

УДК 541.135:621.182.1

Н.К. МАРТЫНОВА

Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД УМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ЭНЕРГЕТИКЕ

Традиционным теплоносителем в системах теплоснабжения в энергетике является природная вода, несущая в себе различные примеси, в том числе соли кальция и магния, являющиеся причиной накипобразования. Предлагается безреагентная электрохимическая технология умягчения воды, применение которой позволит избежать или сократить использование реагентов и сточных вод. Основой электрохимической технологии умягчения воды является изменение рН электрохимическим способом в диафрагменном электролизере, общая производительность которого составляет 5 м³/час. В рабочем пространстве диафрагменного электролизера размещены 21 катод и 20 анодных камер. Материал катодов – титан, материал анодов – графит. Разделение анодной и катодной камер осуществляется с помощью диафрагмы, изготовленной из ткани ТЛФ-2. Анализ осадка показал, что в нем в основном содержатся CaCO₃, Mg(OH)₂ и Fe₂O₃·H₂O. Из исходной воды с жесткостью 14,5...16,7 мг-экв/л анолит получается с жесткостью 1,1...1,5 мг-экв/л и рН 2,5...3,0, католит имеет общую жесткость 0,6...1,0 мг-экв/л, а рН – 10,5...11. После смешения отфильтрованного католита и анолита показатели умягченной воды составляли соответственно: жесткость – 0,8...1,2 мг-экв/л; рН = 8...8,5. Затраты электроэнергии составляют при этом 3,8 кВт·ч/м³. Такую воду можно использовать для подпитки теплосети непосредственно, или дополнительно умягчив на катионитовых фильтрах. Применение указанного метода позволит обойтись без затрат на умягчение воды реагентными методами и ликвидировать сточные воды.

Ключевые слова: жесткость воды, накипобразование, методы обработки воды, электрохимическое умягчение воды.

Известно, что традиционным теплоносителем в системах теплоснабжения в энергетике является обычная природная вода [1]. Эта вода несет в себе различные примеси, в том числе соли кальция и магния. Именно эти соли являются причиной накипобразования.

Накипь образуется везде, где проходит горячая вода: в бойлерах, на стенках котлов, оседает в трубах горячего водоснабжения. Поскольку накипь обладает гораздо меньшей теплопроводностью, чем металл, из которого изготовлены нагревательные элементы или трубы, на подогрев воды расходуется больше времени. Зимой батареи в жилых помещениях недостаточно горячие именно потому, что на их стенках за годы эксплуатации осела накипь, и горячая вода просто не может прогреть их до нужной температуры.

Кроме того, из-за низкой теплоотдачи накипи нагревательные элементы перегреваются, на них появляются вздутия, трещины и деформации, что в конце концов приводит к поломке оборудования [2]. Накипь также является причиной появления так называемой точечной коррозии – очагов ржавчины, разрушающей стенки труб и котлов. Это нередко является причиной аварийных ситуаций, сокращения межремонтных сроков и увеличения затрат на ремонт и обслуживание. По окончании отопительного сезона приходится выполнять трудоемкую и

дорогостоящую процедуру удаления накипи с поверхности нагрева котлов и теплообменной аппаратуры.

Последствия образования накипи – это уменьшение диаметра теплообменных труб, низкая теплоотдача, значительный перерасход энергоносителей, рост количества вредных выбросов в атмосферу (с ростом потребления топлива), перегрев поверхностей нагрева котлов, увеличение затрат на обслуживание и ремонт теплообменного оборудования, снижение срока службы теплообменного оборудования; снижение коэффициента полезного действия (КПД) в целом и снижение качества горячего водоснабжения;

Недостатками и ограничениями существующих методов борьбы с накипью являются необходимость остановки водогрейного оборудования на время очистки, повышенный износ водогрейного оборудования, трудоемкость процесса очистки водогрейного оборудования, необходимость использования квалифицированного высокооплачиваемого персонала для проведения очистки, финансовые затраты на расходные материалы, нестабильная (переменная) эффективность работы водоподготовительного оборудования, необходимость значительных площадей для установки водоподготовительных установок, сложность в обслуживании водоподготовительного оборудования, экологическая

опасность, непоправимый вред окружающей среде (при использовании кислотного способа удаления накипи в котле).

