СПИСАНИЕ НА БЪЛГАРСКОТО ГЕОЛОГИЧЕСКО ДРУЖЕСТВО,
год. 85, кн. 3, 2024, с. 237–240

REVIEW OF THE BULGARIAN GEOLOGICAL SOCIETY,
vol. 85, part 3, 2024, p. 237–240

Study of the influence of physico-chemical parameters on scaling and corrosion processes in the thermal water exploitation in Bulgaria

Mila Trayanova-Koleva

Geological Institute, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev Str., bl. 24, 1113 Sofia; E-mail: milatr@abv.bg

Изследване влиянието на физикохимичните параметри върху процесите на отлагане и корозия при експлоатация на термалните води в България

Мила Траянова-Колева

Abstract. The impact of the physico-chemical parameters affecting the probability of scaling and/or corrosion processes during exploitation of mineral and thermal waters in Bulgaria is evaluated. The data from about 400 chemical analyzes for more than 200 thermo-mineral deposits and water sources in Bulgaria is processed. The obtained results are presented graphically as a dependence of the LSI and RSI indices on pH and temperature. The results show that a large part of the waters, with the physicochemical indicators measured in this way, show different tendencies both towards scaling and corrosion processes.

Keywords: thermal water, corrosion, scaling, “Langelier Saturation Index”, “Ryznar Stability Index”.

Въведение

През последните години все повече нараства ролята на възобновяемите източници на енергия, каквато е и геотермалната енергия. Наред с редицата предимства при нейното използване, е необходимо да се има предвид и протичането на различни неблагоприятни процеси като корозия и отлагане на минерални фази в обсадните тръби, каптажните и експлоатационни съоръжения, които съществено затрудняват и оскъпяват използването на термоминералните води. Тези процеси са свързани с промяната на условията при поява на така наречените геохимични бариери (Perelman, 1989), вследствие рязък скок на стойностите на температура, налягане, pH, окислително-редукционен потенциал и други физични и химични параметри. Такива случаи вече има на много места в България, но не са достатъчно добре описани и изследвани. Процесите на отлагане и корозия са разглеждани общо в топлоенергетиката, при която се използват главно горещи пресни води (Boycheva, 2007).

Получените при предишни изследвания за обща оценка на вероятността от отлагане на твърда фаза и корозия, предизвикани при поява на термалните води на земната повърхност и/или постъпването им в експлоатационни съоръжения резултати (Benderev et al., 2015; Trayanova et al., 2019) показват, че голяма част от водите в страната проявяват различни тенденции както към отлагане на вещество, така и към процеси на корозия.

Целта на проведеното изследване е да се оцени ролята на физикохимични параметри (pH и температура), оказващи влияние върху вероятността за възникване на процеси на отлагане на вещество и/или корозия при използването на минералните и термални води в България.

© Българско геологическо дружество и Българска академия на науките, 2024

https://doi.org/10.52215/rev.bgs.2024.85.3.237

Методика

В световен мащаб има редици изследвания за вероятност от поява на горепосочените негативни процеси и тяхното предотвратяване, както в Европа и САЩ, така и в арабския свят, Северна Африка и др. (Rossum, Merrill, 1983; Rafferty, 1999; Kaya, Hoshan, 2005; Davil et al., 2009; Shams et al., 2012; Grittenden et al., 2012; Awatif et al., 2014 и др). Във всички тях се използват разработени критерии за оценка опасността от отлагане и корозия на използваните води. По тези критерии би могло да се изберат подходящи водоизточници или при липсата на такива да се подберат подходящи методи за предварителното третиране на водите, преди те да постъпят в техническите съоръжения.

Конкретно за условията в България, поради използването главно на нискоминерализирани термални води, съдържащи карбонати, за предварителни експресни оценки са приложими въведените от Langelier (1936) „Langelier Saturation Index“ (LSI) и от Ryznar (1944) „Ryznar Stability Index“ (RSI) (табл. 1). Това са индекси за прогнозна оценка за стабилността на водата, както и за тенденциите към образуване на отлагания или агресивност по отношение на метални тръби или съоръжения. Прилагането им представлява експресен метод, който е насочен към поведението на $CaCO_3$ във водите и не е подходящ за оценка на отлагане на калциев фосфат, калциев сулфат, силиций или магнезиев силикат, както и за прегрети и високоминерализирани води. За определянето им са необходими данни за pH, температура, обща минерализация, твърдост и алкалност на термалните води.

