

**Мальцев В.А., Николаев Н.Н** (Корпорация „ПромЭкономСервис”, г.Донецк),  
**Янковская Э.В.** (ДонНТУ)

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АНТИНАКИПНАЯ ПОДГОТОВКА ВОДЫ

*Авторами статьи предложено безреагентное, антинакипное устройство, работа которого основана на способе электрохимической подготовки воды, не связанном со значительным изменением химического состава воды и расходами электроэнергии. Разработан способ и устройство электродиализного перехода осадкообразующих соединений с теплообменной поверхности на катодную поверхность электрохимического аппарата.*

Отложения солей карбонатной жесткости на теплообменном оборудовании являются основной причиной уменьшения эффективности его работы как в процессах охлаждения, так и нагрева воды. За счёт различных значений коэффициентов теплопроводности металла и образующегося слоя накипи, увеличение её толщины приводит к снижению температуры нагреваемой и увеличению температуры охлаждаемой воды. Поддержание температуры нагреваемой воды на необходимом уровне достигается за счёт увеличения расхода теплоносителя, что вызывает рост средней температуры теплообменной поверхности и более интенсивное образование накипи. В зависимости от карбонатной жёсткости нагреваемой воды, скорости её движения по теплообменникам, её температуры на выходе из теплообменного оборудования время нарастания слоя накипи до толщины 1–1,5 мм составляет от нескольких недель до нескольких лет. И каждая вновь образующаяся доля миллиметра слоя накипи приводит к ухудшению процесса теплопередачи и, в конечном итоге, к экономическим потерям при производстве, транспортировке и потреблении тепла в виде горячей воды.

Толщина слоя накипи внутри теплообменных трубок  $\geq 1$  мм приводит к уменьшению эффективности использования теплоносителя до 30%. При этом количество переданного нагреваемой воде тепла в три раза меньше, чем количество тепла, содержащегося в прошедшем через нагреватель теплоносителя.

Особенно актуальна эта проблема при подготовке воды системы горячего водоснабжения при использовании бойлеров в виде трубчатых теплообменных аппаратов, в которых вода, проходящая через трубки теплообменника, нагревается до 50–70°C подающимся в межтрубное пространство паром. Для нагрева используется вода питьевого качества с положительным индексом стабильности, характеризующим процессы накипобразования.

Борьба с последствиями накипобразования, как правило, ведётся путём периодической очистки теплообменной поверхности механическим или химическим способом (растворение отложений кислотной промывкой). Иногда приходится рассверливать образовавшиеся монолитные отложения. При невозможности использования этих методов производится полная или частичная замена труб теплообменников.

Для уменьшения накипобразования широко используется химическая подготовка воды. Так, горячая вода для нужд ТЭС и их посёлков готовится совместно с водой систем теплоснабжения с использованием известкования и катионирования. Образующаяся умягчённая вода коррозионноагрессивна,

способ экономически невыгоден, а расход воды потребителями горячего водоснабжения резко увеличивается из-за трудности смыва моющих средств мягкой водой. Кроме того, при регенерации Na-катионитовых фильтров образуется большое количество сточных регенерационных вод, содержащих высокие концентрации  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ , загрязняющих окружающую среду.

В соответствии со СНиП 2.04-07-86 «Тепловые сети», для уменьшения накипеобразования рекомендуется магнитная обработка воды. Однако, зачастую она не даёт желаемых результатов. Физическая сущность протекающих процессов весьма гипотетична. Анализ литературных данных позволяет утверждать, что на эффективность магнитной обработки существенно влияет ряд трудноанализируемых факторов и, особенно, их взаимосвязь.

Для стабилизационной обработки воды систем горячего водоснабжения рекомендуется также использование фосфонатов, в частности ИОМС-1, представляющего собой водный раствор натриевых солей нитрилтриметилфосфоновой кислоты [1]. ПДК ИОМС-1 в питьевой воде и воде источников хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет  $4 \text{ мг/дм}^3$  и относится к 4-му классу опасности. Лимитирующий показатель вредности — органолептический. Рекомендуемая доза ИОМС-1 в зависимости от карбонатного индекса воды в пределах 1–20 ( $\text{мг-экв/дм}^3$ ) составляет  $1,5\text{--}12 \text{ мг/дм}^3$ .

Вызывает удивление тот факт, что основа ИОМС-1 — нитрилтриметилфосфоновая кислота — в отличие от ИОМС-1, относится к 3-му классу опасности с ПДК в воде хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения —  $1 \text{ мг/дм}^3$ , в воде водоёмов рыбохозяйственного назначения —  $0,05 \text{ мг/дм}^3$ . Лимитирующий показатель вредности, в отличие от ИОМС-1 — санитарнотоксикологический. По-видимому, применять ИОМС-1 для систем горячего водоснабжения с разбором необходимо с особой осторожностью.

