



Приета: 18.03.2016 г.  
Преработена: 11.04.2016 г.  
Одобрена: 22.04.2016 г.

## ОЦЕНКА НА ЕФЕКТИВНОСТТА НА РАЗЛИЧНИ МЕТОДИ ЗА СТАБИЛИЗАЦИОННА ОБРАБОТКА НА МЕКАТА ПИТЕЙНА ВОДА В ГР. СОФИЯ

П. Калинков<sup>1</sup>, С. Димитрова<sup>2</sup>, Р. Петков<sup>3</sup>

*Ключови думи:* агресивност на питейната вода; корозионност; стабилизационна обработка; реминерализация; неутрализиция; инхибитори на корозия

### РЕЗЮМЕ

В работата са представени резултати от експериментално проучване на ефективността на различни методи за стабилизационна обработка на питейната вода в гр. София. Проведени са лабораторни корозионни изпитвания на стоманени и чугунени моделни образци с прилагане на различни методи за обработка на водата: неутрализиция, реминерализация и добавяне на инхибитори на фосфатна и силикатна основа. Установено е, че ефективен метод, намаляващ до 48% скоростта на корозия, е реминерализация с вар и въглероден диоксид. Всички останали методи са неефективни и увеличават скоростта на корозията и при двата материала.

### 1. Въведение

Меките повърхностни води, използвани за питейно-битови нужди, имат агресивно въздействие върху желязо- и цимент-съдържащите материали, изразяващо се в корозия на стоманени и чугунени водопроводи; корозия на армировката; корозия на стоманобе-

---

<sup>1</sup> Петър Калинков, проф. д-р инж., кат. „Водоснабдяване, канализация и пречистване на води“, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: kalinkov\_fhe@uacg.bg

<sup>2</sup> Соня Димитрова, доц. д-р инж.-хим., кат. „Водоснабдяване, канализация и пречистване на води“, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: son\_fhe@uacg.bg

<sup>3</sup> Румен Петков, инж. докторант, кат. „Водоснабдяване, канализация и пречистване на води“, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: rumyan\_petkov@abv.bg

тонови съоръжения, бетонови и етернитови водопроводи; разрушаване на циментовите покрития, предвидени за корозионна защита при новите чугунени тръби [1, 2, 3, 4]. Директните последствия са намаляване на експлоатационния живот, структурната цялост и хидравличната проводимост на тръбите и съоръженията; влошаване на органолептичните показатели на водата – мирис, привкус и мътност; риск за здравето на хората, вследствие повишени концентрации на желязо, цинк, олово, мед, алуминий, азбест и др.

За разлика от твърдите води, меките води не са способни да образуват естествени защитни слоеве от малко разтворими съединения на граничната повърхност вода/метал, които евентуално биха могли да забавят и дори да предотвратяват по-нататъшното корозионно разрушаване на твърдата повърхност. В практиката, за контрол на корозията, се предвижда изкуствено създаване на такива защитни слоеве чрез механично нанасяне на подходящ некорозиращ материал върху вътрешната повърхност на съоръженията (каменовъглен катранен емайл, циментов разтвор, пластмасови покрития и др.) или чрез обработка на корозионната среда [5, 6].

Световният опит в борбата с агресивността на водата показва, че резултатите от прилагане на различни методи като неутрализация [7, 8, 9, 10], реминерализация [3, 4, 10] и добавяне на инхибитори [11, 12, 13, 14], зависят от конкретните 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.

В България, въпросът с корозията на водоснабдителните системи не е решен, поради липса на изследвания в научен и практически аспект [15, 16, 17, 18, 19].

Целта на настоящото изследване е избор на технически ефективен метод за намаляване на корозионността/агресивността на питейната вода в гр. София. Той ще бъде направен на базата на сравнително изследване на корозията на стоманени и чугунени образци с прилагане на известни в световната практика методи за стабилизационна обработка на водата.

## **2. Характеристики на водата, ползвана за водоснабдяване в София**

Основни водоизточници на Софийската водоснабдителна система са яз. „Искър” и яз. „Бели Искър” [8].

Средногодишната стойност на общата твърдост и алкалност на водата от яз. „Искър” е:  $T_0 = 0,87 \text{ meq/L}$  и  $A_0 = 0,82 \text{ meq/L}$ . Значително по-ниски са съответните стойности на яз. „Бели Искър” –  $T_0 = 0,20 \text{ meq/L}$  и  $A_0 = 0,20 \text{ meq/L}$ . Водите и на двата водоизточника имат отрицателна стойност на индекса на Ланжелие, съответно:  $-1,36$  за яз. „Искър” и  $-2,94$  за яз. „Бели Искър” [1, 2]. Отрицателните стойности на индекса са индикация за склонността на водата да разтваря  $\text{CaCO}_3$ , чието формиране и поддържане върху повърхността на тръбите и съоръженията може да намали и контролира корозионността на водата.

