

ОЦЕНКА НА АГРЕСИВНОСТТА НА МЕКИТЕ ПРИРОДНИ ВОДИ, ПРЕДНАЗНАЧЕНИ ЗА ПИТЕЙНО-БИТОВИ НУЖДИ

П. Калинков¹, С. Димитрова², Р. Петков³

Ключови думи: агресивност на питейната вода, корозионност, стабилизационна обработка

Научна област: технология за пречистване на водите

РЕЗЮМЕ

Меката питейна вода, каквато е и водата в гр. София, е агресивна (корозионна) спрямо водоснабдителните съоръжения, които я транспортират. За оценка на степента на агресивност на софийската вода са направени тегловни изпитвания в полупроизводствени условия на моделни образци от стомана и сферографитен чугун в продължение на 198 дни. Въз основа на физикохимичните показатели на качеството на водата са изчислени пет индекса на агресивност. Чрез сканиращ електронен микроскоп (СЕМ) и метод на енергийно дисперсна рентгенова спектроскопия (EDX) е определен морфологичният състав на продуктите на корозия от повърхността на изследваните моделни образци.

Въведение

Меките води имат агресивно въздействие върху водоснабдителните системи, използвани за питейно-битови нужди. Това се дължи на невъзможността им да образуват естествени защитни покрития от карбонати, силикати и фосфати поради ниската им алкалност и ниското съдържание на калций и магнезий в тях [1, 3, 4]. Други важни

¹ Петър Калинков, проф. д-р, кат. “Водоснабдяване, канализация и пречистване на води”, УАСГ, бул. „Христо Смирненски“ № 1, София 1046, e-mail: kalinkov_fhe@uacg.bg

² Соня Димитрова, доц. д-р инж., кат. “Водоснабдяване, канализация и пречистване на води”, УАСГ, бул. “Христо Смирненски” № 1, 1046 София, e-mail: son_fhe@uacg.bg

³ Р. Петков, докторант инж., кат. “Водоснабдяване, канализация и пречистване на води”, УАСГ, бул. „Христо Смирненски“ № 1, София 1046

фактори за агресивността на водата са съдържанието на разтворените газове – кислород и въглероден диоксид, както и някои йони като хлориди, сулфати и др.

Основните признаци за агресивно действие на водата е корозията на желязо-съдържащите елементи от водопроводните системи, както и корозията на бетонните и етернитовите тръби и съоръжения, изразяваща се в постепенното им разрушаване вследствие на извличането на съставлящите ги компоненти. Последствията са икономически загуби от намаляването на експлоатационния живот и ефективност на водоснабдителните съоръженията, честите аварии, водещи до прекъсване на водоподаването, риск от влошаване на химичните показатели на водата и др. [2, 5, 6].

От общо 71 000 km изградена водоснабдителна мрежа в Р България, 62000 km от нея е директно подложена на агресивно въздействие (данни на НСИ за 2012 г.). В допълнение, трябва да се има предвид, че над 90% от водопроводните инсталации на всички сгради у нас са изпълнени от стоманени поцинковани тръби, също директно подложени на корозия.

Към настоящия момент, в България въпросът със защитата на водоснабдителните системи от корозия не е решен, поради липсата на достатъчно задълбочени научни изследвания и практически опит. Изследвания за стабилизационна обработка на софийската вода са правени през 80-те години на миналия век, но са били безуспешни. Световният опит в борбата с агресивността на водата дава резултати, но при конкретни физикохимични характеристики на обработваните води. Поради голямото разнообразие в химичния състав на водите в отделните страни и региони, универсален метод за справяне с агресивността не може да бъде приложен. За всеки тип вода е необходимо да се търси индивидуален подход.