Методами борьбы с накипью в теплообменном оборудовании являются механический способ очистки; химическая и электрохимическая очистка; магнитная и электромагнитная обработка воды; ультразвуковая обработка воды; Na, H-катионирование, мембранная очистка воды и др. Различные методы обработки воды имеют достоинства и недостатки: например, широко применяемое на объектах энергетики катионирование требует большого расхода реагентов, воды на собственные нужды. При регенерации катионитов образуется большое количество сточных вод, сброс которых в водоемы запрещен, т.к. может заметно повлиять на солевой состав источников воды и экологию [3]. Очистка сточных вод – дорогостоящее мероприятие, требующее дополнительных реагентов, оборудования и территорий.

Озоно-сорбционный метод очистки воды позволяет с помощью атомарного кислорода уничтожить бактерии, споры, вирусы, разрушить растворенные в воде органические вещества, что в сочетании с фильтрацией позволяет осуществлять окисление и удаление из воды сложных органоминеральных комплексов металлов Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} [4]. Этот метод обеспечивает хорошие органолептические показатели воды, насыщает ее кислородом, очищает от соединений железа, марганца, органических веществ и микробиологических загрязнений, но минеральный состав, жесткость, щелочность остаются неизменными, что является недостатком этого метода.

Магнитные аппараты для обработки воды применяются для борьбы с накипеобразованием в конденсаторах паровых турбин, в парогенераторах низкого давления и малой производительности, в тепловых сетях и сетях горячего водоснабжения и различных теплообменных аппаратах [5]. Обработанная магнитным способом вода не приобретает никаких побочных, вредных для здоровья человека свойств и не меняет солевой состав, сохраняя вкусовые качества питьевой воды; не требуется расход химических реагентов. При этом методе обработки воды умягчение воды не происходит, но магнитная обработка эффективна не для всех вод.

Материалы и методы

Для умягчения воды предлагается безреагентная электрохимическая технология умягчения воды, применение которой позволит избежать или сократить использование реагентов и сточных вод. Основой электрохимической технологии умягчения воды является изменение рН электрохимическим способом в диафрагменном аппарате.

Общий вид диафрагменного электролизера представлен на рисунке 1. Это корпус 1, разделенный с помощью перегородок 2 и 3 на три секции: коллектор для ввода воды 4, рабочее пространство 5 и пеносборник 6. В рабочем пространстве вертикально расположены титановые катоды 7 и анодные камеры 8. Последние изготовлены из кислотостойкого диэлектрика в виде сборной рамки, в которую помещается графитовый анод. Анод и катод разделены диафрагмой 9. Исходная вода через патрубок 10 подается в коллектор 4. Далее с помощью