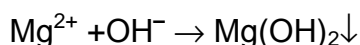
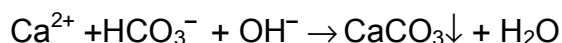
Для антинакипной обработки систем горячего водоснабжения необходимо использовать безопасные для человека и эффективные для оборудования методы. К числу таковых относятся электрохимические методы.

Механизм воздействия на накипеобразование электрохимическим методом может быть двух видов:

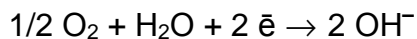
1) электрохимическое умягчение воды;

2) электрохимическое провоцирование выделения накипеобразующих веществ перед теплообменником.

Один из вариантов электрохимической подготовки был разработан нами для умягчения воды Кураховского водохранилища, жесткость которой порядка  $24 \text{ мг-экв/дм}^3$  [2]. Сущность его заключается в следующем: при прохождении постоянного электрического тока через электролизер с растворимыми электродами наблюдается анодное растворение металла и обогащение воды соответствующими ионами, образующими в нейтральной и слабощелочной среде гидроксиды. Электрокоагуляция сопровождается электрохимическим умягчением:



наблюдающимся в результате кислородной деполяризации за счёт восстановления находящегося в воде растворенного кислорода до гидроксил-ионов:



Использование растворимых анодов приводит к повышению pH раствора, что способствует смещению углекислотного равновесия с образованием  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Описанные процессы проходят при плотности тока  $50\text{--}100 \text{ A/m}^2$ , времени обработки  $5\text{--}10$  мин, расходе электроэнергии  $1\text{--}5 \text{ кВт}\cdot\text{ч/m}^3$  обрабатываемой воды. Разработана конструкция электрокоагулятора и технические схемы умягчения воды.

Пока ещё существующим недостатком метода является высокий расход электроэнергии.

Электрохимическое умягчение воды возможно также методом электрохимической активации [3]. Установка «ЭВОС-5» состоит из источника питания, электрохимического активатора, водоочистительного бокса и реактора-осветлителя. Подпиточная вода поступает в электрохимический активатор, где обрабатывается электрическим током с последующим разделением на католитную и анолитную фракцию. Католитная фракция направляется в реактор-осветлитель, где происходит отделение солей жесткости. Установка позволяет получать воду с жесткостью  $0,9 \text{ мг-экв/дм}^3$  подпиточной воды. Сочетание электроактивационной технологии с ионным обменом позволяет в  $7\text{--}9$  раз снизить затраты по ионному обмену.

II способ электрохимической подготовки воды не связан со значительным изменением химического состава воды и высокими расходами электроэнергии. Принцип этого метода основан на провоцировании образования осадков накипеобразующих солей, преимущественно, на катодной поверхности электрохимического аппарата и в толще воды [4–6].

Как известно [7], стадией, определяющей интенсивность накипеобразования, является возникновение ассоциатов  $\text{CaCO}_3$  и переход их из раствора в твердую фазу. Скорость этого процесса не зависит от ионной силы раствора. Содержание кальция в форме ассоциатов  $\text{CaCO}_3$  может быть очень мало и составлять  $0,5\text{--}3,5\%$  от молярного содержания кальция в воде. Увеличение концентрации кальция в воде сопровождается увеличением концентрации ассоциированного кальция, процентное же содержание остается в тех же пределах.

В начальной стадии твердая фаза  $\text{CaCO}_3$  образуется в высокодисперсном состоянии, близком к коллоидному, и растворимость её значительно выше, чем микрокристаллов. Часть карбоната кальция кристаллизуется непосредственно на теплопередающей поверхности и образует первичную накипь. Другая же часть кристаллизуется в объеме воды и при многократном обороте воды в системе закрепляется на теплообменной поверхности, образуя вторичную накипь.

Возможно перенесение процесса образования ассоциатов  $\text{CaCO}_3$  в водном потоке до теплообменников, если использовать действие постоянного тока на водные растворы, проходящие через нерастворимые электроды: анод — графит, катод — углеродистая или нержавеющая сталь. Химические реакции в данном случае будут происходить в результате электролиза — использования направленного движения ионов в растворе в соответствии со знаками их зарядов под действием разности потенциалов, приложенной к электродам [8].

