

**А. В. АНТОНОВ**

## ОЧИСТКА ТЕПЛОСЕТЕВОЙ ВОДЫ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫМ МЕТОДОМ

**АННОТАЦИЯ** Разработана технология комбинированного инертного анода не содержащего в своем составе благородных металлов и надежно работающего в процессе электролиза хлоридно-сульфатных растворов. На этой основе разработана стендовая установка электромембранного умягчения воды и проведены её стендовые испытания. Резко снизилось потребление реагентов, а энергозатраты составили всего 1,3 кВт·ч/м<sup>3</sup> обработанной воды. Полученная вода имеет карбонатный индекс 0,09 (мг-экв/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup> и может быть использована для подпитки теплосети.

**Ключевые слова:** металл-оксидный анод, электромембранное умягчение, карбонатный индекс, водоподготовка, питательная вода, соли жесткости.

**A. ANTONOV**

## TREATMENT OF THE HEATING SYSTEM WATER USING THE ELECTRO-MEMBRANE METHOD

**ABSTRACT** A method was developed to make a combined inert anode of plumbum dioxide on the titanium dioxide-manganese substrate that contains no precious metals and operates reliably during the electrolysis of chloride-sulfate solutions. On this basis the test unit for the electro-membrane water softening was developed and it was subjected to the bench tests. The technology consists in that the water passes through the cathode chambers of two-chamber membrane electrolyzer, including the separation of settled hardness salts, additional water softening in the sodium cation-exchange unit and its neutralization when it passes through the anode chambers of the electrolyzer. A number of required reagents is sharply decreased, and the amount of discharged mineralized drainages is also decreased, and the energy expenditures made up only 1,3 kW·h/m<sup>3</sup> of wastewater. The produced water has a carbonate index of 0,09 (mg-ekV/dm<sup>3</sup>)<sup>2</sup> and after the pH adjustment by ammonia it can be used to feed the heating system.

**Key words:** metal-oxide anode, electromembrane softening, carbonate index, water treatment, feed water, and hardness salts.

### Введение

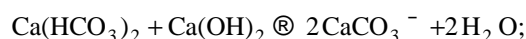
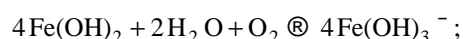
Большая часть вод Украины характеризуется высоким показателем минерализации. В результате этого умягчение воды является необходимым этапом в процессе водоподготовки воды для питания тепловых сетей. Водно-химический режим тепловых сетей должен обеспечить их эксплуатацию без повреждений и снижения экономичности, вызванных коррозией сетевого оборудования, а также образованием отложений и шлама в оборудовании и трубопроводах. Для выполнения этих условий показатель  $I_k$  – (карбонатный индекс) во всех точках системы должен быть в пределах значений –  $I_k \leq 0,5$  мг-экв/дм<sup>3</sup>, для закрытой системы при температуре нагрева сетевой воды (141–150) °С [1].

### Анализ состояния вопроса

Существующие в настоящее время схемы подготовки питательной воды для тепловых сетей основаны на принципе коагуляции, реагентного и химического умягчения воды поверхностных водоемов при обработке её ионообменными смолами [1]. Принципиальная схема такой обработки представлена на рис. 1.

Исходная вода из поверхностного водоема (реки, озера или водохранилища) пода-

ется на обработку в блок предварительной подготовки, состоящий из контактного осветлителя (КП) и механических зернистых фильтров (ФТМ), загруженных антрацитовой крошкой. Непосредственно в осветлитель из сборников с мешалкой ЗМ1 и ЗМ2 дозируется раствор коагулянта – железного купороса, и известковое молоко. Взаимодействуя со щелочностью воды и известковым молоком, купорос гидролизуются. Затем образовавшийся гидроксид двухвалентного железа кислородом воздуха, продуваемым через камеру хлопьеобразования, окисляется с образованием хлопьев гидроксида трёхвалентного железа  $Fe(OH)_3$ . Одновременно происходит удаление из воды части временной жесткости и щелочности с образованием осадка карбоната кальция. В некоторых случаях при значительной постоянной жесткости воды для её уменьшения к воде добавляют ещё и кальцинированную соду.



Образовавшиеся хлопья осадка адсорбируют на своей поверхности значительную часть органических веществ и сгущаются в конической части контактного осветлителя.