Проучването и оценката на агресивно въздействие на водата спрямо уязвими елементи на водопреносните системи е първата, много важна стъпка за намиране на ефективен технико-икономически метод за нейната стабилизационна обработка. Целта на настоящата разработка е оценка на агресивността на питейната вода в Софийската водоснабдителна система по отношение на стоманените и чугунените водопроводи, от които тя е изградена. За определянето на агресивността на водата ще бъдат използвани гравиметричен метод (тегловни изпитвания), индиректна оценка чрез индекси на агресивност и микроскопски снимки на корозирали метални образци.

1. Експериментална част

1.1. Данни за Софийската водоснабдителна система

Водата в Софийската водоснабдителна система е мека, с доказано агресивно въздействие върху водопреносните съоръжения. Основното захранване на системата се осигурява от яз. „Искър” и яз. „Бели Искър”, изградени на р. Искър. Поради разликата в географското разположение на водоемите спрямо гр. София, яз. ”Искър” на 40 km, а яз. ”Бели Искър” на 80 km от града, се наблюдават и различия във физикохимичните показатели на водата. Водата от яз. ”Искър” преминава през две пречиствателни станции за питейни води (ПСПВ) – ПСПВ ”Панчарево” и ПСПВ „Бистрица”. ПСПВ „Панчарево” е пусната в експлоатация през 1968 година с проектен капацитет 4,5 m³/s. ПСПВ „Бистрица” е най-голямата, модерна и надеждна станция за пречистване на питейна вода в България, пусната в експлоатация през 1999 година с капацитет 8,8 m³/s. Етапите на пречистване на водата от яз. ”Искър” включват: хлориране, коагулация, филтриране и дезинфекция с хлор. Водата от яз. „Бели Искър” преминава през ПСПВ

„Мала църква”, пусната в експлоатация през 2011 година с капацитет 2,0 m³/s. Станцията осигурява механично пречистване чрез макро и микро сита.

В табл. 1 и табл. 2 са представени данни за материала, от който са изградени водопроводите в Софийската водоснабдителна мрежа и средния период на тяхната експлоатация. От данните се вижда, че близо 70% от водопроводната мрежа е изградена от материал, податлив на корозия.

Таблица 1. Разпределение на Софийската водопроводната мрежа по материал (Източник: “Софийска вода” АД от 2012 г.)

Улични водопроводи		
Материал	Дължина (m)	Дял (%)
Бетон	92787	2,31%
Чугун	766016	19,06%
Стомана	985411	24,52%
Етернит	745836	18,56%
Каменин	2245	0,06%
Поцинкована стомана	185797	4,62%
ПЕВП	544705	13,56%
Полипропилен	30	0,00%
ПВЦ	702	0,02%
Стъклопласт	90	0,00%
Зидан	16327	0,41%
Няма данни	57037	1,42%
Аналитично изчислени	621254	15,46%
ОБЩО	4018237	100,00%

Таблица 2. Разпределение на Софийската водопроводната мрежа по материал и период на експлоатация

Период на експлоатация години	Разпределение по дължина, %				
	Стомана	Чугун	Бетон	Етернит	Поцинкована стомана
до 10	0,5	5,5	-	-	0,2
от 10 до 30	26	54	-	0,5	12
от 30 до 60	34	15,5	26	76	12
над 60	15	16	47	-	1
без информация	24,5	9	27	23,5	74,8

(Източник: “Софийска вода” АД от 2012 г.)



Фиг. 1. Снимка на корозирал стоманен водопровод Φ 425 mm, в експлоатация от 1986 г. (местоположение - ул. „Св. св. Кирил и Методий”, района на Сточна гара)

1.2. Моделни образци

За целите на изследването са използвани моделни образци от нелегирана стомана и сферографитен чугун с размери 75x9,5x1,5 mm.

