatsen werd onderzoek verricht naar  
biogene zwavelzuuraantasting, waarbij het proces,  
de intensiteit en de parameters werden bestudeerd.  
Zowel in laboratoria, onder gecontroleerde omstan-  
digheden als in de riolen met BZA problemen werd  
dit onderzoek verricht. Enkele voorbeelden:

- Duitsland:
  - in laboratoria:
    - Hamburg (prof.dr. E. Bock en W. Sand)
    - Hamburg (Dr. H.Brill e.a.), Bielecki, prof dr.  
L.Franke ...
    - Essen (J.Borlitz e.a.)
    - Hannover (Schmidt e.a.)
    - Bochum (Lehrstuhl Für Bauverfahrenstechnik  
und Baubetrieb)
    - Braunschweig (Universität Für Wasserbau)
    - Dortmund (H. Schremmer, Tiefbauamt)

- in riolen:
  - Hamburg collector oost en noord. Riolering  
Deelwisch en vele  
andere.
  - Mannheim: hoofdtoevoerleiding Noord
  - München: gemengd riool Kiefernwald
  - Frankfurt: DWA leiding vlieghaven
  - Hannover: gemengd riool Zuid
  - Dortmund DN 1000, DN 400 ...
  - En vele andere

- Denemarken:
  - Kopenhagen
- Finland:
  - Staatstechnisch onderzoekslabo Otaniemi
- Rusland:
  - universiteit door I.A. Kozlaova e.a.;
- Nederland:
  - in riolen:
    - Rotterdam, Nieuw Vennep, Hoofddorp, Naar-  
denbussum,
    - Hilversum west, Nederhorst, Delft, Putten,  
Hermelo ...
  - in gemalen
- Frankrijk:
  - in riolen:
    - Bassin d'Arcachon, Ville de Sète, Bassin de  
la Thève; et de  
l'Ysieux, Ville de Vannes ...
  - in laboratoria:
    - Laboratoire d'Angers ....
- USA:
  - California, H<sub>2</sub>S aantasting in kleine riolen.

## Berekeningsvoorbeeld :

Gegevens :

- gemengd riool
- diameter 500 mm
- lengte : 4500 m
- helling : 1,5 ‰
- systeemwandruwheid  $k_b = 1,5$
- DWA 15 l/s
- temperatuur van het afvalwater tijdens de 3 warm-  
ste maanden : 16°
- Ph van het afvalwater : 7,0
- BOD<sub>5</sub> bij 1Q<sub>14</sub> : 360 mg/l
- alkaliniteit van de gewapende betonbuis :  $A_{ik} =$   
0,16
- betondekking : 20 mm

Gevraagd :

- Is er corrosiegevaar
- Wat is de kritische lengte van de leiding
- Totaal sulfide gehalte aan het einde van de leiding
- Corrosiesnelheid
- Gebruiksduur

Berekening niveau 1 :

- BOD<sub>5</sub> op temperatuur gecorrigeerd : 275 mg/l (zie tabel 2 via interpolatie)
- berekening van de hulpwaarde W (zie formule [4] en tabel 3).

$$W = \frac{1}{0,0015^2 \cdot 15^{\frac{1}{3}}} \cdot 10,49$$

- bevochtigde omtrek (uit hydraulisch tabellenboek conform Prandtl Colebrook) :
  - debiet bij vollast t.o.v. debiet bij 1Q<sub>14</sub> = 0,1027
  - vullingshoogte in % bij DWA = 21%
  - verhouding bevochtigde omtrek bij deel- en volvulling = 0,3035
  - bevochtigde omtrek (l<sub>d</sub>) bij deelvulling (1 DWA) = 0,3035
- bepaling van de waterspiegelbreedte (b<sub>d</sub>) bij 1 DWA = 0,4078 m volgens een gelijkaardige werkwijze als bij de bepaling van de bevochtigde omtrek
- verhouding bevochtigde omtrek t.o.v. waterspiegelbreedte bij 1 DWA 0,477 : 0,408 = 1,169
- bepaling van

$$Z = 3 \cdot EBOD_5 \cdot W \cdot l_d : b_d \\ = 3 \cdot 275 \cdot 10,49 \cdot 1,169 = 10.117$$

Betekenis van deze Z-waarde : volgens tabel 4 kunnen sulfiden in grote concentraties voorkomen en leiden tot reukhinder. Sterke aantasting kan optreden, vooral bij turbulentie, dit alles echter op voorwaarde dat de verblijftijd voldoende groot is. Daartoe wordt eerst de sulfidegrenswaarde bepaald met formule [7] .