## **3. Експериментална част**

Лабораторните корозионни изпитвания са проведени със стоманени и чугунени моделни образци и вода от яз. „Искър”. Опитите са извършени съгласно стандартна методология *ASTM Standard G31 „Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion*

*Testing of Metals*“. Предварителната обработка на образците включва: заглаждане на повърхността им с шкурка на хартиена основа – P120, обезмасляване и ецване с 18% разтвор на HCl. Моделните образци се претеглят в началото и в края на експеримента, след почистването им от корозионните продукти, съгласно БДС ISO 8407 „Корозия на метали и сплави; отстраняване на корозионните продукти от образците за изпитване, подложени на корозия“.

За обработка на водата са използвани три метода: неутрализационен, реминерализационен и добавяне на инхибитори на основа силикати и фосфати.

#### 4. Моделни образци

Използвани са образци от стомана и сферографитен чугун с размери 25×10×1,5 mm (фиг. 1). Техният химичен състав е даден в табл. 1.

**Таблица 1. Химичен състав на използваните моделни образци**

Образец	Максимално съдържание на елемент, %							
	C	Mn	Mg	Si	P	S	N	Cu
Стомана	0,17	1,40	–	–	0,035	0,035	0,012	0,40
Сферографитен чугун	3,4 – 3,7	0,2 – 0,5	0,03 – 0,05	2,0 – 2,4	0,08	0,015	–	–



**Фиг. 1. Моделни образци от стомана (ляво) и сферографитен чугун (дясно)**

#### 5. Експериментална процедура

Опитите са проведени в ерленмайерови колби. Във всяка колба се наливат по 500 ml изследвана вода и се поставят 4 моделни образца – 2 броя стомана и 2 броя сферографитен чугун. Колбите се затварят със запушалка за предотвратяване на евентуално замърсяване на водата от въздуха. Съдържанието на кислород в разтворите е поддържано чрез вентилационна тръба и противовакуумен отвор. С цел опресняване, водата е сменяна през 3 дни. Опитите са извършени при стайна температура и непрекъснато разклащане. Всяка серия опити е с продължителност 10 дни.



**Фиг. 2. Инсталация за корозионни изпитвания**

Скоростта на корозията на моделните образци е представена чрез дълбочинния показател на корозия –  $\Pi$ , изчислен по следната формула:

$$\Pi = \frac{\Delta m \cdot 8,76 \cdot 10^4}{\rho \frac{S}{100} T},$$

където  $\Pi$  е дълбочинен показател на корозия, [mm/y];  $\Delta m$  – загуба на тегло на образеца, [g];  $\rho$  – обемна плътност на материала, [kg/m<sup>3</sup>];  $S$  – активна площ на образеца, [mm<sup>2</sup>];  $T$  – времетраене на изследването, [h].

Ефектът на инхибиране на корозията е определен по формулата

$$W = \frac{\Pi_0 - \Pi}{\Pi} 100,$$

където  $W$  е инхибиращ ефект на корозия, [%];  $\Pi_0$  – дълбочинен показател на корозия на образец в необработена среда, [mm/y];  $\Pi$  – дълбочинен показател на корозия на образец в обработена среда [mm/y].

## 6. Резултати и дискусия

### 6.1. Неутрализационен метод

Същността на метода се свежда до обработка на водата с алкалнодействащи вещества. Използвани са следните реагенти: CaCO<sub>3</sub> – мрамор и варовик; наситен разтвор на Ca(OH)<sub>2</sub>, със съдържание на калций  $\approx 0,82$  mg Ca<sup>2+</sup>/ml; 0,1N разтвор на Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 0,02N разтвор на NaOH.

Дозата на реагентите е определена на база предварително приети стойности на рН  $\approx 8,6$ ; 9,0 и 9,3. Избраните стойности отговарят на изчислената и експериментална стойност на рН на насищане на водата с калциев карбонат. Това е стойността на рН, при

която във водата би следвало да се образува малкоразтворим  $\text{CaCO}_3$ . За уточняване на условията за формиране на калциев карбонат е проведен опит и при  $\text{pH} = 9,3$ .

