

УДК 628.16.087:620.19+628.162.4

С. Е. АНТОНЕНКО

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ВОДОПОДГОТОВКИ

Рассмотрены теоретические предпосылки эффективности электрохимической водоподготовки. Выделены основные закономерности процесса электродиализа, приведена система уравнений, описывающая нестационарный низкотермический перенос ионов бинарного электролита. Приведены формулы, описывающие интенсивность накипеобразования в котлах.

электрохимическая водоподготовка, накипеобразование

На эффективность применения электрохимической водоподготовки для паровых котлов влияют, главным образом, два комплекса факторов:

- эффективность подготовки воды в электрохимическом аппарате;
- эффективность предотвращения накипеобразования в котле при подпитке электрохимически обработанной водой.

Электрохимическая водоподготовка должна обеспечить такое количество подпиточной воды, чтобы накипеобразование на поверхностях нагрева котлов либо полностью отсутствовало, либо было сведено к какому-то допустимому минимуму.

Как уже отмечалось выше, при обработке воды постоянным электрическим током в диафрагменном электролизере протекают два вида электрохимических процессов:

- электродиализ, т. е. миграция ионов растворенных солей под действием электрического поля;
- электрохимическое умягчение воды за счет действия продуктов электролиза воды.

Электродиализ преобладает в многокамерных диафрагменных аппаратах с малой толщиной камеры. В простых двухкамерных диафрагменных электролизерах могут преобладать процессы электрохимического умягчения.

Теоретическое рассмотрение электродиализа в проточных аппаратах при наличии в воде нескольких видов катионов и анионов является весьма сложной задачей. Этому посвящен ряд специфических научных работ [1–5].

Целью данной работы является выделение основных закономерностей электрохимической водоподготовки и процесса накипеобразования в котлах.

Для практических целей достаточно выделить основные закономерности процесса электродиализа. В этих целях может быть использована система уравнений, описывающая нестационарный низкотермический перенос ионов бинарного электролита (состоящего из одного вида катионов и одного вида анионов) под действием электрического поля:

- уравнение Нернста-Планка, описывающее поток ионов электролита

$$\bar{j}_i = -\frac{F}{RT} z_i D_i C_i \nabla \varphi - D_i \nabla C_i + C_i \bar{V}; \quad (1)$$

- условие материального баланса

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div}(\bar{j}_i), \quad i = 1, \dots, n; \quad (2)$$

- условие электронейтральности электролита

$$\sum_{i=1}^n Z_i C_i = Q; \quad (3)$$

– условие протекания электрического тока

$$\sum_{i=1}^n Z_i \bar{j}_i = \frac{i}{F} \quad (4)$$

– уравнение теплопроводности

$$\frac{\partial T}{\partial t} + (\bar{V}, \nabla T) = \frac{1}{\rho_0 c_p} (\lambda \Delta T - (\nabla \varphi, \bar{i})), \quad (5)$$

– уравнение Навье-Стокса

$$\frac{\partial \bar{V}}{\partial t} + (\bar{V}, \nabla) \bar{V} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla P + \nu \Delta \bar{V} + \frac{1}{\rho_0} \bar{f}_g, \quad (6)$$

$$\operatorname{div}(\bar{V}) = 0$$

где \bar{j}_i – поток i -го иона, моль/(см²·с);

Z_i – заряд иона;

D_i – коэффициент диффузии иона, м²/с;

$\nabla \varphi$ – градиент электрического потенциала;

ΔC_i – градиент концентрации иона в ячейке;

\bar{V} – скорость течения жидкости, м/с;

Q_i – плотность заряда фиксированных групп в мембране ($Q = 0$ для раствора);

\bar{i} – плотность электрического тока, А/см²;

R – универсальная газовая постоянная, 8,3144 Дж/(моль·К);

T – абсолютная температура, К;

$F = 96\,500$ кулонов/моль – число Фарадея;

ρ_0 – характерная плотность раствора, кг/м³;

c_p – удельная теплоемкость раствора, Дж/(кг·К);

λ – коэффициент теплопроводности раствора, Дж/(м·с·К);

ν – коэффициент кинематической вязкости, м²/с;

Δ – оператор Лапласа;

$\bar{f}_g = q \Delta \rho$ – плотность архимедовых сил плавучести;

q – ускорение свободного падения, м/с²;

$\Delta \rho = \rho - \rho_0$ – изменение плотности раствора.