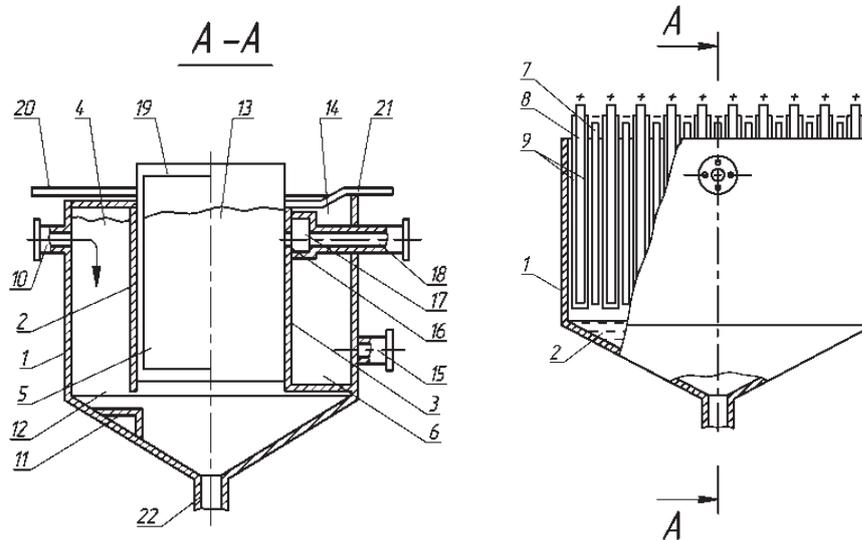


Рис. 1. Общий вид диафрагменного электролизера: 1 – корпус электролизера; 2, 3 – перегородки; 4 – коллектор для ввода воды; 5 – рабочее пространство; 6 – пеносборник; 7, 13 – титановые катоды; 8, 19 – анодные камеры; 9 – диафрагма (ткань ТЛФ-4 или ткань типа «бельтинг»); 11 – отражатель; 12 – щель; 14 – коллектор; 16 – отверстия; 17 – сборник обработанной жидкости; 10, 15, 18, 20, 21, 22 – патрубки

отражателя через щель 12 вода поступает в рабочее пространство 5. Для обеспечения восходящего потока в рабочем пространстве часть воды поступает через нижний патрубок 22 электролизера. 30...40% общего расхода исходной воды подается через патрубок 20 в анодную камеру 19 для обеспечения возможности протекания электрохимического процесса.

При пропускании постоянного электрического тока у катода протекает реакция разряда молекул воды с выделением водорода и происходит подщелачивание раствора:



В результате реакции концентрация ионов гидроксидов возрастает, происходит увеличение pH, и это вызывает связывание ионов Ca^{+2} и Mg^{+2} в труднорастворимые соединения, оседающие при дальнейших операциях.

Из анодной камеры диафрагменного электролизера ионы Ca^{+2} и Mg^{+2} переходят в катодную за счет разности потенциалов и наличия электрического поля между электродами.

У анода выделяется кислород и происходит подкисление раствора:



Вода в катодном пространстве подщелачивается и в виде католита выходит из рабочего пространства 5 через отверстия 16 в сборник обработанной жидкости 17; далее выпускается через патрубок 18.

Технологическая схема установки для умягчения воды электрохимическим способом представлена на рисунке 2.

Образовавшаяся твердая фаза оседает в осветлителе 6, а осветленная вода (католит) с помощью насоса поступает на фильтр 7, где удаляется оставшаяся твердая фаза. Фильтрат объединяется с умягченной кислой водой (анолитом), и суммарный поток подается потребителю.

Результаты исследований

Анализ осадка, проведенный с помощью различных методов аналитического контроля (химического, рентгеноструктурного, ИК-спектроскопического и спектрального), показал, что в осадке в основном содержатся CaCO_3 , Mg(OH)_2 и $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Связывание ионов Mg^{+2} происходит за счет наличия гидроксил-ионов, которые образуются в результате разряда молекул воды на катоде.

Данные по умягчению воды на диафрагменном электролизере при различных величинах тока и напряжения приведены в таблице. Снижение жесткости с 14,5...16,7 до 0,8...1,3 мг-экв/л позволит обойтись без затрат на умягчения воды реагентными методами и позволит ликвидировать сточные воды.

При частичном умягчении воды (предочистка) и дальнейшем, например, натрий-катионировании расход реагентов, а также количество сточных вод также будут сокращены.

Из исходной воды с жесткостью 14,5...16,7 мг-экв/л анолит получается с жесткостью 1,1...1,5 мг-экв/л и pH 2,5...3,0, католит имеет общую жесткость 0,6...1,0 мг-экв/л, pH – 10,5...11.

После смешения отфильтрованного католита и анолита аналогичные показатели умягченной

