

БЕЗРЕАГЕНТНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АНТИНАКИПНАЯ ПОДГОТОВКА ВОДЫ

Мальцев В.А., Николаев Н.Н., Тюхнин В.В.,
Корпорация "ПромЭкономСервис", г. Донецк



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 безреагентной защиты теплообменной поверхности от отложений накипи за счет электродиализного осаждения накипеобразующих солей на катодные поверхности электрохимического реактора.

Отложения солей карбонатной жесткости на теплообменном оборудовании являются основной причиной уменьшения эффективности его работы, как в процессах охлаждения, так и нагрева воды. За счет различных значений коэффициентов теплопроводности металла и образующегося слоя накипи, увеличение ее толщины приводит к снижению температуры нагреваемой и увеличению температура охлаждаемой воды. Поддержание температуры нагреваемой воды на необходимом уровне достигается за счет увеличения расхода теплоносителя, что вызывает рост средней температуры теплообменной поверхности и более интенсивное образование накипи. В зависимости от карбонатной жесткости нагреваемой воды, скорости ее движения по теплообменникам, ее 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 > 1мм 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 теплоносителе.

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 накипеобразования.

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

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 так-



же использование фосфонатов, в частности ИОМС-1, представляющего собой водный раствор натриевых солей нитрилотриметилфосфоновой кислоты (1). ПДК ИОМС-1 в питьевой воде и воде источников хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 4 мг/дм³ 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 (мг-экв/дм³) составляет 1,5–12 мг/дм³.

Вызывает удивление тот факт, что основа ИОМС-1 нитрилотриметилфосфоновая кислота – в отличие от ИОМС-1, относится к 3-му классу опасности с ПДК в воде хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения 1 мг/дм³, в воде водоёмов рыбохозяйственного назначения – 0,05 мг/дм³. 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.

Электрохимическое умягчение воды возможно также методом электрохимической активации (3). Установ-

ка "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 мг-экв/дм³ подпиточной воды. Сочетание электроактивационной технологии с ионным обменом позволяет в 7–9 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 CaCO₃ и переход их из раствора в твердую фазу. Скорость этого процесса не зависит от ионной силы раствора. Содержание кальция в форме ассоциатов CaCO₃ может быть очень мало и составлять 0,5–3,5% от молярного содержания кальция в воде. Увеличение концентрации кальция в воде сопровождается увеличением концентрации ассоциированного кальция, процентное же содержание остается в тех же пределах.

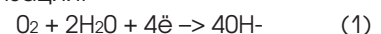
В начальной стадии твердая фаза CaCO₃ образуется в высокодисперсном состоянии, близком к коллоидному, и растворимость её значительно выше, чем микрокристаллов. Часть карбо-

ната 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 CaCO₃ 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).

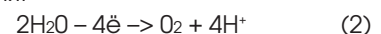
В водном растворе, содержащем катионы щелочноземельных металлов и бикарбонат-ионы, под действием постоянного тока Ca²⁺ и Mg²⁺-ионы мигрируют к катоду, HCO₃-ионы – к аноду.

В прикатодной области происходит подщелачивание воды в результате кислородной деполяризации:

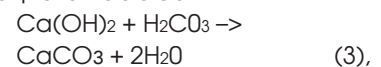


Мигрирующие к катоду ионы Ca²⁺ и Mg²⁺ образуют соединения Ca(OH)₂ и Mg(OH)₂.

На анодах происходит реакция:



Мигрировавшие к аноду ионы HCO₃ образуют с ионами H⁺ слабодиссоциированную угольную кислоту, которая взаимодействует с Ca(OH)₂ с образованием ассоциатов CaCO₃:



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 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.

На пароводяных бойлерах системы горячего водоснабжения Химико-металлургической фабрики ОАО "ММК им. Ильича" проводились испытания и отработка технических решений, включая оптимизацию алгоритма управления микропроцессорной системы управления.

До установки разработанного нами оборудования бойлеры системы горячего водоснабжения за 6 месяцев полностью зарастали накипью, не оставляя в теплообменных трубках проходного сечения.

За время работы безреагентной антинакипной установки БАУ отложения солей накипи и кислотной коррозии не обнаружено.

Модернизированная система безреагентной электростабилизационной подготовки воды, являющаяся объектом интеллектуальной собственности корпорации "ПромЭкономСервис" (Патент Украины № 77143 "Способ электростабилизационной противонакипной подготовки воды, система и установка, его реализующие" и свидетельства о регистрации авторского права на научную разработку №15418 от 18.01.2006 г., №16487 от 27.04.2006 г., №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 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и дальнейшему их укрупнению за счёт гидродинамической коагуляции.

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

Незначительная часть образовавшейся мелкодисперсной взвеси проходит через бойлеры без осадкообразования на греющих поверхностях. На рис. 2, 3 представлены фотографии отложений в

