

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ БЕЗРЕАГЕНТНОГО УМЯГЧЕНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИИ ВОДЫ В ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКЕ

Виктор КОВАЛЕВ, Ольга КОВАЛЕВА

Научно-исследовательский центр прикладной и экологической химии

Se examinează problemele teoretice și practice de prevenire a formării calcarului într-un echipament termoenergetic. A fost propusă metoda electromagnetă dirijată de cristalizare a sărurilor care condiționează duritatea temporară a apei circulante. La această tratare structura cristalină a calcarului de tip calcit, care se depune pe suprafețele echipamentului termoenergetic și are o rețea cristalină romboedrică deformată cu parametrul $a = 6,37 \text{ \AA}$, este transformată în structură de tip aragonit - structură rombică pseudohexagonală cu parametrii $a = 4,95 \text{ \AA}$, $b = 7,96 \text{ \AA}$, $c = 5,73 \text{ \AA}$. Structura de tip aragonit se cristalizează în volumul apei tratate și poate fi ușor înlăturată din sistem.

Se descrie dispozitivul pentru generarea impulsurilor electromagnetice în apă, au fost determinați parametrii optimi ai câmpului electromagnetic de frecvență înaltă, s-a studiat efectul microcantității de particule magnetice susceptibile de a stabili acest proces. Au fost propuse soluții noi pentru dedurizarea apei fără reagenți și stabilizarea proprietăților ei, care pot fi aplicate în sisteme de încălzire autonome și centralizate, cazangerii industriale, precum și în termoenergetică.

Theoretical and practical problems are discussed on scaling prevention in heat- and power equipment. For this scope the method of pulse electromagnetic transformation of crystallization processes of carbonic hardness salts in circulating water was proposed. Under such treatment, calcite crystal structure of scale, which is deposited on the walls of heat- and power equipment and characterized with the face-centered rhombohedral lattice of distorted cube with the lattice parameter $a = 6,37 \text{ \AA}$, is transformed into the aragonite one having pseudohexagonal rhombic structure with the parameters $a = 4,95 \text{ \AA}$, $b = 7,96 \text{ \AA}$, $c = 5,73 \text{ \AA}$. Aragonite structure is crystallized in the bulk of treated water and can be easily eliminated from the system.

The device is described for the generation of pulse electromagnetic impact on water, and optimal parameters of high-frequency field are given. The influence of micro-amounts of magnetic perceptible particles on the process stability is studied. New solutions are proposed to soften water without chemicals and to stabilize its properties. These solutions can be used in autonomous and centralized heating systems, industrial boiler houses and heat and power engineering.

Несмотря на достижения в области снижения карбонатной жесткости воды посредством реагентных, ионообменных и термических методов [1,2], эта проблема остается актуальной, поскольку приводит к отложениям солей жесткости в виде накипи на внутренней поверхности теплообменной аппаратуры и большим экономическим и энергетическим затратам. Распространение получили процессы умягчения воды в магнитном поле, однако отсутствует теоретическое обоснование их механизма, в связи с чем они являются трудноуправляемыми и ненадежными.

Жесткость воды обусловлена тем, что бикарбонаты кальция и магния в ней при повышении температуры от $55-60^\circ\text{C}$ переходят в труднорастворимые карбонатные соединения, с одновременным выделением углекислого газа и молекул воды по реакции: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \leftrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Вследствие этого на внутренней поверхности трубопроводов карбонаты, имеющие кальцитную кристаллическую структуру, осаждаются в виде накипи на горячих частях котлов, трубопроводах и арматуре. Кристаллизация может происходить также вследствие внутреннего трения воды о поверхность трубопроводов. Образование слоев из твердых кристаллов, осаждающихся на поверхности, постепенно уменьшает размеры протоков в трубах и производительность отопительных котлов.

Так, вода с исходным значением жесткости 10 мг экв/л , при протоке $3,5 \text{ литра}$ в минуту, образует на поверхности труб за год при температуре 60°C $4,8 \text{ кг}$ отложений на единицу площади, а при температуре 80°C – до $29,9 \text{ кг}$ за год. При этом толщина слоя отложений достигает 4 мм , что приводит к снижению производительности котлов на 25% .