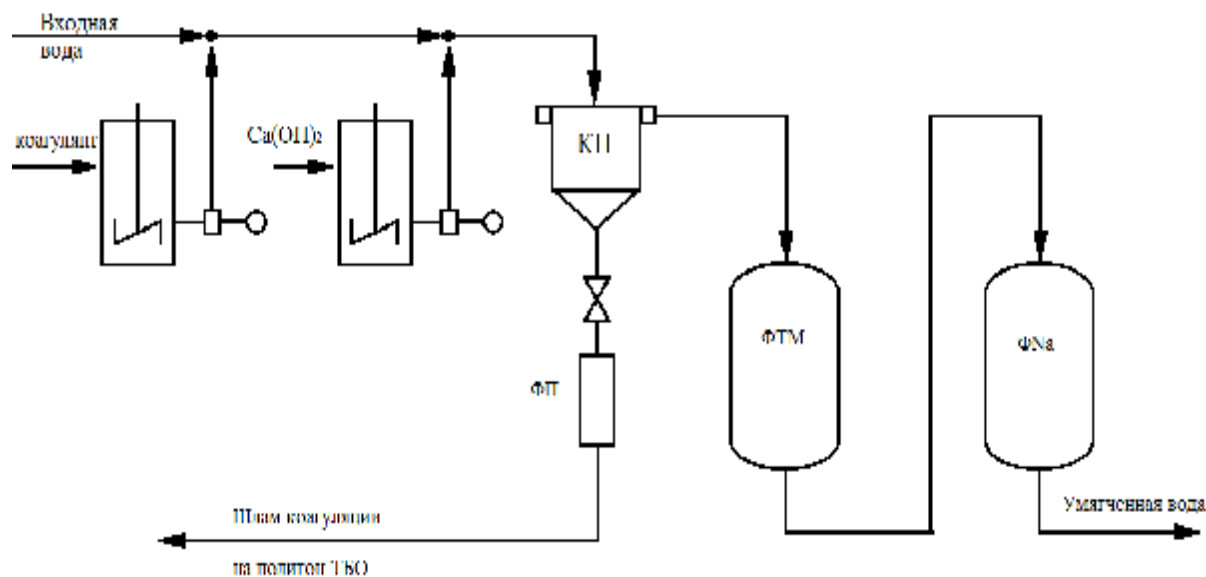


Рис. 1 – Принципиальная схема существующей подготовки сетевой воды:

КП – контактный осветлитель; ФТМ – фильтр трехслойный механический; ФП – фильтр-пресс; ФNa – натрий катионитовый фильтр; ТБО – твердые бытовые отходы;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – гашеная известь

Образовавшийся шлам откачивают на золоотвал или фильтруют на фильтр-прессе (ФП) и вывозят на свалку в виде кека.

Осветленная вода, дополнительно фильтруется на зернистых фильтрах ФТМ для отделения остатков взвешенных частиц. К сожалению, данная предварительная реагентная обработка не в состоянии обеспечить необходимые параметры воды для подпитки тепловых сетей. После перечисленных операций вода содержит  $1,8\text{--}3,2\text{ мг-экв/дм}^3$  остаточной жесткости, а её карбонатный индекс составляет  $0,9\text{--}1,6\text{ (мг-экв/дм}^3)^2$ . Такую воду приходится дополнительно доумягчать ионным обменом. Данный процесс осуществляется в натрий-катионитовых фильтрах. При этом из воды удаляются остатки солей жесткости и достигается необходимое снижение карбонатного индекса при сохранении коррозионной стабильности. При исчерпании обменной емкости смолы натрий-катионитовые фильтры регенерируются (5–8) % раствором хлорида натрия. Отработанный регенерат, содержащий  $2/3$  хлорида натрия и  $1/3$  хлоридов кальция и магния, сбрасывается в канализацию, и после разбавления общими стоками объекта – в окружающую среду.

В процессе умягчения воды катионообменная смола постепенно растрескивается и измельчается. Пыль катионита вымывается из фильтра при взрыхлении. Поэтому один раз в год производится догрузка 10 % катионита в фильтр [2, 3]. Существенными недостатками описанной схемы являются высокий расход поваренной соли и катионообменной смолы и образование значительных объемов минерализованных сточных вод.

Вариантом умягчения воды ионообменными смолами является обработка ее анионообменной смолой в  $\text{OH}^-$ -форме [4]. При этом, однако, резко возрастает щелочность воды, образуются минерализованные сульфатно-хлоридные сточные воды, процесс требует значительного расхода едкого натра на регенерацию анионообменной смолы. Кроме того, происходит пассивация анионообменной смолы отложениями на ее поверхности солей жесткости.