**Таблица 2. Инхибиращ ефект на корозия при стабилизационна обработка на водата чрез неутрализация с  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$**

<i>Реагент</i>	<i>Конц.</i> ml/L	<i>pH на водата</i> –	<i>П стомана</i> mm/y	<i>П чугун</i> mm/y	<i>W стомана</i> %	<i>W чугун</i> %
Необработена вода	0,00	7,52	0,34	0,44	0,00	0,00
$\text{CaCO}_3$ (мрамор)	до насищане	8,77	0,36	0,47	-4,19	-7,98
$\text{CaCO}_3$ (варовик)	до насищане	8,88	0,39	0,52	-12,90	-18,73
$\text{Ca(OH)}_2$ наситен разтвор	1,80	8,68	0,38	0,49	-9,75	-12,69
	2,60	9,00	0,41	0,56	-18,46	-26,75
	3,35	9,36	0,40	0,57	-17,38	-28,90
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 0,01N p-p	0,75	8,66	0,39	0,51	-14,21	-15,81
	1,10	9,03	0,37	0,53	-9,14	-20,42
	1,60	9,30	0,44	0,66	-28,15	-49,26

**Таблица 3. Инхибиращ ефект на корозия при стабилизационна обработка на водата чрез неутрализация с  $\text{NaOH}$**

<i>Реагент</i>	<i>Конц.</i> ml/L	<i>pH на водата</i> –	<i>П стомана</i> mm/y	<i>П чугун</i> mm/y	<i>W стомана</i> %	<i>W чугун</i> %
Необработена вода	0,00	7,56	0,36	0,47	0,00	0,00
$\text{NaOH}$ 0,02N p-p	2,00	8,64	0,38	0,53	-5,91	-12,07
	2,70	8,97	0,37	0,55	-2,03	-16,73
	4,20	9,24	0,38	0,56	-5,19	-18,78

Получените резултати, представени в табл. 2 и 3 показват, че неутрализационният метод с използване на  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaOH}$  е неефективен и не намалява скоростта на корозия при стомана и чугун. Наблюдаваното увеличаване на скоростта на корозията с повишаване на  $\text{pH}$ , респ. дозата на реагентите, най-вероятно се дължи на влиянието на  $\text{OH}^-$  йони, които участват във формирането на непълтни, без защитни свойства повърхностни хидроксиди и оксиди на желязото. Предполага се, че алкалността и твърдостта на водата са недостатъчни за формиране на защитни железни и калциево-карбонатни съединения. Лимитиращ фактор за повишаване на тези показатели е буферният капацитет на водата и нормативните ограничения на активната реакция ( $\text{pH}$ ), която се допуска да бъде в граници от 6,5 до 9,5. Образованите продукти на корозия върху металните образци, при обработена и необработена вода, нямат характерни белези.

## 6.2. Добавяне на инхибитори на корозия

Инхибиторите на корозия, използвани в изследването, са  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (водно стъкло) и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Употребени са следните дози на водно стъкло: 1, 3 и 7 mg  $\text{SiO}_3^{2-}$  /L. Количеството добавен инхибитор се ограничава от рН на водата.

Дозата на ортофосфата е определена на база максимално допустимата нормативна концентрация на  $\text{PO}_4^{3-}$  йони в питейните води от 0,5 mg/L.

**Таблица 4. Инхибиращ ефект на корозия при стабилизационна обработка на водата с водно стъкло**

Реагент	Конц. $\text{SiO}_3^{2-}$ mg/L	рН на водата –	П стомана mm/y	П чугун mm/y	W стомана %	W чугун %
Необр. вода	5,2	7,56	0,36	0,47	0,00	0,00
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	6,2	8,11	0,41	0,49	-14,82	-5,27
	8,2	8,63	0,39	0,50	-8,30	-7,32
	12,2	9,30	0,35	0,56	2,52	-19,46

**Таблица 5. Инхибиращ ефект на корозия при стабилизационна обработка на водата с фосфатен инхибитор –  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$**

Реагент	Конц. $\text{PO}_4^{3-}$ mg/L	рН на водата –	П стомана mm/y	П чугун mm/y	W стомана %	W чугун %
Необр. вода	0,1	7,56	0,36	0,47	0,00	0,00
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	0,6	7,70	0,39	0,54	-7,24	-14,11

От представените резултати в табл. 4 и табл. 5 се вижда, че внасянето на силикати и фосфати във водата не намалява скоростта на корозия и при двата вида образци. Това може да се обясни с ниската им концентрация, която не е достатъчна за формиране на силикатни и фосфатни съединения по повърхността на образците. Увеличената скорост на корозия би могла да се дължи на влиянието на  $\text{OH}^-$  йони, които благоприятстват образуването на корозионни продукти без защитни функции. Образуваните продукти от корозията върху металните образци, при обработена и необработена вода, нямат характерни белези.