В водном растворе, содержащем катионы щелочноземельных металлов и бикарбонат-ионы, под действием постоянного тока  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ -ионы мигрируют к катоду,  $\text{HCO}_3^-$ -ионы — к аноду.

В прикатодной области происходит подщелачивание воды в результате кислородной деполяризации:

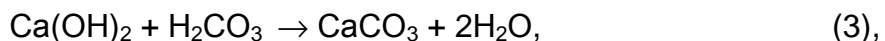


Мигрирующие к катоду ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  образуют соединения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

На анодах происходит реакция:



Мигрировавшие к аноду ионы  $\text{HCO}_3^-$  образуют с ионами  $\text{H}^+$  слабодиссоциированную угольную кислоту, которая взаимодействует с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с образованием ассоциатов  $\text{CaCO}_3$ :



находящихся в водном растворе в мелкодисперсном коллоидном состоянии.

Воздействие однородного электрического поля на дисперсные системы приводит к процессу электрокоагуляции с образованием на поверхности катодов осадка, содержащего  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Особенно характерны эти процессы для систем с коаксиально расположенными электродами и тангенциальным подводом воды к ним.

Нами разработан способ и предложено устройство электрохимического (электродиализного) переноса осадкообразующих соединений с теплообменной поверхности на катодную поверхность электрохимического аппарата. Способ и устройство испытаны в 1992–1995 гг. в системе горячего водоснабжения Донецкого химико-металлургического завода.

За это время на бойлерах, зараставших без обработки в течение 6-ти месяцев без проходного сечения, солеотложения и коррозия отсутствовали.

Модернизированная система безреагентной электростабилизационной подготовки воды, являющаяся объектом интеллектуальной собственности корпорации «ПромЭкономСервис» (Свидетельства о регистрации авторского права на научную разработку №15418 от 18.01.2006г., № 16487 от 27.04.2006г., №16488 от 27.04.2006 г.), прошла проверку в системе горячего водоснабжения химико-металлургической фабрики ОАО «ММК им. Ильича» с 13 сентября 2005 года и работает по настоящее время.

На рис.1 представлена схема работы электрохимического антинакипного устройства. Под действием электрического поля положительно заряженные ионы жесткости мигрируют к катоду. Далее происходят процессы, описанные уравнениями (1)–(3). Движению мелкодисперсной фазы к катодам способствует центробежная сила тангенциально подаваемого потока воды. Значение pH в прикатодной области достигает 9,5–10, что приводит к образованию частиц  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и дальнейшему их укрупнению за счёт гидродинамической коагуляции.

Разработанная конструкция реактора позволяет в I аппарате провоцировать образование мелкодисперсных труднорастворимых соединений-накипеобразователей с частичным осаждением их на катодной поверхности, а во II — за счёт затравочных микрокристаллов, образовавшихся в I аппарате, провести их коагуляцию и более полное осаждение на катоде.

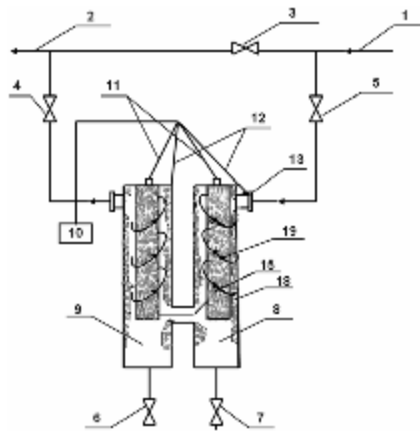


Рис.1а. Режим электролиза.

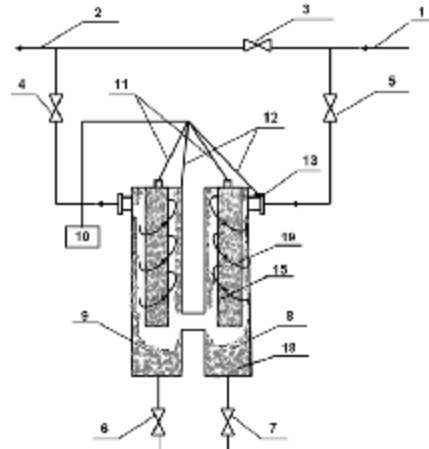


Рис.1б. Режим переполюсовки.

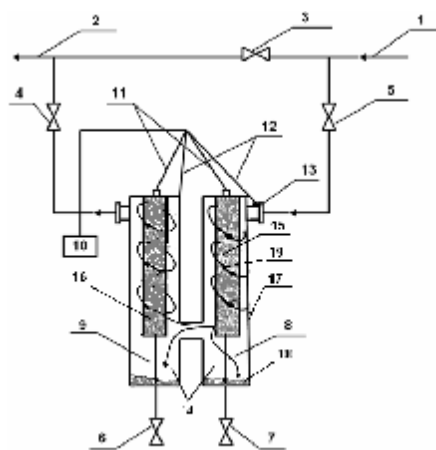


Рис.1в. Режим очистки бункеров.