### Цель работы

Настоящая работа направлена на разработку способа электромембранного умягчения воды. Электромембранный метод умягчения воды является альтернативным по отношению к существующим. Для достижения поставленной цели нужно было решить следующие задачи:

- разработать принципиальную технологию процесса;
- разработать конструкцию и способ получения недорогого инертного анода;
- предотвратить пассивацию катионообменной мембраны электролизера в процессе переноса катионов из анолита в католит;
- смонтировать стендовую установку и провести её испытания с определением энергозатрат на проведение процесса.

### Изложение основного материала

Принципиальное технологическое решение процесса электромембранного умягчения воды состоит в следующем: исходная вода из поверхностного водоемника поступает на

предварительную подготовку, заключающуюся в дозировании в воду кальцинированной соды для полного перевода постоянной жесткости во временную. Кроме того, в воду дозируется органический флокулянт катионного и/или анионного ряда, который выполняет функцию железного коагулянта – хлопьеобразователя. Затем вода поступает в катодные камеры аппарата электромембранного умягчения. Сущность процесса электромембранного умягчения показана на рис. 2.

Катодная и анодная камеры электромембранного умягчителя разделяются катионообменной мембраной. При пропускании электрического тока через аппарат происходит образование щелочи в катодных камерах умягчителя и кислоты в анодных камерах. При этом содержащиеся в воде соли жесткости выпадают в осадок в виде карбоната кальция и гидроксида магния. Как показывают результаты исследований [5], электромембранное умягчение воды позволяет достичь примерно в 5 раз более глубокого удаления солей жесткости по сравнению с применяемым сегодня реагентным (содо-известковым) умягчением.

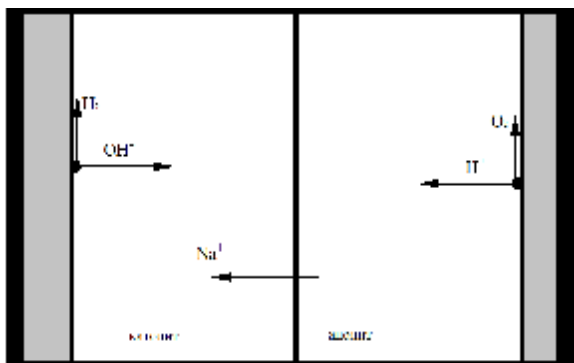


Рис. 2 – Сущность процесса электромембранного умягчения воды

После осветления католит имеет жесткость 0,2–0,3 мг-экв/дм<sup>3</sup>, общую щелочность на уровне 3–5 мг-экв/дм<sup>3</sup> и *pH* равный 11–11,5. Для нейтрализации воды и снижения ее общей щелочности ее подают в анодные камеры электромембранного умягчителя. При этом из воды удаляется излишняя щелочность, снижаясь до 0,1–0,2 мг-экв/дм<sup>3</sup>. Одновременно *pH* воды опускается до величины 6,8–7,2.

В процессе электромембранного умягчения воды через катионообменную мембрану переносятся все катионы, содержащиеся в анолите. Поскольку в католите после осветления содержится небольшое количество катионов жесткости, последние, переносясь через катионообменную мембрану из анолита в католит будут отлагаться на поверхности мембраны,

пассивируя её. Для предотвращения данного явления католит после осветления пропускали через ионообменный фильтр, загруженный катионитом КУ-2-8 в Na<sup>+</sup>-форме.

### Обсуждение результатов

Способ электрохимического (электро-мембранного) умягчения воды отличается существенным снижением использования реагентов и уменьшением количества либо полной ликвидацией сточных вод. Данный процесс можно использовать для коагуляции и обеззараживания воды. Его можно применять также для безреагентного умягчения, однако, промышленное использование тормозится отсутствием недорогих инертных анодов, не содержащих благородных металлов и их соединений. Нами был разработан способ изготовления комбинированного инертного анода с покрытием диоксидом плумбума на титан-диоксидномарганцевой подложке, не содержащего в своем составе благородных металлов и надежно работающего в процессе электролиза хлоридно-сульфатных растворов [6]. Также была разработана экономичная конструкция биполярного электрода с металлоксидной анодной стороной. При этом учитывали необходимость минимизации использования титана в связи с его дороговизной.

Технология получения электродов заключалась в следующем. Титановую сетку, полученную из листа толщиной 0,8 мм методом просечки-вытяжки, приваривали к титановым крепежным шпилькам, а затем покрывали слоем диоксида марганца путем термического нанесения. Затем крепежные элементы сетки пропускали через лист диэлектрического материала и прикрепляли к листу углеродистой стали с приваренной к нему выносной стальной сеткой. Места прохода крепежных элементов через лист диэлектрика герметизировали.