## 6.3. Реминерализационен метод

Обработката на водата чрез реминерализация повишава алкалността (твърдостта) и буферния ѝ капацитет (БК). Използваните за тази цел реагенти са:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , в комбинация с въглероден диоксид. Ролята на  $\text{CO}_2$  е да намали рН и да увеличи буферния капацитет на водата. Дозата на реагентите е определена на база избрани стойности на алкалността в обработената вода.

За оценка на влиянието на буферния капацитет, експериментът е проведен при различни стойности на рН.

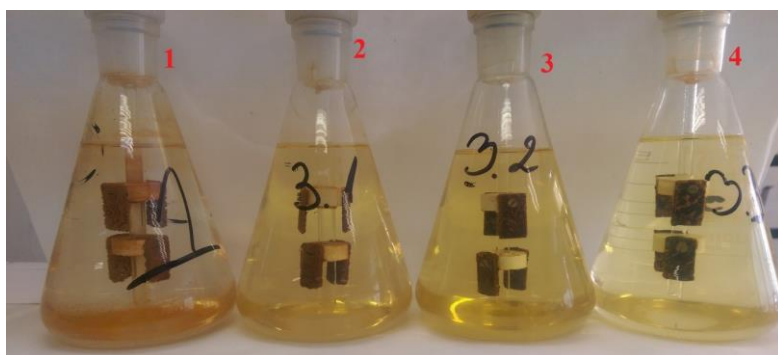
#### 6.4. Реминарализация с $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ и $\text{CO}_2$

Реминарализацията на водата с водно стъкло и въглероден диоксид е направена с цел повишаване на съдържанието на  $\text{SiO}_3^{2-}$  йони (силикатна алкалност) и определяне тяхното влияние върху скоростта на корозия при поддържане на активната реакция в нормативни стойности. Дозата на водното стъкло и въглеродния диоксид съответства на предварително избрани стойности на обща алкалност и рН в обработената вода, съответно:  $A_o \approx 1, 2$  и  $3 \text{ meq/L}$  и рН  $\approx 7$  и  $8$ .

**Таблица 6. Инхибиращ ефект на корозия при стабилизационна обработка на водата чрез реминарализация с  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{CO}_2$**

Реагент	Конц. $\text{SiO}_3^{2-}$ mg/L	рН	Обща алк. meq/L	БК mmol/L	П стомана mm/y	П чугун mm/y	W стомана %	W чугун %
Необр. вода	5,0	7,46	0,55	0,14	0,44	0,51	0,00	0,00
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	20,0	7,09	0,90	0,65	0,51	0,62	-15,17	-21,23
	55,0	7,1	2,02	1,24	0,68	0,76	-52,66	-48,25
	85,0	7,11	3,04	1,58	0,62	0,82	-38,85	-60,83
	20,0	8,05	1,00	0,16	0,68	0,74	-53,11	-44,96
	55,0	8,00	2,01	0,62	0,61	0,71	-36,95	-38,24
	85,0	8,00	3,04	0,78	0,61	0,77	-36,34	-50,25

От представените в табл. 6 данни се вижда, че с повишаване на съдържанието на  $\text{SiO}_3^{2-}$  и буферен капацитет на водата, скоростта на корозия и при двата материала нараства. Характерна черта на обработката е образуване на тъмен, с добра адхезия, корозионен продукт без защитни функции. Образуваният продукт вероятно е смес на Fe-Si оксидни и хидроксидни съединения, а потъмняването му се дължи на присъствието на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетит). На фиг. 3, 4 и 5 е представен снимков материал на корозиралите образци след приключване на експеримента.



**Фиг. 3. Лабораторни корозионни изпитвания при стабилизационна обработка чрез реминарализация с  $\text{CO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и рН  $\approx 7$ : 1.  $\text{SiO}_3^{2-} = 4,5 \text{ mg/L}$ ,  $A_o = 0,65 \text{ meq/L}$  – необработена вода; 2.  $\text{SiO}_3^{2-} = 19,5 \text{ mg/L}$ ,  $A_o = 1,0 \text{ meq/L}$ ; 3.  $\text{SiO}_3^{2-} = 54,5 \text{ mg/L}$ ,  $A_o = 2 \text{ meq/L}$ ; 4.  $\text{SiO}_3^{2-} = 84,5 \text{ mg/L}$ ,  $A_o = 3,0$**



Фиг. 4. Корозия на чугуnenи (горе) и стоманени (долу) моделни образци в обработена вода с  $\text{CO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  при  $\text{pH} \approx 7$ ;  $\text{SiO}_3^{2-} = 54,5 \text{ mg/L}$ ,  $A = 1,0 \text{ meq/L}$ . Образуване на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетит)



