

ВОЗМОЖНОСТЬ УНИПОЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВТОРИЧНОЙ ВОДЫ ТЭС ОТ МЕДИ

Н.В. Негуторов, А.В. Гацембилер, Н.В. Пыхова

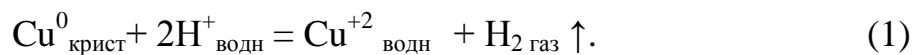
Загрязнение воды на теплоэлектростанциях ионами меди ограничивает ее повторное использование в технологических процессах и препятствует сбросу вторичной воды в естественные водоемы. Количество ионов меди в воде определяется количественным соотношением протонов и гидроксидов. Изменяя их количественное соотношение, можно увеличивать концентрацию ионов меди в воде либо вызывать их оседание в виде кристаллов меди и очистку воды от меди. Электрохимическая генерация гидроксидов без увеличения количества протонов способна усилить процесс перехода ионов из растворимой формы в нерастворимую кристаллическую и удалять медь из воды.

Ключевые слова: вторичная вода, тепловая электрическая станция, ионы меди, протон, гидроксид, доноры электронов, двойной электрический слой, восстановление, окисление, электрохимическая очистка.

Ряд ответственных узлов тепловых электрических станций (ТЭС) изготавливается из меди и ее сплавов. Медь считается металлом, устойчивым к коррозии в воде и в большинстве ее слабых растворов. Выбор меди в качестве конструкционного материала для тепловых узлов обусловлен особенностью химического поведения: медь может взаимодействовать только с нагретыми кислородсодержащими кислотами с образованием соответ-

вующих ионов. В технологической воде ТЭС, не содержащей кислород, при комнатной температуре некоторые из активных ионов, в частности протоны, присутствуют в ничтожных количествах ($\text{pH} \geq 7,5 \dots 8,5$).

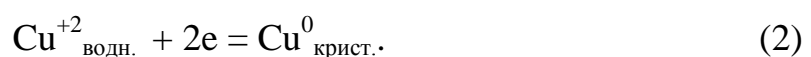
Химическая активность воды при рабочих температурах паровых котлов и турбин более 300°C существенно возрастает вследствие существенной диссоциации молекул воды на гидроксил и протон, а также высокой энергии протонов. Воздействие на поверхность медных частей тепловых установок ТЭС потоком высокотемпературного водяного пара или перегретой воды приводит к выбиванию молекул меди из внутренней поверхности тепловой аппаратуры, окислению молекул до ионов Cu^{2+} и их растворению в технологической воде. Переход частиц меди из кристаллической фазы в окисленную форму ионов меди и загрязнение воды, контролируется химической активностью «перегретых» протонов в высокотемпературном паре:



Повторное использование «омедненной» воды может вызвать усиление коррозии внутренних поверхностей основных тепловых агрегатов ТЭС. Сброс воды, загрязненной ионами меди даже в малых концентрациях, в рыбоохранные водоемы запрещен санитарными правилами и нормами (ПДК_{рх}).

Ион Cu^{+2} хорошо растворяется в воде, т.е. является термодинамически и кинетически устойчивой водной формой меди. Изменение внешних условий после окончания технологического цикла на ТЭС – снижение температуры и давления – практически не оказывает влияние на концентрацию раствора иона меди в воде. Вместе с тем химическое состояние воды и в первую очередь ее кислотность (основность), т.е. количественное соотношение ионов водорода – протонов (H^+) и гидроксильных групп (OH^-), оказывает решающее влияние на форму существования меди в воде: окисленную – ионную, или восстановленную – кристаллическую. Увеличение содержания протонов – уменьшение pH ниже равновесного, усиливает окислительные свойства воды. Увеличение pH воды сверх равновесного значения усиливает восстановительные свойства воды.

Увеличение в воде количества протонов, которые являются эффективными акцепторами электронов, стабилизирует ионную окисленную форму меди Cu^{+2} и предотвращает выпадение меди из воды в виде отдельной фазы – в виде осадка кристаллической меди. Напротив, рост pH воды в результате увеличения количества гидроксидов, являющихся донорами электронов, способствует восстановлению ионов меди до атомов меди и развитию процесса кристаллизации меди:



Отдельные атомы меди гидрофобны и не растворимы в воде. Стремление системы «вода – атомарная медь» к минимуму свободной энергии, должно приводить к разделению на две независимые системы – чистую воду и чистую кристаллическую медь. Отделившиеся от воды атомы меди должны ее покинуть и осесть в виде отдельной фазы. Однако из кинетических соображений можно предположить, что отдельные атомы меди будут оседать крайне медленно и гипсометрическое распределение меди при естественном оседании будет незначительным.