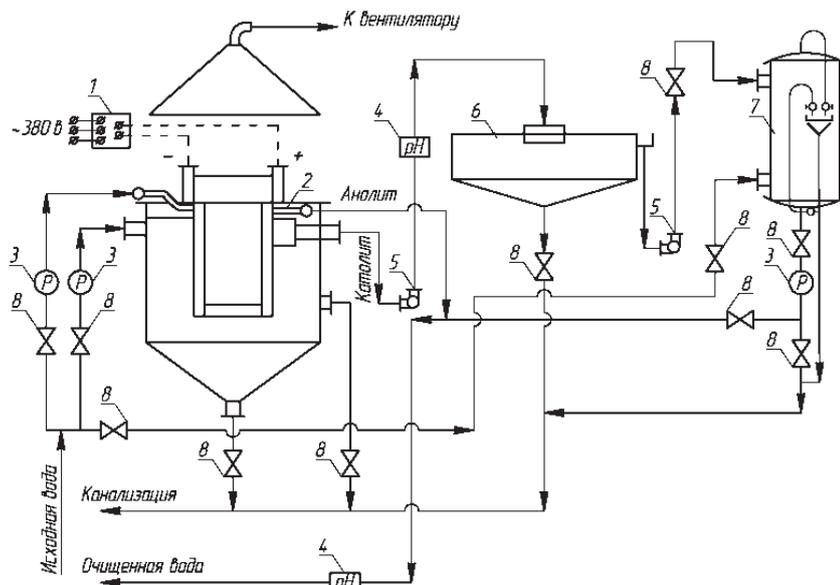


Рис. 2. Технологическая схема установки для умягчения воды электрохимическим способом:
 1 – выпрямительный агрегат; 2 – диафрагменный электролизер; 3 – расходомеры; 3 – pH-метр;
 5 – насос; 6 – осветлитель; 7 – механический фильтр; 8 – запорная арматура

Умягчение воды на установке с титановым катодом и графитовым анодом

Сила тока, А	Напряжение, В	рН	Жесткость общая	Щелочность по фенолфталеину	Щелочность общая	Содержание кальция
			мг-экв/л			
1	7	9,4	12,2	1,2	4,4	3,6
2	9	10,1	7,2	2,2	5,1	2,2
3	12	10,2	1,8	0,4	2,5	0,5
4	16	10,3	0,9	0,7	2,5	0,6

воды составляли соответственно: жесткость – 0,8...1,2 мг-экв/л; рН = 8...8,5. Затраты электроэнергии составляют при этом 3,8 кВт·ч/м³. Таковую воду можно использовать для подпитки теплосети непосредственно, или дополнительно умягчив на катионитовых фильтрах.

Выводы

Таким образом, электрохимическим методом, основанным на изменении рН воды в диафрагменном аппарате, можно умягчать воду различной жесткости. Указанная технология дает возможность снизить содержание солей жесткости в воде. Применение электрохимического метода в качестве предочистки позволит уменьшить расход реагентов и исходной воды на собственные нужды.

Библиографический список

1. Водоподготовка: Справочник / Под ред. С.Е. Беликова. М.: Аква-Терм, 2007. 240 с.
 2. Кострикин Ю.М., Мещерский Н.А., Коровина О.В. Водоподготовка и водный режим энерго-

объектов низкого и среднего давления: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1990. 254 с.

3. Федеральный закон от 10.01.2002 г. № 7-ФЗ (ред. от 25.06.2012 г.) «Об охране окружающей среды».

4. Гусев С.С. Водоподготовка на объектах агропромышленного комплекса / С.С. Гусев, Е.А. Улюкина, Л.Л. Михальский // Вестник ФГОУ ВПО МГАУ. Агроинженерия. 2012. № 3 (54). С. 19–22.

5. Мартынова Н.К. Выбор экологичного и экономичного метода обработки воды на объектах малой мощности // Вестник ФГОУ ВПО МГАУ. Агроинженерия. 2013. № 1 (57). С. 47–50.

6. Бочкарев Г.Р., Попов И.В., Ростовцев В.И. и др. Опытные-промышленные испытания установки для умягчения воды электрохимическим способом // Водоснабжение и санитарная техника. 1982. № 4. С. 7–8.

7. Мартынова Н.К. Использование электрохимического метода для улучшения качества воды для энергообъектов // Вестник ФГОУ ВПО МГАУ. Агроинженерия. 2005. № 3 (13). С. 39–42.

Мартынова Наталья Константиновна – к.т.н., доцент кафедры инженерной химии РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева; 127550, г. Москва, Лиственничная аллея, 7; тел.: 8-905-564-12-72; e-mail: rnk48@rambler.ru.