Приведенные уравнения могут быть упрощены, если электрохимическую обработку проводить в неподвижном электролите, а также считать разогрев электролита и изменение плотности жидкости незначительными. В этом случае уравнения (5) и (7) можно не учитывать. Остается четыре уравнения (1–4), приведенные к виду:

$$\begin{cases} j_i = -\frac{F}{RT} z_i D_i C_i \nabla \varphi - D_i \nabla C_i \\ \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\operatorname{div}(\bar{j}_i), i = 1 \dots n \\ \sum_{s=1}^n Z_s C_s = Q_i \\ \sum_{i=1}^n Z_i \bar{j}_i = \frac{\bar{i}}{F} \end{cases} .$$

Здесь исключено действие скорости потока жидкости, т. к. $\bar{V} = 0$; кроме того, наблюдается только конвективная диффузия ионов. Можно сделать вывод, что изменения концентрации любого иона в воде зависит от градиента электрического поля $\nabla \varphi$, заряда иона Z_i и плотности электрического тока \bar{i} .

Электрохимическое умягчение воды протекает за счет продуктов электролиза, выделяющихся на электродах [5, 6]. Количество вещества G , выделяющегося за счет электролиза, определяется законом Фарадея [7]

$$G = \frac{I \cdot t}{26,8}, \text{ г-экв,}$$

где I – ток электролиза, А;

t – продолжительность пропускания тока, час;

26,8 – количество А·ч электричества, необходимое для выделения 1 г-экв любого вещества.

Удобнее отнести величину G к единице объема воды, тогда получим удельное выделение вещества из 1 м^3 воды

$$g = \frac{I \cdot t}{26,8W}, \frac{z - экв}{\text{м}^3},$$

где W – объем воды, м^3 .

В результате электролиза жесткость воды изменится на величину g , тогда можно записать

$$\mathcal{J} = \mathcal{J}_{исх} - \frac{I \cdot t}{26,8W}, \frac{z - экв}{\text{м}^3}, \quad (7)$$

В идеальном случае величина жесткости должна быть снижена до нуля, чтобы не было накипеобразования, тогда

$$\mathcal{J}_{исх} - \frac{I \cdot t}{26,8W} = 0.$$

Отсюда предельный удельный расход электричества на обработку 1 м^3 воды составит

$$\frac{I \cdot t}{W} = \mathcal{J}_{исх} 26,38, \text{ А} \cdot \text{ч} / \text{м}^3.$$

Обозначим

$$\frac{I \cdot t}{W} = \partial_3,$$

где ∂_3 – удельный расход электричества на обработку 1 м^3 воды (доза электричества).

Итак,

$$\partial_3 = 26,8 \mathcal{J}_{исх}, \text{ А} \cdot \text{ч} / \text{м}^3. \quad (8)$$

Таким образом, глубина электрохимического умягчения зависит от величины удельного расхода электричества ∂_3 . Отметим также, что для обеспечения длительной службы электродов большое значение имеет плотность электрического тока $i = I/S$, $\text{А} / \text{м}^2$, где S – площадь электродов, м^2 .

Выбор материала электродов предопределяет площадь электродов S и размеры камеры электролиза. Формула (8) не учитывает выход по току B [%], который зависит от вида выделяемых веществ, плотности тока и материала электродов, расстояния между электродами и напряженности электрического поля, перемешивания электролита и образования осадков [8]. В общем виде можно записать

$$\partial_3 = 26,8 \mathcal{J}_{исх} B / 100, \text{ А} \cdot \text{ч} / \text{м}^3. \quad (9)$$

Величина B обычно определяется экспериментально.

Эффективность предотвращения накипеобразования в котлах зависит, главным образом, от глубины умягчения воды при электрохимической водоподготовке. Кроме того, определенное значение имеет вид накипеобразующих веществ и их остаточная концентрация, величина удельного теплового потока через теплопередающую поверхность, материал поверхности нагрева, гидродинамические условия у стенок котла, температура воды в котле.