1.3. Методи за анализ на водата

Анализът на физикохимичните показатели на водата е проведен по БДС стандарти. За измерване на водородния показател (pH), окислително-редукционния потенциал (ОРИ) и температурата на водата е използван рН метър – Hanna 209. Определянето на обща алкалност и общата твърдост е извършено чрез обемен (титраметричен) анализ. Общата алкалност е определена чрез титруване с 0,1N разтвор на HCl в присъствие на индикатор метилоранж, а твърдостта – чрез титруване с 0,05M разтвор на комплексон III (индикатори ериохромчерно Т и мурексид). Концентрацията на общо Fe, Cl⁻, SO₄²⁻, SiO₃²⁻, PO₄³⁻ е определена спектрофотометрично на спектрофотометър DR2800 на фирма Hach-Lange.

1.4. Методи за оценка на агресивността

1.4.1. Гравиметричен метод за оценка на степента на корозия на стоманени и чугунени моделни образци

Оценката за степента на корозия на стоманените и чугунените образци е направена чрез изчисление на масовия показател на корозия.

$$K = \frac{\Delta m}{S \cdot 10^6 \cdot t}, \text{ [g/m}^2\text{d]}, \quad (1)$$

където K е масов показател на корозия, $[g/m^2d]$;
 Δm – загуба на тегло на образеца, $[g]$;
 S – площ на образеца, $[mm^2]$;
 t – времепрестой на образеца в агресивната среда, в дни.

1.4.2. Индиректен метод за оценка на стабилността на водата

Физикохимичните показатели на водата, имащи отношение към нейната агресивност, са: температура, водороден показател (рН), обща алкалност (A_0), електропроводимост, окислително-редукционен потенциал (ОРП), обща твърдост, калиций, магнезий, хлориди, сулфати, силикати и фосфати. Въз основа на получените резултати се изчисляват индексите на стабилност, даващи индиректна оценка за агресивността на водата:

1.4.2.1. Индекс на Ланжелие (LSI)

Индексът на Ланжелие дава оценка за стабилността на водата по отношение на бетона [2, 3, 6, 8]. Индексът е равновесен модел, изведен от теоретичната концепция за насищане на водата с калциев карбонат. Същият може да бъде интерпретиран и като необходимото изменение на рН за достигане на равновесното състояние, описващо дисоциацията на въглеродната киселина:



Индексът на Ланжелие се изчислява по следната формула:

$$LSI = pH - pH_s, \quad (4)$$

където рН е водороден показател на водата;

pH_s – рН на равновесно насищане на водата с $CaCO_3$, т.е. пределната концентрация на $CaCO_3$ във водата, над която започва отделяне на твърда фаза.

$$pH_s = (9,3 + A + B) - (C + D); \quad (5)$$

$$A = \frac{\log_{10}[TDS] - 1}{10}; \quad (6)$$

$$B = -13,12 \cdot \log_{10} (^{\circ}C + 273) + 34,55; \quad (7)$$

$$C = \log_{10}[Ca^{2+}] - 0,4; \quad (8)$$

$$D = \log_{10}[A_0], \quad (9)$$

където TDS (total dissolved solids) е общо солесъдържание $[mg/L]$;

Ca^{2+} – съдържание на калциеви йони, изразено в $[mg/L CaCO_3]$;

A_0 – обща алкалност, изразена в $[mg/L CaCO_3]$;

$^{\circ}C$ – градус в Целзий.

$LSI > 0$ – възможност за отлагане на $CaCO_3$,

$LSI < 0$ – няма потенциал за отлагане на $CaCO_3$, водата е агресивна,

LSI = 0 – равновесие, водата не отлага и не разтваря CaCO_3 .

1.4.2.2. Индекс на Ризнар (RSI)

Индексът на Ризнар дава оценка за връзката между състоянието на насищане с калциевия карбонат и състоянието, при което започва накипообразуване във водата.

$$\text{RSI} = 2\text{pHs} - \text{pH}. \quad (10)$$

RSI < 6 – тенденция към накипообразуване;

RSI > 7 – формирането на калциевия карбонат няма защитно действие спрямо агресивната среда;

RSI > 8 – рискът от корозията на стоманата се повишава.