Статья поступила 23.06.2015

ELECTROCHEMICAL METHOD OF WATER SOFTENING AND ITS APPLICATION IN POWER ENGINEERING

N.K. MARTYNOVA

Russian State Agrarian University – Moscow Agricultural Academy named after K.A. Timiryazev

The common coolant in heat supply systems in power engineering is natural water that contains various impurities, including salts of calcium and magnesium. These salts cause scale formation. The author suggests a reagentless electrochemical water softening technology aimed at eliminating or reducing the use of reagents and waste water. The electrochemical technology for water softening is based on the electrochemical change in the pH in a diaphragm cell with a total capacity of 5 m³/hour. The working area of the diaphragm electrolytic cell houses 21 cathodes and 20 anode portions. The cathode material is titanium, that of the anodes is graphite. The anode and cathode portions are separated with a diaphragm made of STA-2 fabric. The sediment analysis showed that the sediment contains mainly CaCO₃, Mg(OH)₂ and Fe₂O₃ · H₂O. The source water with a hardness of 14,5...to 16,7 m-Eq/l produces an anolyte with a hardness of 1,1...1,5 m-Eq/l and pH 2,5...3,0, and a catholyte with a total hardness of 0,6...1,0 m-Eq/l and a pH of 10,5...11. After mixing the filtered catholyte and anolyte, the softened water indicators were, respectively: hardness – 0,8...1,2 m-Eq/l; pH = 8...8,5. Electricity costs amount to 3,8 kWh/m³. This water can be used for supplying heating system directly or after its optional additional softening with cationite filters. The application of the considered method can eliminate the costs of water softening with reagent methods as well as water wastes.

Key words: water hardness, scale formation, water treatment methods, electrochemical water softening.

References

1. Vodopodgotovka: Spravochnik (Water treatment: Reference Book) / Under the editorship of S.Ye. Belikov, PhD (Eng), Member of the Academy of Industrial Ecology. M.: Aqua-Therm, 2007. 240 p.
2. Kostrikin, Yu.M., Meshchersky N.A., Korovin O.V. Vodopodgotovka i vodnyy rezhim energoob'ektov nizkogo i srednego davleniya: Spravochnik (Water treatment and water regime of power facilities of low and middle pressure: Reference book). M.: Energoatomizdat, 1990. 254 p.
3. Federal Law of 10.01.2002 № 7-FZ (as amended on 25.06.2012) «On Environmental Protection».
4. Gusev S.S. Vodopodgotovka na ob'ektakh agropromyshlennogo kompleksa (Water treatment at agricultural facilities) / S.S. Gusev, E.A. Lukina, L.L. Michalski // Herald of FSEE HPE MSAU. Agroengineering. 2012. № 3 (54). Pp. 19–22.
5. Martynova N.K. Vybór ekologichnogo i ekonomichnogo metoda obrabotki vody na ob'ektakh maloy moshchnosti (Choosing an eco-friendly and economical method of water treatment in small capacity facilities) // Herald of FSEE HPE MSAU. Agroengineering. 2013. № 1 (57). Pp. 47–50.
6. Bochkarev G.R., Popov I.V., Rostovtsev V.I. Opytno-promyshlennyye ispytaniya ustanovki dlya umyagcheniya vody elektrokhimicheskim sposobom (Experimental-industrial tests of a water softening installation with an electrochemical method) // Water Supply and Sanitary Technique. 1982. № 4. Pp. 7–8.
7. Martynova N.K. Ispol'zovanie elektrokhimicheskogo metoda dlya uluchsheniya kachestva vody dlya energoob'ektov (Use of electrochemical methods to improve water quality for power supply objects) // Herald of FSEE HPE MSAU. Agroengineering. 2005. № 3 (13). Pp. 39–42.

Natalia K. Martynova – PhD (Eng), Engineering Chemistry Department, Russian State Agrarian University – Moscow Agricultural Academy named after K.A. Timiryazev; 127550, Moscow, Listvinichnaja alleya, 7; phone.: 8-905-564-12-72; e-mail: rnk48@rambler.ru.

Received on June 23, 2015