Существует большое количество формул, описывающих интенсивность накипеобразования в котлах. В частности, одной из наиболее простых и достаточно удачных можно считать следующую [9]

$$I = \beta \Delta c, \text{ г} / \text{м}^2 \text{ час}, \quad (10)$$

где Δc – концентрационный напор, $\text{г} / \text{м}^3$, равный разности $(c - c_0) = \Delta c$;

c – концентрация накипеобразования в воде;

c_0 – растворимость накипеобразователя;

β – коэффициент массопередачи, $\text{м} / \text{ч}$.

$$\beta = 0,023 \frac{D}{d} \text{Re}^{0,8} \text{Pr}^{1/3}, \text{ м} / \text{ч}, \quad (11)$$

где D – коэффициент молекулярной диффузии вещества в среде, $\text{м}^2 / \text{с}$;

d – диаметр трубы, на которую осаждается накипь, м ;

Re – число Рейнольдса;

Pr – диффузионное число Прандтля.

Преимуществом формулы (10) является учет движущей силы процесса осаждения накипи Δc , а также гидродинамических условий. Отметим, что электрохимическая обработка уменьшает движущую силу процесса Δc и снижает интенсивность накипеобразования пропорционально уменьшению Δc . Кроме того, в экспериментальной лабораторной установке следует использовать для нагрева воды трубы как можно меньшего диаметра. Это увеличит коэффициент массопередачи и усилит накипеобразование на лабораторном стенде, что позволит более ясно выразить противонакипный эффект электрохимической водоподготовки.

Размеры зародышей кристаллизации r накипеобразователя также зависят от пересыщения воды [10]

$$r = \frac{2\sigma M}{\rho R T \ln\left(\frac{c}{c_0}\right)}, \quad (12)$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости, Дж/м²;
 M – молекулярная масса выделяющегося вещества, для CaCO₃ $M = 100$;
 ρ – плотность вещества, для CaCO₃ $\rho = 2\,500$ кг/м³;
 c и c_0 – то же, что и в формуле (10).

Очевидно, что снижение концентрации накипеобразователя c путем электрохимического умягчения приводит к увеличению размеров зародышей. В работе В. П. Глебова [11] показано, что вероятность закрепления накипи на поверхности нагрева обратно пропорциональна размеру частиц в кубе. Экспериментами показано [12], что при электрообработке воды размер частиц накипи в воде увеличивается с 7–8 до 11–13 мкм, а на поверхностях нагрева закрепляются только частицы размером менее 10 мкм. Таким образом, электрохимическая обработка не только снижает концентрацию накипеобразователя в воде, но и способствует образованию более крупных микрокристаллов накипи в объеме воды, которое практически не способно осаждаться на стенках теплообменников.

ВЫВОДЫ

Из вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

- изменение концентрации любого иона в воде зависит от градиента электрического поля $\nabla\phi$, заряда иона Z_i и плотности электрического тока \vec{i} ;
- глубина электрохимического умягчения в большей степени зависит от величины удельного расхода электричества ∂_3 ;
- эффективность предотвращения накипеобразования в котлах зависит, главным образом, от глубины умягчения воды при электрохимической водоподготовке;
- электрохимическая обработка уменьшает движущую силу процесса осаждения накипи Δc и снижает интенсивность накипеобразования пропорционально уменьшению Δc ;
- электрохимическая обработка не только снижает концентрацию накипеобразователя в воде, но и способствует образованию более крупных микрокристаллов накипи в объеме воды, которые практически не способны осаждаться на стенках теплообменников.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шинкевич, Е. О. Экологически эффективная электролизная технология подготовки воды на объектах энергетики в структуре промышленных предприятий [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 03.00.16 / Шинкевич Е. О. – Казань : Казанский государственный энергетический университет, 2003. – 198 с.
2. Баштан, С. Ю. Электрохимическая очистка воды в аппаратах с разделительной керамической мембраной [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.21 / Баштан С. Ю. – Киев, 2009. – 222 с.
3. Письменский, А. В. Математическое моделирование электромембранных процессов очистки воды с учетом гравитационной конвекции [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 03.00.16 / Письменский А. В. – Краснодар : Кубанский государственный университет, 2006. – 148 с.
4. Уртенев, К. М. Моделирование тепломассопереноса в электродиализных аппаратах водоподготовки для парогенераторов ТЭС и АЭС [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.14.04 / Уртенев К. М. – Краснодар : Кубанский государственный технологический университет, 2011. – 210 с.
5. Найманов, А. Я. Электрохимическая технология водоподготовки для паровых котлов [Текст] / А. Я. Найманов, Н. И. Зотов, С. Е. Антоненко // Коммунальное хозяйство городов. Серия «Технические науки и архитектура». – Киев : Техніка, 2004. – Вып. 58. – С. 89–94.