Полученную конструкцию устанавливали в стендовую установку для электрохимического нанесения диоксидно-свинцового покрытия на титановую сетку с диоксидно-марганцевым подслоем. При этом катодную сторону электрода защищали от осаждения диоксида свинца специальными изолирующими прокладками.

Принципиальная технологическая схема электромембранного умягчения воды приведена на рис. 3.

Исходная вода обрабатывается раствором органического флокулянта и, в необходимых случаях, для перевода всей жесткости в карбонатную, раствором кальцинированной соды. Затем вода пропускается через катодные камеры электромембранного умягчителя Э. В результате электромембранной обработки из воды выпадают хлопьевидные осадки карбоната кальция и

гидроксида магния. Затем вода осветляется в контактном осветлителе КП и трехслойном механическом фильтре ФТМ и окончательно доумягчается в натрий-катионитовом фильтре

ФNa. После этого вода направляется в анодные камеры электромембранного умягчителя, где происходит удаление избыточной щелочности и снижение  $pH$ .

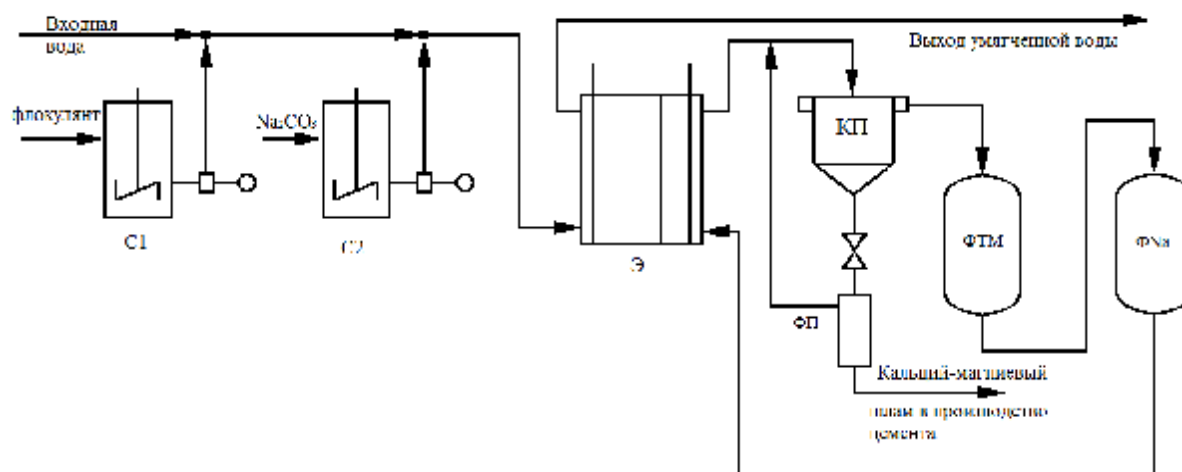


Рис. 3 – Принципиальная схема электромембранного умягчения воды:

КП – контактный осветлитель; ФТМ – фильтр трехслойный механический; ФП – фильтр-прес;

ФNa – натрий катионитовый фильтр; Э – электромембранный умягчитель;

C1, C2 – подготовительные емкости для смешивания реагентов

В соответствии с данным описанием была изготовлена и собрана стендовая установка электроосаждения металлоксидных электродов и электромембранного умягчения воды. Стендовый умягчитель представлял собой двухячеечный мембранный электролизер, анодные и катодные камеры которого были разделены катионообменными мембранами CMI 9000 производства фирмы «Membrane International Inc». В качестве электродов использовались изготовленные на стендовой установке экономичные биполярные и монополярные электроды с металлоксидным покрытием титановой сетки. Площадь мембран и электродов составляла  $2 \text{ дм}^2$ . В ходе стендовых испытаний обработке подвергалась харьковская водопроводная вода, имевшая  $pH$  7,2, общую жесткость  $6,8 \text{ мг-экв/дм}^3$  и общую щелочность  $7,0 \text{ мг-экв/дм}^3$  (карбонатный индекс  $47,6 \text{ (мг-экв/дм}^3)^2$ ). В результате стендовых испытаний установлено, что обработанная вода имеет  $pH$  6,8–7,2, общую щелочность и общую жесткость  $0,3 \text{ мг-экв/дм}^3$ . Таким образом, карбонатный индекс воды составляет  $0,09 \text{ (мг-экв/дм}^3)^2$  и после добавления аммиака вода может быть использована для подпитки теплотрассы. Плотность тока электролиза составляла  $68 \text{ А/м}^2$ , напряжение на ячейке – 6 В, выход по току на образование NaOH – 84 %. Таким образом, общие энергозатраты на проведение процесса умягчения составили  $1,3 \text{ кВт-ч/м}^3$  обработанной воды.