Фиг. 5. Корозия на чугуnenи (горе) и стоманени (долу) моделни образци в обработена вода с  $\text{CO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  при  $\text{pH} \approx 7$ ;  $\text{SiO}_3^{2-} = 84,5 \text{ mg/L}$ ,  $A = 3,0 \text{ meq/L}$ . Образуване на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетит)

## 6.5. Реминерализация с $\text{Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{CO}_2$

Реминерализацията на водата със сода и въглероден диоксид повишава алкалността и буферния капацитет на водата, респ. съдържанието на  $\text{SiO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$  йони. Дозите на двата реагента съответстват на предварително избрани стойности на обща алкалност и  $\text{pH}$  в обработената вода:  $A_0 \approx 1; 1,5; 2$  и  $3 \text{ meq/L}$  и  $\text{pH} \approx 7$ .

Таблица 7. Инхибиращ ефект на корозия при стабилизационна обработка на водата чрез реминерализация с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{CO}_2$

Реагент	$0,02N$	$\text{pH}$	Обща алк.	БК	П стом.	П чугун	W стом.	W чугун
	$\text{Na}_2\text{CO}_3$							
Необр. вода	0,00	7,46	0,50	0,14	0,33	0,44	0,00	0,00
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	5,90	7,91	1,00	0,49	0,36	0,56	-8,94	-26,44
	11,80	7,13	1,50	0,87	0,34	0,47	-3,57	-6,42
	17,80	7,11	2,00	1,23	0,36	0,55	-9,55	-14,71
	30,00	7,10	3,00	1,60	0,35	0,61	-7,27	-38,43

Представените в табл. 7 данни показват, че с повишаването на карбонатната алкалност и буферния капацитет на водата, скоростта на корозия и при двата материала нараства. Съдейки по цвета и плътността на формирания корозионен продукт, може да се предположи, че върху повърхността на образците е формиран  $\text{FeCO}_3$  (сидерит). Сидеритът е съединение на желязото с добра плътност и добри адхезионни свойства,



който би могъл да създаде йоннонепропусклива бариера между контактната повърхност на образците с водата. Резултатите от проведения експеримент показват, че образуваният сидерит няма защитни функции и не намалява скоростта на корозия при стоманата и чугуна. На фиг. 6 и 7 е представен снимков материал на корозиралите образци след приключване на експеримента.



**Фиг. 6.** Корозия на чугунени (горе) и стоманени (долу) моделни образци в обработена вода с  $\text{CO}_2$  и  $\text{NaCO}_3$  при  $\text{pH} \approx 7$ ;  $\text{Ca}^{2+} = 9 \text{ mg/L}$ ,  $A = 1,5 \text{ meq/L}$



**Фиг. 7.** Корозия на чугунени (горе) и стоманени (долу) моделни образци в обработена вода с  $\text{CO}_2$  и  $\text{NaCO}_3$  при  $\text{pH} \approx 7$ ;  $\text{Ca}^{2+} = 9 \text{ mg/L}$ ,  $A = 3,0 \text{ meq/L}$

### 6.6. Реминерализация с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{CO}_2$

Реминерализацията с вар и въглероден диоксид е направена с цел увеличаване на алкалността, твърдостта и буферния капацитет на водата и определяне на тяхното влияние върху скоростта на корозия, при поддържане на активната реакция в нормативни стойности. Дозите на варта и въглеродния диоксид съответстват на предварително избрани стойности на обща алкалност и pH в обработената вода, съответно:  $A_0 \approx 1; 1,5; 2$  и  $3 \text{ meq/L}$  и  $\text{pH} \approx 7; 8$  и  $9$ .

**Таблица 8.** Инхибиращ ефект на корозия при стабилизационна обработка на водата чрез реминерализация с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CO}_2$

Реагент	Конц.	pH	Обща алк.	БК	П стом.	П чугун	W стом.	W чугун
	$\text{Ca}^{2+}$ mg/L							
Необр. вода	8	7,25	0,5	0,12	0,33	0,44	0,00	0,00
	18	7,06	1,0	0,51	0,34	0,51	-3,8	-15,08
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	25	7,05	1,5	0,84	0,29	0,47	11,07	-6,03
	38	7,08	2,0	1,25	0,25	0,43	23,74	3,29
	57	7,15	3,0	1,58	0,17	0,34	47,51	24,3