1.4.2.3. Индекс на Ларсон-Сколд (LI)

Индексът дава оценка за агресивното действие на хлоридните и сулфатните йони във водата. Този индекс не засяга разтворимостта на CaCO_3 , а по-скоро корозията на металите, породена от по-високата електропроводимост.

$$\text{LI} = \frac{[\text{Cl}^-] + [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}, \quad (11)$$

където $[\text{Cl}^-]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{HCO}_3^-]$ са концентрациите на съответните йони в $[\text{meq/L}]$;

LI < 0,8 – хлоридите и сулфатите не влияят на формирането на естествен защитен слой;

0,8 < LI < 1,2 – хлоридите и сулфатите биха могли да повлияят на формирането на естествен защитен слой. Очаква се повишаване степента на корозия;

LI > 1,2 – тенденция към повишаване на риска от поява на локална (питинг) корозия.

1.4.2.4. Индекс на агресивност (AI)

Индексът определя агресивността на водата по отношение на азбесто-циментовите водопроводи. В него не се включва влиянието на температурата и съдържанието на разтворени вещества.

$$\text{AI} = \text{pH} + \log_{10}(A_o \cdot \text{H}), \quad (16)$$

където A_o е обща алкалност, изразена в $[\text{mg/L CaCO}_3]$;

H – калциева твърдост, изразена в $[\text{mg/L CaCO}_3]$.

AI > 12 – водата не е корозионно действаща,

10 < AI < 12 – водата е с умерено корозионно действие,

AI < 10 – водата е силно корозионно действаща.

1.4.2.5. Индекс на Покюриъс (PSI)

Индексът се базира е на буферния капацитет на водата и показва максималното количество накип, което може да се появи при вода в равновесие.

$$\text{PSI} = 2(\text{pHs}) - \text{pHeq}, \quad (17)$$

където pH_s е pH на равновесното насищане на водата с $CaCO_3$, т.е. пределната концентрация на $CaCO_3$ във водата, над която започва отделяне на твърда фаза. Определя се по формула (5).

$$pNeq = 1,465 \cdot \log_{10}(A_0) + 4,54, \quad (18)$$

където A_0 – обща алкалност [meq/L].

$PSI < 6$ – тенденция към накипообразуване;

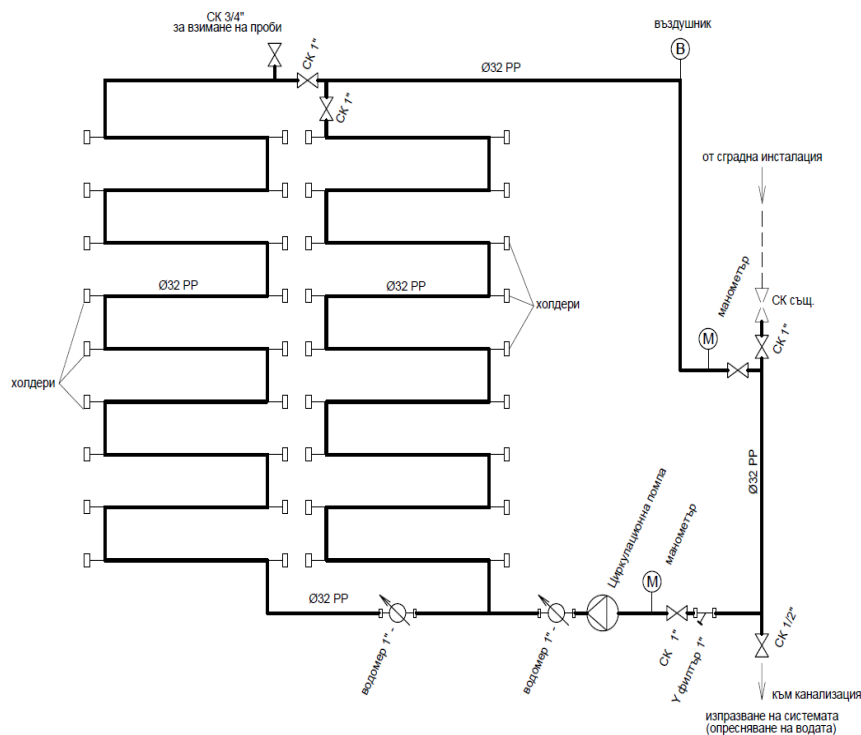
$PSI > 7$ – формираният слой от калциев карбонат няма защитно действие спрямо агресивната среда;

$PSI > 8$ – рискът от корозия на стоманата се повишава.