#### Выводы

Разработан способ получения комбинированного инертного анода с покрытием из диоксида плумбума на титан-диоксидномарганцевой подложке, не содержащего в своем составе благородных металлов и надежно работающего в процессе электролиза хлоридно-сульфатных растворов. На этой основе разработана стендовая установка электромембранного умягчения воды и проведены ее стендовые испытания. При этом резко снижается требуемое количество реагентов, а энергозатраты составили всего  $1,3 \text{ кВт-ч/м}^3$  обработанной воды. Полученная вода имеет карбонатный индекс  $0,09 \text{ (мг-экв/дм}^3)^2$  и после корректировки  $pH$  аммиаком может быть использована для подпитки теплотрассы.

#### Список литературы

- 1 Правила технічної експлуатації теплових установок і мереж [Текст] : затв. наказом МІНПАЛІВЕНЕРГО України 2007 р., № 71 ; зареєстровано в Міністерстві юстиції України 05.03.2007 р., №179/1340064. – Режим доступу: <http://zakon3.rada.gov.ua/laws/show/z0197-07>. – Назва з екрану. – 11.12.2015.
- 2 Любавина, Е. А. Разработка ресурсосберегающего процесса регенерации ионообменных фильтров [Текст]/ Е. А. Любавина, В. Г. Михайленко, В. А. Мольская // Вестник НТУ «ХПИ». Серия: № 10 (Технологии в машиностроении). – 2002. – Вып. 9, Т. 1. – С. 44–49.
- 3 Любавина, О. О. Використання слабкокислотного катіоніту для кондиціонування води [Текст] / О. О. Любавина, В. Г. Михайленко, В. С. Парикін // Труды Одесского политехнического университета:

- Научный и производственно-практический сборник по техническим и естественным наукам. – Одесса, 2007. – Вып. 3(27). – С. 239–241.
- 4 **Кучерик, Г. В.** Исследование процессов умягчения при деминерализации шахтных вод на анионите АВ-17-8 [Текст] / **Г. В. Кучерик, Ю. А. Омельчук, Н. Д. Гомеля** // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2013. – № 2/11(62). – С. 35–37. – ISSN 1729-3774.
  - 5 **Антонов, А. В.** Перспективы эксплуатации мембранного оборудования в водоочистных системах [Текст] / **А. В. Антонов, В. А. Юрченко, В. Г. Михайленко** // Науковий вісник будівництва. – 2015. – № 3(81). – С. 121–124.
  - 6 **Юрченко, В. А.** Бессточная переработка отработанных вод гидрофрекинга [Текст] / **В. А. Юрченко, В. Г. Михайленко, А. В. Антонов, О. И. Князева** // Проблемы водопостачання, водовідведення та гідровліки : Науково-технічний збірник. – Київ : Київський Національний Університет Будівництва і Архітектури, 2015. – Вип. 25. – С. 314–320.
  - 2 **Lubavina, E. A., Mykhaylenko, V. G. and Mol's'ka, V. A.** (2002), <sup>2</sup>Razrabotka resursosberegajushhego processa regeneracii ionoobmennih fil'trov [Development of resource-saving process of regeneration of ion exchange filters]<sup>2</sup>, *Bulletin of NTU "KhPI"*, issue 9, vol. 1, pp. 44–49.
  - 3 **Lubavina, E. A., Mykhaylenko, V. G. and Parykin, V. S.** (2007), <sup>2</sup>Vykorystannja slabokyslotnogo kationitu dlja kondycijuvannja vody [Using a weakly acidic cation exchanger for water conditioning]<sup>2</sup>, [Proceedings of the Odessa Polytechnic University : Science and production and practical compilation of technical and natural sciences], issue 3(27), pp. 239–241.
  - 4 **Kucherik, G. V., Omel'chuk, U. A. and Gomelja, N. D.** (2013), <sup>2</sup>Yssledovanye processov umjagchenija pry demyneralizaciyu shahtnyh vod na anyonyte [Study of softening of demineralization of mine water on the anion exchanger АВ-17-8]<sup>2</sup>, *Eastern European advanced technology magazine*, no. 2/11(62), pp. 35–37, ISSN 1729-3774.
  - 5 **Antonov, A. V., Iurchenko, V. A. and Mykhaylenko V. G.** (2015), <sup>2</sup>Perspektyvy ekspluatatsiy membrannogo oborudovannja v vodoochystnyh systemah [Prospects for operation of the membrane equipment in water treatment systems]<sup>2</sup>, [Scientific Bulletin building], no 3(81), pp. 121–124.
  - 6 **Iurchenko, V. A., Mykhaylenko, V. G., Antonov, A. V. and Kniazeva, O. I.** (2015), <sup>2</sup>Besstochhnaja pererabotka otrabotan-nyh vod gydrofreakynga [Waste-free processing waste water of freking]<sup>2</sup>, [The problems of water supply, drainage and hydraulics : Scientific and technical collection], issue 25, pp. 314–320.