- 1 — трубопровод подачи обрабатываемой воды;
- 2 — трубопровод подачи обработанной воды;
- 3, 4, 5, 6, 7 — задвижки;
- 8 — 1-й стальной реактор;
- 9 — 2-й стальной реактор;
- 10 — блок питания и управления;
- 11 — подача стабилизированного напряжения к анодам;
- 12 — подача стабилизированного напряжения к катодам;
- 13 — подача сигнала от датчика расхода;
- 14 — бункер для сбора осадка;
- 15 — 1-й графитовый анод;
- 16 — 2-й графитовый анод;
- 17 — катодные поверхности;
- 18 — осадок;
- 19 — направление движения воды.

Незначительная часть образовавшейся мелкодисперсной взвеси проходит через бойлеры без осадкообразования на греющих поверхностях. На рис.2, 3 представлены фотографии отложений в антинакипном аппарате и трубная доска бойлера после испытаний.

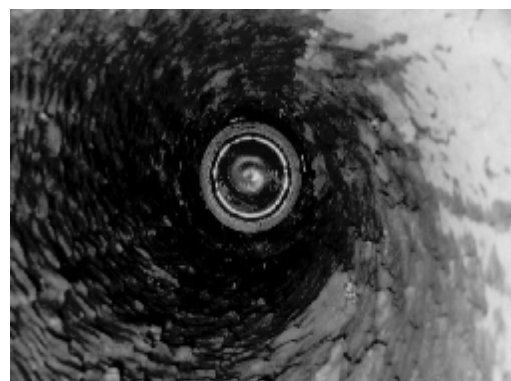


Рис.2. Отложения в антинакипном аппарате.

Подтверждением происходящих в антинакипном электрохимическом аппарате процессов являются данные химического анализа отложений,

состоящих из (% по массе): влага — 35,5;  $\text{CaCO}_3$  — 17,5;  $\text{Ca(OH)}_2$  — 25,6;  $\text{Mg(OH)}_2$  — 6,6;  $\text{Fe(OH)}_3$  — 0,194 и незначительное количество гидроксидов  $\text{Cu(OH)}_2$  и  $\text{Zn(OH)}_2$ .

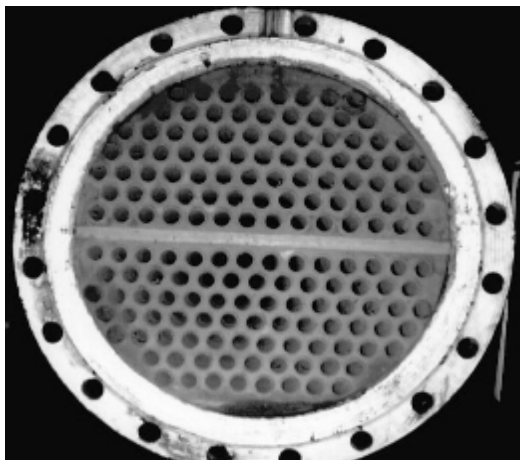


Рис.3. Трубная доска бойлера после испытаний.

Значительного изменения химического состава исходной воды, прошедшей через антинакипный аппарат и бойлер не наблюдалось, что подтверждает выводы О.А. Алекина [6].

Достоинством способа электрохимической обработки воды постоянным электрическим током при малой плотности тока ( $\leq 10 \text{ A/m}^2$ ) является то, что он не только генерирует образование микрокристаллов накипеобразующих солей, несущих положительный заряд, но и осаждает их на катодной электроде, выполняя роль электрофильтра.

Выделяющийся на аноде кислород взаимодействует с графитовым анодом с образованием незначительного количества  $\text{CO}_2$ , поступающего в бойлеры с последующим растворением ранее образованных отложений по реакции:



В результате катодных и анодных процессов уменьшается концентрация кислорода, благодаря чему нагрев воды производится без деаэратора.

Бактериологический анализ воды до и после обработки показал уменьшение концентрации микрофлоры, т.е. электрохимическая обработка способствует угнетению микроорганизмов, способных вызывать биообрастание.