1.4.3. Микроскопско изследване

Целта на това изследване е определяне на повърхностния морфологичен състав на образуваният продукт на корозия и характеристики на образувания защитен слой. Те са направени с използване на сканиращ електронен микроскоп (SEM) и анализирани чрез метода на енергийнодисперсна рентгенова спектроскопия (EDX).

1.5. Инсталация за определяне на тегловните загуби на стоманени и чугунени образци



Фиг. 2. Схема на инсталация за определяне на тегловни загуби на стоманени и чугунени образци

За определяне на масовия показател на корозия на моделните образци е изградена опитна инсталация в лаборатория 106 на ХТФ при УАСГ, работеща в полупроизводствени условия. Общият ѝ капацитет е 36 позиции, разделени по равно в два кръга. Първият кръг се характеризира със скорост на протичане на водата $V = 0,90 \text{ m/s}$, а вторият кръг – $V = 0,1 \text{ m/s}$. Скоростта на потока се осигурява от циркуляционна помпа Groundfos, модел Magna 1. Физикохимичните показатели на водата в инсталацията се поддържат близки до тези на уличния водопровод чрез непрекъснато постъпване на малък дебит прясна вода от сградната инсталация.



Фиг. 3. Снимка на инсталация за определяне на тегловни загуби на стоманени и чугунени образци

Времерестоят на металните образци е 7, 25, 84, 126 и 198 дни.

След изваждане на образците, същите се обработват по стандартна методология, чрез химична обработка с концентрирана солна киселина, описана в БДС ISO 9226:1998 “Корозия на метали и сплави. Корозионна агресивност на атмосферните условия. Определяне скоростта на корозия на стандартни образци за оценка на корозионната агресивност”, след което се претеглят на аналитична везна с точност до $\pm 0,1 \text{ mg}$.

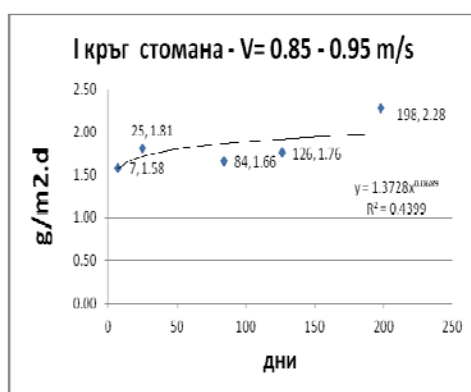


Фиг. 4. Снимка на инсталация за определяне на тегловни загуби на стоманени и чугунени образци