#### Bibliography (transliterated)

- 1 (2007), <sup>2</sup> Pravyla tehnicnoi' ekspluatacii' teplovyh ustanovok i merezh [Rules of technical operation of thermal installations and networks]<sup>2</sup>, Registered with the Ministry of Justice of Ukraine 05 March 2007, No. 179/1340064, Kiev, Ukraine, available at: <http://zakon3.rada.gov.ua/laws/show/z0197-07> (Accessed 11 Decmber 2015).
- 6 **Iurchenko, V. A., Mykhaylenko, V. G., Antonov, A. V. and Kniazeva, O. I.** (2015), <sup>2</sup>Besstochhnaja pererabotka otrabotan-nyh vod gydrofreakynga [Waste-free processing waste water of freking]<sup>2</sup>, [The problems of water supply, drainage and hydraulics : Scientific and technical collection], issue 25, pp. 314–320.

#### Сведения об авторах (About authors)

**Антонов Алексей Валентинович** – ведущий инженер Отдела нетрадиционных энерготехнологий № 49, Институт Проблем Машиностроения им А. Н. Подгорного Национальной академии наук Украины, г. Харьков, Украина; тел. +38 (097) 914-30-89, e-mail: [drednouta1@ukr.net](mailto:drednouta1@ukr.net).

**Antonov Aleksey** – Leading engineer, Department of unconventional energy technologies № 49, Institute of Problems of Mechanical Engineering A.N. Podgorny NAS of Ukraine, Kharkov, UKRAINE.

*Пожадуїста ссылайтесь на эту статью следующим образом:*

**Антонов, А. В.** Очистка теплосетевой воды электрохимическим методом [Текст] / **Антонов А. В.** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Енергетичні та теплотехнічні процеси й устаткування. – Харків : НТУ «ХПІ», 2016. – № 10(1182). – С. 148–152. – Бібліогр. : 6 назв. – ISSN 2078-774X. – doi: 10.20998/2078-774X.2016.10.22.

*Please cite this article as:*

**Antonov A.** (2016), <sup>2</sup>Treatment of the Heating System Water Using the Electro-Membrane Method<sup>2</sup>, *Bulletin of NTU "KhPI". Series: Power and heat engineering processes and equipment*, no. 10(1182), pp. 148–152, ISSN 2078-774X, doi: 10.20998/2078-774X.2016.10.22.

*Будь ласка посилайтесь на цю статтю наступним чином:*

**Антонов О. В.** Очистка тепломережевої води електромембранним методом [Текст] / **О.В. Антонов** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Енергетичні та теплотехнічні процеси й устаткування. – Харків : НТУ «ХПІ», 2016. – № 10(1182). – С. 148–152. – Бібліогр. : 6 назв. – ISSN 2078-774X. – doi: 10.20998/2078-774X.2016.10.22.

**АНОТАЦІЯ** Розроблено технологію комбінованого інертного аноду, що не містить у своєму складі благородних металів і надійно працює в процесі електролізу хлоридно-сульфатних розчинів. На цій основі розроблено стендовий пристрій електромембранного пом'якшення та проведено його стендові випробовування. Щодо різко знизило потребу реагентів, а енергозатрати склали усього 1,3 кВт·ч/м<sup>3</sup> обробленої води. Отримана вода має карбонатний індекс 0,09 (мг-екв/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup> і може бути використана для підживлення тепломережі.

**Ключові слова:** метал-оксидний анод, електромембранне пом'якшення, карбонатний індекс, водопідготовка, живильна вода, солі жорсткості.

*Поступила (received) 22.01.2016*