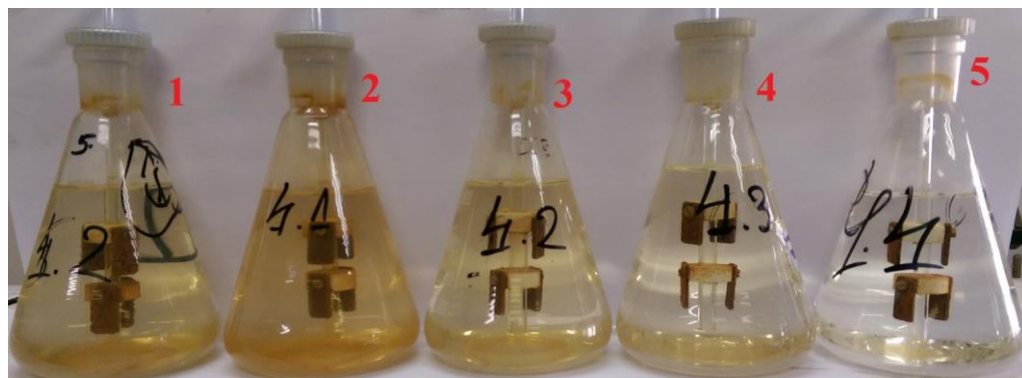
**Таблица 9. Инхибиращ ефект на корозия при стабилизационна обработка на водата чрез реминерализация с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CO}_2$**

Реагент	Конц. $\text{Ca}^{2+}$ mg/L	pH	Обща алк. meq/L	БК mmol/L	П стом. mm/y	П чугун mm/y	W стом. %	W чугун %
Необр. вода	8	7,23	0,45	0,12	0,54	0,60	0,00	0,00
	18	8,00	1,00	0,23	0,73	0,55	-35,09	8,23
	26	7,97	1,50	0,40	0,54	0,64	0,19	-5,44
	38	8,06	1,90	0,50	0,53	0,59	1,80	1,57
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	22	7,93	3,03	0,70	0,37	0,44	32,11	26,86
	18	9,04	1,00	0,14	0,63	0,68	-15,44	-12,16
	25	9,06	1,56	0,15	0,60	0,65	-11,04	-11,00
	38	8,98	1,98	0,21	0,55	0,56	-0,31	6,72
	57	9,12	2,98	0,43	0,47	0,49	14,14	18,39

От представените в табл. 8 и 9, и на фиг. 8, 9 и 10 данни, ясно се вижда, че реминерализацията с повишаване на твърдостта, алкалността и буферния капацитет на водата е ефективен метод за намаляване на скоростта на корозия при стомана и чугун. Това най-вероятно се дължи на формираните калциеви и железни карбонатни съединения, които затрудняват протичането на корозионните процеси. В някои от случаите се наблюдава пасивация на повърхността на образците, което е признак за добрата йонна и електро-непропускливост на образувания защитен слой.

След анализиране на данните от реминерализационната обработка с вар и въглероден диоксид са установени следните зависимости:

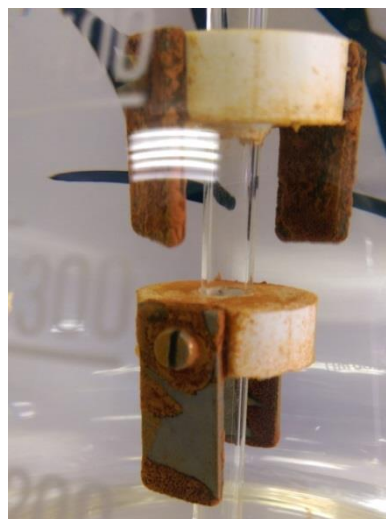
- 1) Скоростта на корозия намалява с увеличаване на съдържанието на  $\text{Ca}^{2+}$ ;
- 2) При едно и също съдържание на  $\text{Ca}^{2+}$ , скоростта на корозия намалява с увеличаване на буферния капацитет, респективно, хидрогенкарбонатната алкалност на водата ( $\text{HCO}_3^-$  йони).



**Фиг. 8. Лабораторни корозионни изпитвания при стабилизационна обработка чрез реминерализация с  $\text{CO}_2$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{pH} \approx 7$ : 1.  $\text{Ca}^{2+} = 9 \text{ mg/L}$ ,  $A_o = 0,65 \text{ meq/L}$  – необработена вода; 2.  $\text{Ca}^{2+} = 18 \text{ mg/L}$ ,  $A_o = 1,0 \text{ meq/L}$ ; 3.  $\text{Ca}^{2+} = 26 \text{ mg/L}$ ,  $A_o = 1,5 \text{ meq/L}$ ; 4.  $\text{Ca}^{2+} = 38 \text{ mg/L}$ ,  $A_o = 2,0 \text{ meq/L}$ ; 5.  $\text{Ca}^{2+} = 59 \text{ mg/L}$ ,  $A = 3,0 \text{ meq/L}$**