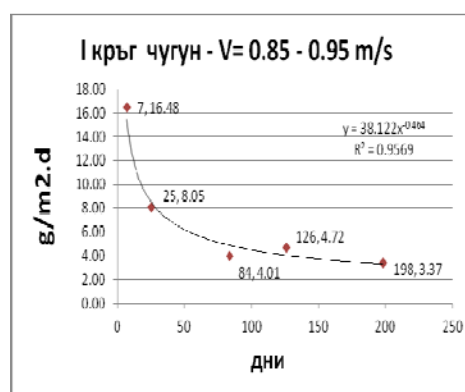
2. Резултати и дискусия

Гравиметричен метод

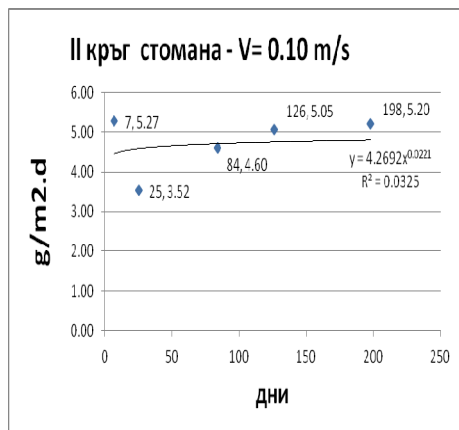
На фигури 5 – 8 е представено изменението на масовия показател на корозия на образците от стомана и сферографитен чугун, при различна скорост на протичане на водата и различен времепрестой.



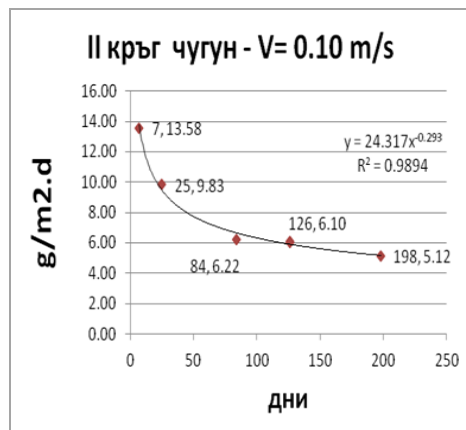
Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8

Резултатите от проведените тегловни изпитвания показват силно корозионно въздействие на водата върху моделните образци. Масовият показател на корозията на стоманата варира в границите 1,58 – 5,27 g/(m².d), а този на чугуна от 16,48 до 3,37 g/(m².d). Степента на корозията при чугуна е по-голяма от тази на стоманата, като в дългосрочен план се наблюдава тенденция към изравняване на корозията при двата вида образци. При чугуна се забелязва ясна тенденция на изменение на степента на корозията (намаление), но при стоманата липсва такава. Това би могло да се дължи на затрудненото протичане на електрохимичната реакция при стоманата, вследствие на допълнителни легиращи елементи, включени в състава ѝ.

На фигури 9 – 12 е представен снимков материал с общото състояние на металните образци непосредствено след изваждането им от инсталацията.



Фиг. 9. Стомана
V = 0,9 m/s, T = 84 дни



Фиг. 10. Стомана
V = 0,1 m/s, T = 84 дни



Фиг. 11. Сферографитен чугун
 $V = 0,9 \text{ m/s}$, $T = 84 \text{ дни}$



Фиг. 12. Сферографитен чугун
 $V = 0,1 \text{ m/s}$, $T = 84 \text{ дни}$

Общият вид на отложените върху повърхността корозионни продукти е сходен и за двата типа образци. Това означава, че процесът на корозия върху изпитваните материали протича основно върху повърхността. По-малката скорост на движение на водата води до натрупване на по-голямо количество желязосъдържащи продукти и при двата вида образци.

Физикохимични показатели на водата и индекси на стабилност

Чрез периодично вземане и анализиране на проби от различни пунктове на водоснабдителната мрежа в гр. София са установени усреднените физикохимични показатели за едногодишен период и са изчислени индекси на агресивност на водата. Резултатите са представени в табл. 3 и табл. 4:

Таблица 3. Физикохимични показатели

Показател	Мерна единица	Водозточник			
		яз. "Искър"			яз. "Бели Искър"
		инсталация	сградна водопроводна мрежа на УАСГ	сградна водопроводна мрежа на БАН	кв. "Симеоново"
1	2	3	4	5	6
t	°C	15	12	14	10
pH	-	7,69	7,47	7,55	7,08
Електропроводимост	$\mu\text{S}/\text{cm}^2$	79	80	102	23
ОРП	mV	-42,8	-32,0	-21,8	-18,4
Обща алкалност	meq/L	0,63	0,63	0,82	0,27
Обща твърдост	meq/L	1,04	1,08	1,48	0,32
Ca ²⁺	mg/L	14,7	14,6	23,3	5,8
Mg ²⁺	mg/L	3,7	4,2	3,8	0,3
Fe - общо	mg/L	0,15	0,11	0,08	0,05
Cl ⁻	mg/L	2,7	2,3	3,4	0,6
SO ₄ ²⁻	mg/L	7,2	7,5	8	0
SiO ₃ ²⁻	mg/L	4,5	4,7	3,4	7
PO ₄ ³⁻	mg/L	0,1	0,1	0,1	0,2