Тъй като водите в страната проявяват различни тенденции както към отлагане на вещество, така и към процеси на корозия, е направена симулация за това как влияят промените на физикохимичните показатели (pH и температура, за които има най-пълна информация) върху индексите LSI и RSI на изследваните води.

Водородният показател (pH) на водата и разтворимостта на калциевия карбонат се влияят от количеството наличен CO_2. Въпреки това, няма значение какво причинява киселинността на водата или алкалността. Утаяването на $CaCO_3$ е по-малко вероятно при по-ниско pH. Обратно, колкото по-високо е pH, толкова по-голяма е вероятността от утаяване (Coto et al., 2012; Abdalsamed et al., 2022).

За разлика от повечето материали, калциевият карбонат става по-малко разтворим с повишаване на температурата. Колкото по-висока е температурата на водата, толкова по-вероятно е да се образува „котлен“ камък ($CaCO_3$) (Gopi, Subramanian, 2012; Muryanto et al., 2014).

Обработени са данните от около 400 химични анализа за повече от 200 термоминерални находища и водоизточници в България.

Резултати и дискусия

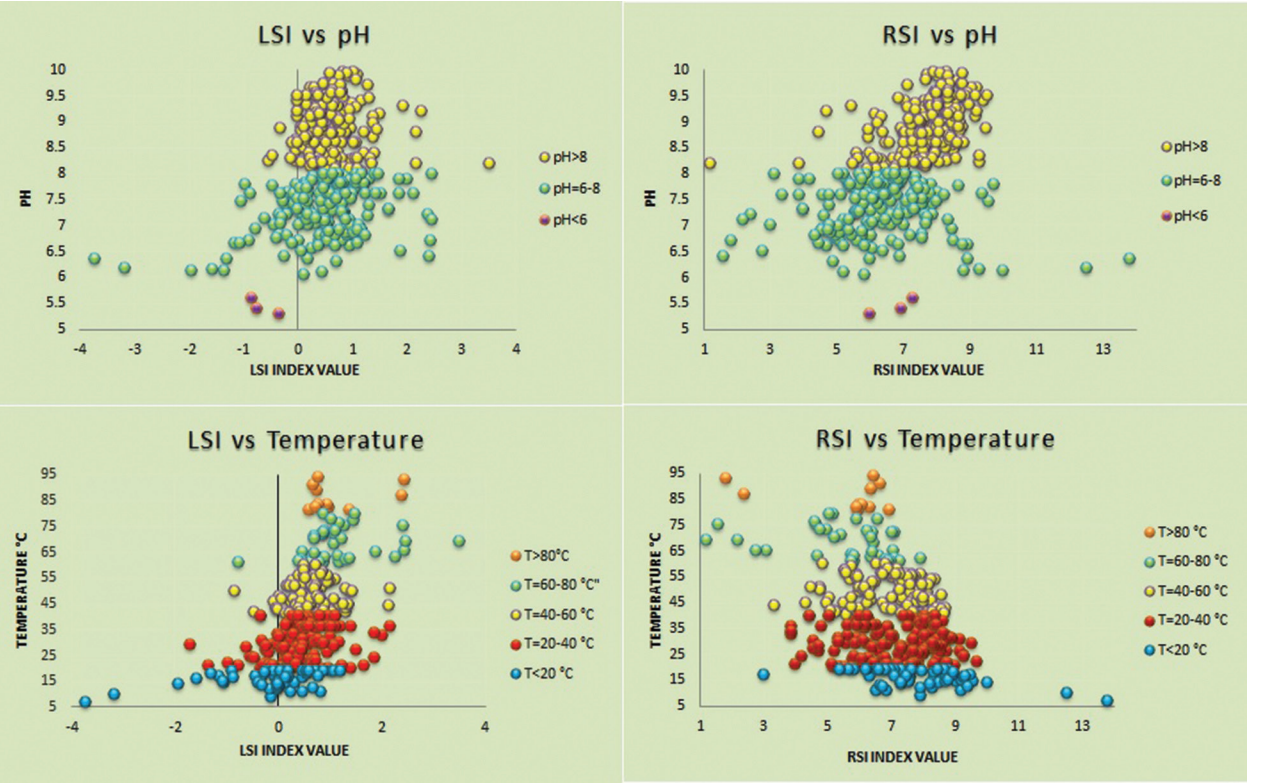
Получените резултати са представени графично като зависимост на индексите LSI и RSI от pH и температурата (фиг. 1).