**Фиг. 9. Корозия на чугуnenи (горе) и стоманени (долу) моделни образци в необработена вода pH ~ 7,4;  $Ca^{2+} = 9 \text{ mg/L}$ ,  $A = 0,65 \text{ meq/L}$**



**Фиг. 10. Корозия на чугуnenи (горе) и стоманени (долу) моделни образци в обработена вода с  $CO_2$  и  $Ca(OH)_2$  при pH ~ 7;  $Ca^{2+} = 59 \text{ mg/L}$ ,  $A = 3,0 \text{ meq/L}$**

## 7. Заключение

На база на проведените лабораторни корозионни изпитвания може да се направят следните изводи и заключения:

1) Ефективен метод за стабилизационна обработка на водата е реминерализацията с  $CO_2$  (газ) и  $Ca(OH)_2$ . При използване на този метод, върху повърхността на образците се образува плътен светъл корозионен продукт, съдържащ  $CaCO_3$  и  $FeCO_3$ . Ефектът на инхибиране на корозията и при двата изпитвани материала (стомана и чугун) се засилва с увеличаване на концентрацията на  $Ca(HCO_3)_2$  – хидрогенкарбонатната алкалност и калциевата твърдост. При концентрация на  $Ca^{2+}$ , по-висока от 29 mg/L и при всички изследвани стойности на pH се наблюдава положителен инхибиращ ефект на корозията. При една и съща концентрация на  $Ca^{2+}$ , ефективността на стабилизационната обработка зависи от внесения въглероден диоксид, т.е. pH и съдържание на  $HCO_3^{2-}$  йони. Във всички обработени води, контактували с металните образци, е установено значително понижаване на първоначалната твърдост и алкалност. Това се обяснява с протеклата върху повърхността на образеца йоннообменна реакция с образуване на малко разтворим  $CaCO_3$  и  $FeCO_3$ .

2) Стабилизационната обработка на водата чрез реминерализация с  $CO_2$  (газ) и  $Na_2SiO_3$  увеличава скоростта на корозия при стоманата и чугуна. Характерна черта на тази обработка е потъмняването на повърхността на образците. Видимо е установена добрата плътност и адхезия на образувания корозионен продукт. По предварителна преценка се е формирал магнетит –  $Fe_3O_4$ . Установено е че, плътността (потъмняването) на образувания продукт, както и скоростта на корозията, се увеличават с повишаване на

концентрацията на  $\text{SiO}_3^{2-}$ . Първоначалната алкалност на обработените води не намалява съществено.

3) Стабилизационната обработка чрез неутрализация ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaOH}$ ); реминерализация ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$ ) и добавяне на инхибитори на силикатна и фосфатна основа увеличава скоростта на корозията и при двата материала. Образованите корозионни продукти нямат характерни белези.

Ефективен метод за намаляване на скоростта на корозия на стоманените и чугунените моделни образци е обработката на водата с  $\text{CO}_2$  (газ) и  $\text{Ca(OH)}_2$ . Достигнатият инхибиращ ефект на корозия е 47,5% при стоманата и 24,3% при сферографитния чугун. Ефективността на обработка нараства с увеличаване на хидрогенкарбонатната алкалност и твърдост на водата.

Образуването на плътен магнетит по повърхността на моделните образци, след реминерализацията на водата с  $\text{CO}_2$  (газ) и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , би могло да доведе до забавяне на корозионните процеси. За оценка за ефективността на този метод са необходими допълнителни изследвания.

## Благодарности

Настоящата научноизследователска разработка по договор БН-159/2014 „*Оценка на агресивността и мероприятия за стабилизиране на меките природни води, предназначени за питейно-битови нужди*“ е подкрепена финансово от Център за научни изследвания и проектиране при УАСГ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Калинков, П., Димитрова, С., Петков, Р.* Оценка на агресивността на меките природни води, предназначени за питейно-битови нужди. //Годишник на УАСГ, Том XL, VIII-B, 2015.

2. *Михайлов, Г.* Ефективност от понижението на агресивността на софийската вода по отношение на експлоатационните и капиталови разходи. Ефект от това действие върху дълготрайността на довеждащата и разпределителна водоснабдителна мрежа. Доклад Софийска вода АД, София, 2003.

3. *AWWARF&DVGW.* Internal corrosion of water distribution systems, Second edition. American water work association, Denver, CO, 1996.

4. *AWWA.* Internal corrosion control in water distribution systems (M58):AWWA Manual of practice, First edition, AWWA, Denver, 2011.

5. *Linda, A., Graham, A., John, D.* Corrosion control strategies for the Halifax regional distribution system. Can. J. Civ. Eng. p. 305 – 313, Vol. 28, 2001.