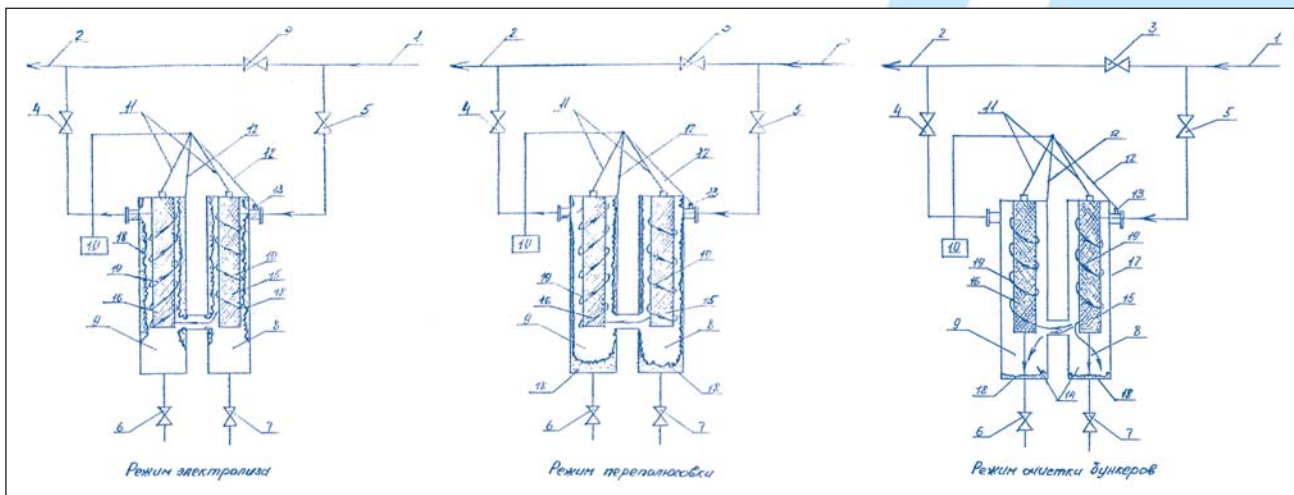


Рис. 1 Схема работы электрохимического антинакипного устройства.

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 – бункера для сбора осадка; 15 – 1-й графитовый анод; 16 – 2-й графитовый анод; 17 – катодные поверхности; 18 – осадок; 19 – направление движения воды.

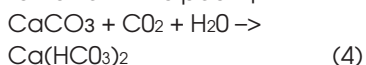


Рис. 2

антинакипной установке и трубная доска бойлера после испытаний.

Подтверждением происходящих в антинакипном электрохимическом аппарате процессов являются данные химического анализа отложений, состоящих из (% по массе): влага – 35,5; CaCO_3 – 17,5; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 25,6; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – 6,6; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – 0,194 и незначительное количество гидроксидов $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

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 ($< 10 \text{ A/m}^2$) является то, что он не только генерирует образование микрокристаллов накипеобразующих солей, несущих положительный заряд, но и осаждает их на катодном электроде, выполняя роль электрофильтра. Выделяющийся на аноде кислород взаимодействует с графитовым анодом с образованием CO_2 и минеральной угольной кислоты поступающей 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 $\text{Вт}/\text{m}^3$ обрабатываемой воды.

На сегодняшний день на предприятиях ГП "Донецкая же-

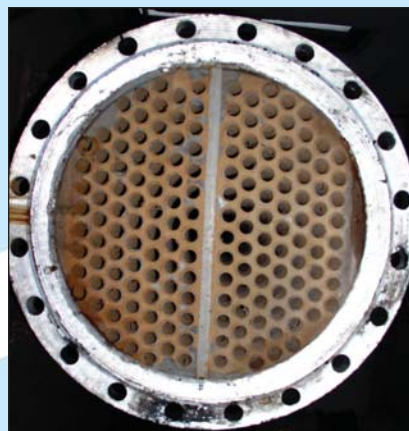
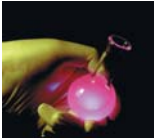


Рис. 3

лезная дорога" установлены десятки систем безреагентной антинакипной обработки воды БАУ, которые уже в течение двух лет работают как в системах отопления, так и горячего водоснабжения. Наблюдения за работой технологии БАУ показали высокую эффективность и гарантированную защиту теплообменного оборудования. Управление и питание реакторов системы БАУ осуществляют микропроцессорные системы управления позволяющие оптимизировать процесс осаждения солей накипеобразователей на катодах реакторов. Микропроцессорная система производит измерения всех необходимых параметров электролиза, напряжения, тока, расхода и температуры, и на основании этих измерений оптимизирует процесс электрохимических реакций с целью стабилизации параметров системы при минимальном расходе электроэнергии. В память микропроцессора каждый час заносятся все параметры работы системы. Просмотр архивных данных позволяет проследить за параметрами работы установок БАУ и при необходимости внести коррективы с целью обеспечения максимальной эффективности на каждом конкретном объекте.



В системах воздухо- и маслоохлаждения компрессорных станций полностью решена проблема защиты промежуточных и концевых воздухоохладителей и маслоохладителей от накипеобразования. Известно, что охлаждающая вода отдаёт отобранное тепло от воздухоохладителей и маслоохладителей в градирнях. При этом пресная (обессоленная вода) частично испаряется и частично за счёт распыления уносится из градирни, что приводит к значительному повышению концентрации накипеобразующих солей, и как следствие, интенсивное отложение накипи на холодильниках компрессоров.

Проведенные испытания на ряде компрессорных станций показали высокую эффективность защиты промежуточных и концевых воздухоохладителей, что позволяет рекомендовать данную технологию для всех компрессорных станций холодильных систем и водо-кольцевых газонасосных станций сис-



Рис. 4. Монтаж установки БАУ на котельной спортивного комплекса "Локомотив", г. Донецк

тем дегазации угольных шахт. Альтернативы предлагаемого способа при использовании градирен на сегодняшний день не существует. Интенсивность отбора накипеобразующих солей на установках БАУ на ком-

прессорных станциях при расходах охлаждающей воды до 50 м³/ч. составляет более 1 кг солей в сутки. Отложения солей на катодах реакторов рыхлые и легко удаляются при очистке.

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. Грановский М.Г., Лавров И.С., Смирнов О.В. Электрообработка жидкости. – Л. "Химия", 1976 г.
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., Никита 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. Алехин О.А. Основы гидрохимии. – Л.: Гидрометеиздат, 1970. – 92 с.
8. Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. – П.: Стройиздат, 1987. – 312 с.