В общ план, при стойности на pH>6,5 се наблюдава тенденция към нарастване на стойностите на LSI, което свидетелства за вероятност за отлагане на минерални фази на калциев карбонат. Впечатление правят два извора, които са с пресни води с температура <10 °C и pH<7. При тях стойностите са <(–3), което показва риск от сериозна корозия на тръби и съоръжения.

По отношение на RSI за водоизточници с pH<7,5 тенденцията е към отлагане на калциев

Таблица 1. Интерпретация на Langelier Saturation Index (LSI) и Ryznar Stability Index (RSI) (по Carrier, 1965)

Стойности на индекс LSI	Индикация	Стойности на индекс RSI	Индикация
2,0	отлагащи вещество, но некорозивни води	4,0–5,0	силно отлагащи води
0,5	слабо отлагащи вещество и корозивни води	5,0–6,0	слабо отлагащи
0,0	води в равновесие, но с възможност за локална корозия	6,0–7,0	слабо корозивни или отлагащи вещество
–0,5	слабо корозивни, но неотлагащи вещество води	7,0–7,5	значителна корозия
–2	силно корозивни води	7,5–9,0	силно корозивни
		> 9,0	много силно корозивни води



Фиг. 1. Зависимост на LSI и RSI от pH и температурата

карбонат, а при pH>7,5 се наблюдава риск от корозия. Отново тук изпъкват двата извора с пресни води, за които стойностите на RSI индикират много силно корозивни води.

Получените разлики спрямо LSI и RSI могат да се дължат на факта, че LSI измерва само тенденция или движещата сила по отношение на $CaCO_3$, съответно да се утаи или разтвори. Този индекс не може да се използва като количествена мярка, тъй като два различни типа води, едната с ниска твърдост (корозионна), а другата с висока твърдост (образуваща отложения), могат да имат една и съща стойност за LSI. Същевременно RSI прави възможно разграничаването между двата типа, тъй като RSI се основава на действителните степен на насищане за различни води, така че допълвайки количествено LSI допринася за по-прецизното предвиждане на процесите (Awatif et al., 2014).

Най-общо се наблюдава тенденция с нарастване на температурата да се повишава и вероятността за отлагане на калциев карбонат.

При RSI се запазва тенденцията за отлагане на вещество с нарастване на температурата на водите. Прави впечатление, че с нарастване на температурата, водите се групират в много по-малък диапазон от стойности за RSI (6,5–7,5).

Заключение

Относително нискоминерализираните води, използвани в България, често са със съществено присъствие на карбонати и хидрогенкарбонати. Поради това, най-значими са проблемите с отлагане на карбонатни минерални фази – главно калцит и арагонит, поради което за предварителни експресни оценки най-подходящо е прилагането на LSI и RSI. Получените резултати показват, че по отношение на LSI с нарастване на pH, нараства и вероятността от утаяване на минерални фази/калициев карбонат, докато при RSI се наблюдава обратната зависимост. С нарастване на температурата най-общо се наблюдава тенденция да се повишава и вероятността за отлагане на калциев карбонат. Необходимо да се отбележи, че получените резултати за LSI показват тенденцията на протичащите процеси, свързани с отлагане или корозия, докато за RSI оценката може да се възприеме като количествена, тъй като се основава на действителната степен на насищане за различни води.

Благодарности: Настоящото изследване е реализирано с подкрепата на Министерството на

образованието и науката, в рамките на Национална програма „Млади учени и постдокторанти – 2“.