6. *Shams El Din, A. M.* Three strategies for combating the corrosion of steel pipes carrying desalinated potable water. Desalination, p. 166 – 173, Vol 238, 2009.

7. *Langelier, M. A. J.* AWWA, p. 500, Vol. 28, 1936.
8. *Leroy, P.* Corrosion control of feeders carrying potable water from desalination of sea water. Case of the Yanbu media water supply system. *Desalination*, p. 317 – 324, Vol. 44, 1983.
9. *Legrand, L., Leroy, P.* Influence of major and minor elements in water on the corrosivity on iron metals. Paper presented at the fifteenth congress of AIDE-IIWSA, London, 1990.
10. *Torres, P.* Corrosion control using hydroxide and bicarbonate alkalising agents in water drinking processes. *Drinking water engineering and science. Discussions.* p. 53 – 76, Vol. 8, 2015.
11. *Thompson, J., Scheetz, B.* Sodium Silicate corrosion inhibitors Issues of effectiveness and mechanism. Report 12. PQ Corporation, Water quality technology conference, Denver, CO, 1997.
12. *Iler, R. K.* The chemistry of silicia. New York. John Wiley and Sons, 1979.
13. *Lehrman, L., Shuldener, H. L.* The role of sodium silicate in inhibiting corrosion by film formation on water piping. *Jour. AWWA* p. 175, Vol. 43, 1951.
14. *Rompre, A., Allard, D., Niquette, P.* Implementing the best corrosion control for your needs. *Proc., AWWA water quality technol. Conf., AWWA, Denver, 1999.*
15. *МОСВ.* Национален доклад за състоянието на околната среда. ИАОС, 2015.
16. *ДАГ.* Общ устройствен план на Столична Община. Съкратен доклад, 2009 г., изд. sofia-agk.com, 17.02.2016, [http://sofia-agk.com/esoft/planove/OUP-2009\\_All\\_2009-08-10/OUP-2009\\_Text.pdf](http://sofia-agk.com/esoft/planove/OUP-2009_All_2009-08-10/OUP-2009_Text.pdf).
17. *МРР.* Стратегия за развитие и управление на водоснабдяването и канализацията в Република България. Том I: Основен текст, 2013г., изд. strategy.bg, 17.02.2016, [www.strategy.bg/FileHandler.ashx?fileId=4013](http://www.strategy.bg/FileHandler.ashx?fileId=4013).
18. *МРР.* Стратегия за развитие и управление на водоснабдяването и канализацията в Република България. Том II: Приложения, 2013 г. Изд. mrrb.government.bg, 17.02.2016, <http://www.mrrb.government.bg/docs/8987debd0dde5c4f2818d9a2d92e73e.pdf>.
19. *Столична Община.* Актуализирана стратегия за развитие на инженерната инфраструктура на територията на Столична Община 2014 – 2025 г. Част: Водоснабдяване, канализация, корекция на речни корита, 2016.

# EVALUATING THE EFFECTIVENESS OF DIFFERENT METHODS FOR STABILIZING TREATMENT OF SOFT DRINKING WATER IN THE CITY OF SOFIA

P. Kalinkov<sup>1</sup>, S. Dimitrova<sup>2</sup>, R. Petkov<sup>3</sup>

*Keywords:* drinking water aggressiveness, corrosiveness, stabilization, remineralization, neutralization, inhibitors of corrosion

## ABSTRACT

The paper presents the results of an experimental study on the effectiveness of different methods for stabilizing treatment of drinking water in the city of Sofia. The experiment was made by laboratory corrosion tests on steel and cast iron mold samples with application of the following methods for treatment: neutralization, remineralization and phosphate and silicate based inhibitors of corrosion. It has been found that an effective method, reducing to 48% the rate of corrosion, is remineralization with lime and carbon dioxide. All other methods are inefficient and increase the rate of corrosion in both materials.

---

<sup>1</sup> Petar Kalinkov, Prof. Dr. Eng., Dept. "Water Supply, Sewerage, Water and Wastewater Treatment", UACEG, 1 H. Smirnenski, Sofia 1046, e-mail: kalinkov\_fhe@uacg.bg

<sup>2</sup> Sonia Dimitrova, Assoc. Prof. Dr. Eng. Chem., Dept. "Water Supply, Sewerage, Water and Wastewater Treatment", UACEG, 1 H. Smirnenski, Sofia 1046, e-mail: son\_fhe@uacg.bg

<sup>3</sup> Rumyan Petkov, Eng. PhD student, Dept. "Water Supply, Sewerage, Water and Wastewater Treatment", UACEG, 1 H. Smirnenski, Sofia 1046, e-mail: rumyan\_petkov@abv. bg