$$\text{- Bepaling van } S_{lim} = \frac{0,5 \cdot 10^{-3} \cdot EBOD_5}{(J \cdot V_d)} \cdot \frac{l_d}{b_d}$$

waarin J = 1,5 ‰ en V<sub>d</sub> bij 1 DWA = 0,48 m/s

$$S_{lim} = \frac{0,0005 \cdot 275}{0,0663} \cdot 1,169 = 2,42 \text{ mg/l}$$

Verblijftijd tot wanneer de kritische grenswaarde van 1 mg/l bereikt wordt : formule [8] .

Hierin is A<sub>D</sub> = 0,0294

$$\text{zodat : } t_{krit} = \frac{0,0294}{0,64 \cdot 0,4078 \cdot 0,0663} \cdot \ln \frac{2,42}{1,42} \\ = 1,699 \cdot 0,53 = 0,905 \text{ uur}$$

en de kritische stroomlengte is dan :

$$L_c = 3600 \cdot 0,48 \cdot 0,905 = 1563 \text{ m}$$

D.w.z. na ongeveer 1,5 km mag met een begin van corrosie worden gerekend.

Verblijftijd tot het einde van de leiding is dan :

$$t_{end} = \frac{4500}{3600 \cdot 0,48} = 2,604 \text{ uur}$$

Berekening niveau 2 :

Totale sulfidenconcentratie aan het einde van de rioering.

$$S_T = 2,42 - \left( \frac{2,41}{e^{2,604 \cdot 0,64 \cdot 0,4078 \cdot 0,0663 / 0,0294}} \right) = \\ 2,42 - \left( \frac{2,41}{e^{1,53}} \right) = 1,89 \text{ mg/l}$$

Gemiddelde sulfidenconcentratie tussen 1,5 en 4,5 km

$$c_s = \frac{1,0 + 1,89}{2} = 1,44 \text{ mg/l}$$

bij pH 7 is de vrijkomende sulfidenconcentratie 50 % (σ = 0,5), zodat de opgeloste sulfide 50% bedraagt.

Volgens formule [12] bedraagt het sulfidenaandeel op de rioolwand

$$S_3 = 0,7 \cdot 1,44 \cdot 0,5 \cdot 0,0663 \cdot \frac{0,4078}{\pi \cdot 0,50 - 0,4763} =$$

$$0,0125 \text{ g/m}^2 \cdot h$$

zodat de corrosiesnelheid bedraagt volgens [13] :

$$V_c = \frac{11,5 \cdot 0,8 \cdot 0,0125}{0,16} = 0,72 \text{ mm/j}$$

Levensduur tot de corrosie van de wapening zal optreden :

$$20 \text{ mm} : 0,72 = 27 \text{ j}$$

Hierbij is enkel rekening gehouden met het effect van de biogene zwavelzuurvorming (als een gemiddelde vanaf 1,5 km), bijkomend kan sulfaatwerking volumevergroting en barstjes in de cementsteen veroorzaken, wat tot versnelling van de corrosie leidt. Op het einde van de leiding is  $S_3 = 0,0164$ ,  $V_c = 0,94 \text{ mm/j}$  en zal er corrosie tot op de wapening optreden na 21 j.

Uit verdere parameteranalyse, getoetst aan praktijkervaring, blijken vooral de parameters temperatuur en alle stroomvertragende elementen, die tot lange verblijftijden leiden, belangrijk te zijn voor de graad van biogene zwavelzuuraantasting in rioleeringen zonder persleidingen.

#### Voorbeeldberekening voor een persleiding.

Veronderstel dat na 1,5 km op de besproken leiding een persleiding komt van 1 km lengte met diameter DN 125. De verblijftijd in de persleiding bij  $V = 1 \text{ m/sec}$  bedraagt 0,28 uren. Inschatting van totale sulfidenconcentratie die uit deze persleiding mag verwacht worden :

$$S_p = 10 \cdot \frac{0,28}{0,125} = 22 \text{ mg/l}$$

Bij de hoger vermelde ph 7 van het afvalwater in het gravitair riool zal de input uit de persleiding 11 mg/l opgelost sulfide bedragen.

Dit is een waarde die een sterke corrosie zal teweegbrengen.

Fig. 6: Stroomschema hoe zwavelhoudende verbindingen tot corrosie kunnen leiden.