В силу гидрофобности существование отдельных атомов меди в воде термодинамически затруднено. Поэтому отдельные атомы должны стремиться к объединению в гидрофобные ассоциаты, имеющие возможно меньшую величину поверхностной энергии взаимодействия с водой, и соответственно, минимальную поверхность контакта с молекулами воды. Образовавшиеся ассоциаты меди – зародыши кристаллизации, при некотором избытке гидроксидов за счет притока свободных атомов Cu^0 достаточно быстро вырастают до размеров микрокристаллов меди. При быстром процессе восстановления ионов меди создается существенный дефицит гидроксидов и, соответственно, замедляется и прекращается рост кристалликов меди. Стабилизацию мелких кристалликов меди в диапазоне коллоидных размеров обеспечивает формирование на их поверхности двойного электрического слоя (ДЭС). В химически чистой воде, применяемой на ТЭС, в качестве ионов ДЭС могут выступать в первую очередь гидроксиды и протоны. Изменяя их количественное соотношение в воде можно укреплять или разрушать коллоиды кристаллической меди. Можно стабилизировать коллоидную систему с ядрами – мелкими кристалликами меди, либо вызывать коагуляцию коллоидных частиц, укрупнение их ядер и седиментацию с образованием осадка из крупных частиц меди.

При охлаждении воды, использованной на ТЭС, в открытых емкостях происходит ее насыщение углекислым газом из воздуха, т.е. естественное закисление до $\text{pH} \leq 5$. Увеличение концентрации протонов приводит к торможению процесса восстановления водных ионов меди, изменению строения ДЭС, медленной коагуляции коллоидных частиц и длительному оседанию мелких частиц. При таком естественном «старении» водного раствора меди процесс осаждения кристаллической меди оказывается кинетически существенно замедленным. Как результат такого процесса – осадок меди представляет собой рыхлое водонасыщенное образование, состоящее из мелких частиц кристаллической меди, объединенных в рыхлый осадок.

Таким образом, стремление воды очиститься от растворенных ионов меди является термодинамически обусловленным, но кинетически задержанным процессом. Снять кинетические ограничения позволяют различ-

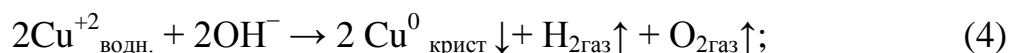
ные внешние воздействия: естественные (воздействие света, усиление карбокислотности воды) или искусственные (специальные реагенты и электрохимические процессы). В водных системах, содержащих ионы, электрохимические методы очистки имеют очевидные технологические преимущества в силу большего числа возможных управляющих воздействий и позволяют достичь полного извлечения ионов меди из воды при низких затратах на весь процесс очистки.

Технология электрохимической очистки основана на термодинамически обусловленном стремлении системы «вода – растворенная медь» перейти в более устойчивое термодинамическое состояние. В качестве воздействия, ускоряющего процесс этого перехода в состояние равновесия, используется универсальный принцип смещения термодинамического равновесия Ле-Шателье – Брауна. Целевой задачей смещения равновесия является усиление процесса осаждения ионной меди, растворенной во вторичной воде ТЭС, путем увеличения количества доноров электронов в виде гидроксильных групп. Ускорение процесса восстановления ионов меди пропорционально объему воды, который подвергается внешнему воздействию. При электрохимическом воздействии ускорение пропорционально площади поверхности электрода, соприкасающейся с водой (суммарному объему ДЭС на электроде), а также величине напряжения, приложенного к электроду.

Внешнее воздействие заключается в электрохимическом ускорении процесса разложения молекул воды на протоны и гидроксилы в количестве, превышающем равновесное для данных термодинамических условий (3):



Гидроксил, участвуя в восстановлении иона меди, окисляется до атомарного кислорода и водорода (4):



Метастабильные в воде формы атомарных водорода и кислорода переходят в стабильные молекулярные формы и покидают водную систему в виде молекулярных газов водорода и кислорода.

Избыток протонов, формирующийся при восстановлении ионов меди, может выступать в качестве фактора, стабилизирующего коллоидное состояние меди, задерживать коагуляцию коллоидных частиц и их осаждение. Поэтому процесс осаждения меди из воды требует постоянной генерации гидроксидов. Это количество может поступать в раствор при постоянном электрохимическом воздействии на молекулы воды, находящихся непосредственно у поверхности электрода.

Без перемешивания раствора лимитирующей стадией процесса электрохимической очистки воды от ионов меди является диффузия ионов

с поверхности электрода в окружающий объем воды. По мере электрохимической «наработке» необходимой концентрации гидроксидов, увеличивается скорость восстановления ионов меди, которая через определенное время достигает своей постоянной максимальной величины.

Время установления стационарного режима процесса восстановления ионов меди из водного раствора определяется концентрацией генерируемых гидроксидов, скоростью диффузии гидроксидов с поверхности электрода в объем воды, а также обрабатываемым объемом водного раствора меди. Это время сравнимо со временем установления стационарного процесса очистки воды от ионов железа магнитными и электромагнитными методами и существенно меньше времени очистки с помощью ультрафиолетового излучения.

Опытная проверка возможности очистки вторичной воды ТЭС от меди при униполярной анодной поляризации показала, что при токах, равных токам естественной утечки источника электрического напряжения, ПДК_{рх} меди во вторичной воде ТЭС достигается через 7–9 суток и поддерживается без смены источника поляризации в течение 6 месяцев. Продуктами очистки являются вторичная вода ТЭС, соответствующая ПДК_{рх}, и металлическая медь в виде гранул. Материальный баланс процесса очистки показывает, что количество меди, выпавшей в осадок при электрохимическом способе удаления, достигает 90–98 % количества меди, растворенной во вторичной воде ТЭС.

[К содержанию](#)