6. Найманов, А. Я. Электрохимическое умягчение воды [Текст] / А. Я. Найманов, С. Е. Антоненко, С. В. Островская // Вісник Донбаської державної академії будівництва і архітектури. – Макіївка, 2001. – Вип. 2001-2(27) : Інженерні системи та техногенна безпека у будівництві. – С. 110–114.
7. Прикладная электрохимия [Текст] / [под ред. А. Л. Ротиняна]. – Л. : Химия, 1974. – 536 с.
8. Яковлев, С. В. Технология электрохимической очистки воды [Текст] / С. В. Яковлев, И. Г. Краснобородько, В. М. Рогов. – Л. : Стройиздат, Ленингр. отд-ние, 1987. – 312 с.
9. Карнауков, А. П. Закономерность отложения карбонатной накипи на теплообменных поверхностях в условиях нагрева природных вод [Текст] / А. П. Карнауков, В. В. Чернозубов, Л. Г. Васина // Вопросы атомной науки и техники. Опреснение соленых вод. – Свердловск, 1977. – № 2/10. – С. 30–36.
10. Сагань, И. И. Борьба с накипеобразованием в теплообменниках [Текст] / И. И. Сагань, Ю. С. Разладин. – Киев : Техника, 1986. – 134 с.
11. Внутритрубные образования в паровых котлах сверхкритического давления [Текст] / В. П. Глебов, Н. Б. Эскин, В. М. Трубачев [и др.]. – М. : Энергоатомиздат, 1983. – 240 с.
12. Найманов, А. Я. Противонакипная электрообработка воды в системах оборотного водоснабжения [Текст] : дис. ... д-ра техн. наук : 05.23.04 / Найманов А. Я. – Харьков, ХГТУСА, 1994. – 370 с.

Получено 02.10.2013

С. Є. АНТОНЕНКО
ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ЕФЕКТИВНОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ
ВОДОПІДГОТОВКИ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Розглянуто теоретичні передумови ефективності електрохімічної водопідготовки. Виділено основні закономірності процесу електродіалізу, наведена система рівнянь, що описує нестационарний низькотермічний перенос іонів бінарного електроліту. Наведено формули, що описують інтенсивність утворення накипу у котлах.

електрохімічна водопідготовка, утворення накипу

SVETLANA ANTONENKO
THEORETICAL PRECONDITIONS OF EFFICIENCY OF ELECTROCHEMICAL
WATER TREATMENT

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The theoretical preconditions of efficiency of electrochemical water treatment have been considered. The main regularities of process of an electro dialysis have been identified, the system of the equations describing non-stationary low-thermal transfer of ions of binary electrolyte has been given. The formulas describing intensity of a scaling in boilers have been given.

electrochemical water treatment, scaling

Антоненко Світлана Євгенівна – асистент кафедри міського будівництва та господарства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: електрохімічне зм'якшення води, нові матеріали і устаткування при проектуванні систем опалення.

Антоненко Светлана Евгеньевна – ассистент кафедры городского строительства и хозяйства Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: электрохимическое умягчение воды, новые материалы и оборудование при проектировании систем отопления.

Antonenko Svetlana – the assistant, Municipal Building and Economy Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: electrochemical softening the waters, new materials and the equipment at designing of systems of heating.