Литература
References

Abdalsamed, I., I. Amar, A. Sharif, M. Ghanem, A. Farouj, J. Kawan. 2022. Scale corrosion of metallic materials in water systems – A review. – *J. Chem. Rev.*, 4, 1, 67–80.

Awatif A., B. Khudair, S. Ali. 2014. Evaluating water stability indices from water treatment plants in Baghdad City. – *J. Water Resource and Protection*, *6*, 1344–1351.

Benderev, A., R. Atanassova, A. Andreev, V. Hristov, K. Bojadgieva, S. Kolev. 2015. Hydrochemical characteristics of Erma Reka geothermal reservoir (S. Bulgaria). *Proceedings World Geothermal Congress 2015*, Melbourne, Australia, 19–25 April 2015.

Boycheva, S. 2007. Evaluation of scale formation and corrosion potential in geothermal heating systems. – In: *Energy Forum*. June 13–16, 2007, Varna, p. 4 (in Bulgarian).

Carrier Air Conditioning Company. 1965. *Handbook of Air Conditioning System Design*. New York, McGraw-Hill Book, 786 p.

Coto, B., C. Martos, J. Peña, R. Rodríguez, G. Pastor. 2012. Effects in the solubility of CaCO3: Experimental study and model description. – *Fluid Phase Equilib.*, *324*, 1–7; https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.03.020.

Davil, M., A. Mahvi, M. Norouzi, S. Mazloomi, A. Amarluie, A. Tardast, Y. Karamitabar. 2009. Survey of corrosion and scaling potential produced water from Ilam Water Treatment Plant. – *World Applied Sciences J.*, *7*, 11–24.

Gopi, S., V. Subramanian. 2012. Polymorphism in CaCO3 – Effect of temperature under the influence of EDTA (di sodium salt). – *Desalination*, *297*, 38–47.

Grittenden, J., R. Trussell, D. Hand, G. Tchochobanoglous, J. Borchards. 2012. *MWHs Water Treatment Principles and Design*. Hoboken, 3th Edition, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, 1902 p.

Kaya, T., P. Hoshan. 2005. Corrosion and material selection for geothermal systems. – In: *Proceedings World Geothermal Congress 2005*, Antalya, Turkey, 24–29 April 2005.

Langelier, W. 1936. The analytical control of anticorrosion water treatment. – *J. Amer. Water Works Assn.*, *28*, 1500–1521; https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1936.tb13785.x.

Muryanto, S., A. Bayuseno, H. Ma'Mun, M. Usamah. 2014. Calcium carbonate scale formation in pipes: Effect of flow rates, temperature, and malic acid as additives on the mass and morphology of the scale. – *Procedia Chem.*, *9*, 69–76; https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.05.009.

Perelman, A. 1989. *Geochemistry*. Moscow, Higher School, 528 p. (in Russian).

Rafferty, K. 1999. *Scaling in Geothermal Heat Pump Systems*. Contract No. DE-FG07-90ID 13040. Geo-Heat Center, Oregon Institute of Technology, 63 p.

Rossum, J., D. Merrill. 1983. An evaluation of the calcium carbonate saturation indexes. – *J. Amer. Water Works Assn.*, *75*, 95–100; https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1983.tb05075.x.

Ryznar, J. 1944. A new index for determining the amount of calcium carbonate scale formed by water. – *J. Amer. Water Works Assn.*, *36*, 472–486; https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1944.tb20016.x.

Shams, M., A. Mohamadi, S. Sajadi. 2012. Evaluation of corrosion and scaling potential of water in Rural Water Supply Distribution Networks of Tabas, Iran. – *World Applied Sciences J.*, *17*, 11, 1484–1489.

Trayanova, M., E. Haslinger, R. Atanassova, S. Wyhlidal, V. Hristov, P. Kiner, A. Benderev. 2019. Evaluation of the probability of scaling and corrosion in the thermal water exploitation in Bulgaria. – *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, *80*, 3, 191–193 (in Bulgarian with English abstract).

The published material was presented at the National Conference with international participation GEOSCIENCES 2024.