В настоящее время завершена корректировка конструктивных решений и начато промышленное производство аппаратов для электрохимической антинакипной обработки воды как в системах горячего водоснабжения, так и в оборотных системах охлаждения оборудования. Типовой ряд реакторов имеет производительность: 50, 100 и 200  $\text{m}^3/\text{ч}$ . Модульная конструкция позволяет увеличивать производительность системы до 1000  $\text{m}^3/\text{ч}$  и более.

Обслуживание аппаратов заключается в периодическом контроле электрических параметров. Очистка электродов производится как механическим способом, так и переполюсовкой электродов. Расход электроэнергии порядка 1  $\text{Вт}/\text{м}^3$ .

### Литература

1. Чаусов Ф.Ф., Раевская Г.А. Комплексный водно-химический режим теплоэнергетических систем низких параметров. Научно-издательский центр „Регулярная и хаотическая динамика“. — Ижевск, 2000. — 235 с.
2. Мартынюк А.А., Янковская Э.В., Тарасенко А.А., Казаков Ю.П. Электрохимический способ подготовки природных вод. // Збірник матеріалів конференції „Сучасні проблеми охорони і раціонального використання водних ресурсів та очистки природних і стічних вод“. — Киев, 2001. — С. 38–40.
3. Гликин М.А., Рубежанский К.А., Ковшаров О.В. и др. Предупреждение процессов накипеобразования на греющих поверхностях котлов. // Международная научно-техническая конференция «Экология химических производств». — Северодонецк, 1994. — С. 81–83.

4. Найманов А.Я., Никиша С.Б. Антинакипные энергетические аппараты в оборотном водоснабжении // Водоснабжение и санитарная техника, 1984. — № 2. — С. 22–23.
5. Найманов А.Я., Найманова А.А. О механизме воздействия электрообработки воды на накипеобразование в теплообменниках. // Теплоэнергетика, 1998. — № 7. — С. 59–61.
6. Найманов А.Я., Никиша С.Б. Исследование работы антинакипного электрического аппарата. // Промышленная энергетика, 1983. — № 11. — С. 43–45.
7. Алекин О.А. Основы гидрохимии. — Л.: Гидрометеоиздат, 1970. — 92 с.
8. Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. — Л.: Стройиздат, 1987. — 312 с.

О Мальцев В.А., Николаев Н.Н., Янковская Э.В., 2006

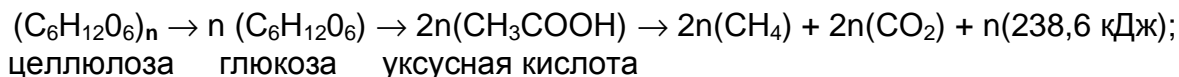
УДК 628.4

Краснянский М.Е., Бельгасем А. (ДонНТУ), Макарова Е.Н., Сбоева А.Н. (ДонгорСЭС)

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РОЛИ МИКРООРГАНИЗМОВ В БИОДЕГРАДАЦИИ ТБО

*Проведены качественные и количественные исследования микроорганизмов в ТБО. Разработана теоретическая модель развития колонии микроорганизмов (МАФМ). Проведены экспериментальные исследования эмиссии «свалочного» газа на «лабораторной свалке» ТБО.*

В теле полигонов твёрдых бытовых отходов (ТБО) имеют место три последовательные реакции:



В процессе биodeградации микроорганизмами разрушаются, прежде всего, С-С связи, в результате чего образуются высокоактивные радикалы типа  $CH_3$ , которые способны участвовать в высокоэкзотермических реакциях (т.е. с выделением большого количества тепла):



Известно [1], что в процессе биоразложения ТБО участвуют два основных типа бактерий: аэробные (в верхнем слое ТБО, где достаточно кислорода) и анаэробные (в глубинных слоях ТБО, где существует дефицит кислорода). Кроме того, в данном процессе ограничено участвуют плесневые грибы.

Для исследований мы создали искусственную «микросвалку ТБО». В стеклянный сосуд диаметром 15 см закладывали слой ТБО толщиной 10 см: 180 г сухих ТБО (табл. 1) + 20 г «затравки» из бактерий и грибов + 100 мл воды для создания «естественной» влажности ТБО около 30%. Слой ТБО сверху присыпали слоем земли до 2 см. Сосуд закрывали негерметичной полиэтиленовой крышкой, при этом над слоем земли (до крышки) оставался воздушный слой в 20 см.

Качественные исследования, проведенные нами, показали наличие в «искусственной свалке ТБО» следующих микроорганизмов: *Pseudomonas* (аэробные бактерии, которые извлекают из органической массы ТБО углерод, образуя  $CO_2$ ); *Azotobacter* (аэробные бактерии, которые извлекают из