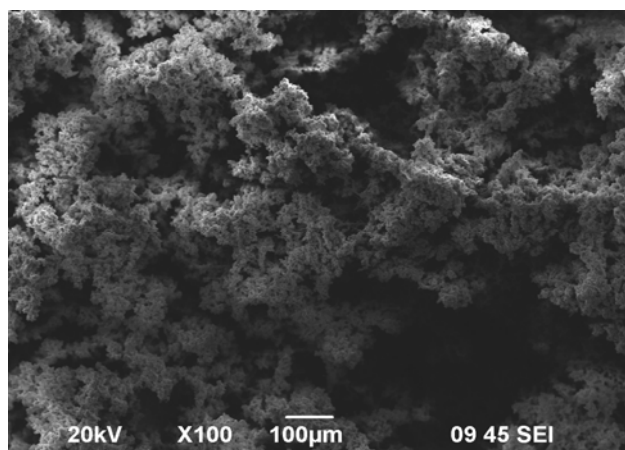
Таблица 4. Индекси на агресивност

Показател/ Индекс на агресивност	Мерна единица	Водозточник			
		яз. "Искър"			яз. "Бели Искър"
		инсталация	сградна водопроводна мрежа на УАСГ	сградна водопроводна мрежа на БАН	кв. "Симеоново"
1	2	3	4	5	6
LSI	-	-1,3	-1,6	-1,2	-2,7
RSI	-	10,3	10,6	9,9	12,5
LI	-	0,4	0,4	0,3	0,1
AI	-	10,7	10,5	10,9	9,4
PSI	-	13,7	13,9	13,0	15,9

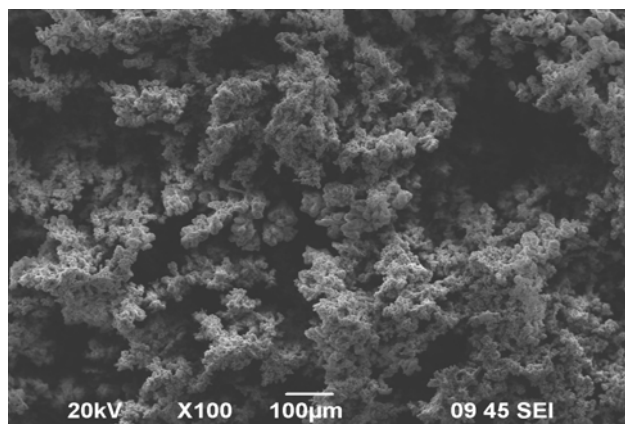
Съгласно стойностите на показателите (табл. 3) водите се характеризират като меки, с ниска алкалност. Електропроводимостта на водата от яз. "Искър" е няколко пъти по-висока от тази на яз. "Бели Искър", т.е. последната би имала по-слабо изразено корозионно действие спрямо желязосъдържащите елементи от водоснабдителните съоръжения. От получените резултати за индексите на агресивност може да се направи изводът, че изследваните типове води са карбонатно агресивни, т.е. с корозионно действие спрямо бетонни и етернитови съоръжения и водопроводи. Предвид по-отрицателния индекс на Ланжелие, водата от яз. „Бели Искър“ следва да има по-голяма степен на карбонатна агресивност спрямо останалите типове води.

Микроскопски снимки

На фигури 9 и 10 са показани микроскопски снимки на повърхността, респективно на чугунен и стоманен образец, били в контакт с водата в продължение на 84 дни.



Фиг. 9. Корозирал чугунен образец



Фиг. 10. Корозирал стоманен образец

От образувания повърхностен слой върху моделните образци може да се съди за степента на обща и локална корозия. С помощта на спектрален анализ на повърхността и за двата образца метал е установено високо съдържание на желязо и кислород, респективно – 65% и 26%. Образуваните продукти на корозия са силно порьозни, с ниска адхезия. Преобладават оксидните и хидроксидните съединения на желязото. В повърхностния слой не е открит калций, необходим за образуването на защитно покритие от калциев карбонат.

3. Заключение

Питейната вода на гр. София има агресивно въздействие върху водоснабдителните съоръжения, които я транспортират. Ниската алкалност и ниското съдържание на калций в нея я определят като карбонатно агресивна, което я прави корозионна спрямо желязосъдържащи, бетонни, стоманобетонни и етернитови мрежи и съоръжения. Високите стойности на масовия показател на корозия, видът на образуваните продукти на корозия, както и липсата на образувани защитни покрития върху повърхността на изследваните моделни образци, определят водата като силно корозионно действаща спрямо стоманата и чугуна. Това би могло да доведе както до завишено съдържание на желязо във водопроводната мрежа (червена вода), така и до съкращаване на нейния експлоатационен живот.

Предвид гореизложеното е необходимо да бъдат взети мерки за стабилизационна обработка на питейната вода с цел намаляване на агресивността ѝ, което би имало значим икономически, технически и здравен ефект.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Райчев, Р.* Корозия и защита на материалите. Издателство Нови знания, София, 2006.
2. *Добревски, И.* Технология на водата Част 1. Техника, София, 1982.
3. *Калинков, П.* Пречистване на природни води. Техника, 2013.

4. *ASM*. Corrosion: Fundamentals, testing and protection. Handbook, Vol. 13A, ASM International, 2003.
5. *Singley, J. E., Beaudet, B.* Corrosion manual for internal corrosion of water distribution systems. EPA, 1984.
6. *AWWA*. Internal corrosion control in water distribution systems. M58, First Edition, AWWA, 2011.
7. *Werner, S., Morgan, J.* Aquatic Chemistry, Environmental science and technology, 1996.
8. *Kashyap, A.* Effects of water chemistry, temperature, gaseous cavitation & phosphate inhibitors on concrete corrosion. Thesis, 2008.
9. *DeBerry, D., Kidwell, J.* Corrosion in potable water systems, Final report. 1982.

Постъпила: април 2015 г.

ASSESSMENT OF NATURAL SOFT DRINKING WATER AGGRESIVENESS

P. Kalinkov¹, S. Dimitrova², R. Petkov³

Keywords: *drinking water aggressiveness, corrosiveness, stabilization*

Research area: *technology for potable water treatment*

ABSTRACT

The soft drinking water like the one in the city of Sofia is aggressive (corrosive) towards water distribution systems. The assessment of water corrosiveness includes 198-day weight loss test of steel and ductile iron specimens. Based on physicochemical parameters five water stability indices are calculated. By using scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive X-ray spectrometry the morphologic structure of the surface corrosion products of the investigated specimens is determined.

¹ Petar Kalinkov, Prof. Dr. Eng., Dept. "Water Supply, Sewerage, Water and Wastewater Treatment", UACEG, 1 H. Smirnenski Blvd., Sofia 1046, e-mail: kalinkov_fhe@uacg.bg

² Sonia Dimitrova, Assoc. Prof. Dr. Eng., Dept. "Water Supply, Sewerage, Water and Wastewater Treatment", UACEG, 1 H. Smirnenski Blvd., Sofia 1046, e-mail: son_fhe@uacg.bg

³ R. Petkov, PhD student Eng., Dept. "Water Supply, Sewerage, Water and Wastewater Treatment", UACEG, 1 H. Smirnenski Blvd., Sofia 1046