Реакция превращения бикарбонатов в карбонаты является обратимой, равновесие которой может сдвигаться в прямую и обратную сторону, в зависимости от pH и концентрации компонентов воды. По мере накопления углекислоты в закрытых системах рециркуляции воды, ее pH смещается в кислую область, она утрачивает стабильность и приобретает химическую агрессивность, которая на первоначальном этапе может способствовать растворению части накипи на трубопроводах, но в дальнейшем приводит к коррозии металла.

Одним из объяснений механизма воздействия магнитного поля на процессы умягчения воды при ее магнитной обработке является изменение процесса кристаллообразования, в результате чего взамен кальцитной структуры осаждающиеся соли приобретают арагонитную кристаллическую форму частиц, формирующихся в объеме воды и в виде мелкодисперсной взвеси рециркулирующих в системе теплосетей. Этот процесс инициируется на ферромагнитных центрах кристаллизации в объеме обрабатываемой воды. Однако количество таких центров кристаллизации является нестабильным и зависит от многих случайных неуправляемых факторов, вследствие чего электромагнитная обработка воды становится недостаточно эффективной. При этом образующаяся агрессивная углекислота воздействует на карбонатные соединения, которые вновь растворяются, переходя в исходные бикарбонаты кальция и магния, щелочность и pH воды вновь повышаются, вода с течением времени теряет приобретенные свойства, и через несколько суток первоначальное значение ее жесткости восстанавливается. Одна из возможных причин нестабильности процесса умягчения воды может быть связана с отсутствием или недостаточным количеством в обрабатываемой воде ферромагнитных коллоидных частиц железа как центров кристаллизации в условиях электромагнитного воздействия на нее.

В последнее время получают распространение технологии импульсного электромагнитного воздействия на воду, публикации которых носят, в основном, рекламный характер. Однако эти процессы представляют определенный практический интерес, так как относятся к безреагентной технологии, обладают низкой энергоемкостью и являются дешевыми. Для возможности управления этими процессами возникла необходимость объяснения некоторых их теоретических положений для совершенствования и повышения эффективности стабилизационной обработки воды. Это потребовало постановки исследований для установления оптимальных условий электромагнитного воздействия на воду и управления процессом кристаллизации солей жесткости в ней.

В целях реализации этого процесса разработано специальное устройство (рис.1) для формирования двухполярных стабилизированных импульсов тока с плавно изменяющейся частотой в прямом и обратном направлении, преобразующих кристаллы солей жесткости с кальцитной структурой, которые обычно осаждаются на поверхностях нагревательного контура, в арагонитную структуру, которая кристаллизуется в объеме обрабатываемой воды [3,4].

Особенность работы разработанного устройства для электромагнитного преобразования кристаллов солей жесткости и умягчения воды состоит в том, что переменное сетевое напряжение от трансформатора 1 подается на выпрямитель 2, а затем с его положительного вывода – на стабилизатор тока 3 и открытый ключ 5 на вывод «а» нагрузки 9. Одновременно отрицательное напряжение от выпрямителя 2 подается через датчик тока 14, открытый ключ 8 соединен с выводом «b» нагрузки 9, создавая электромагнитное поле одной направленности.

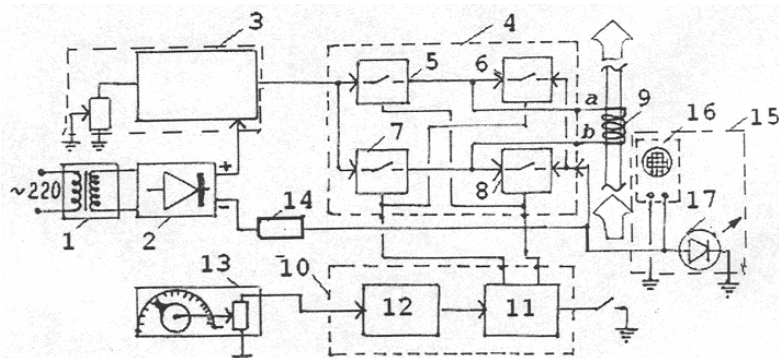


Рис. 1. Схема устройства для электромагнитного преобразования кристаллических структур солей жесткости в воде для ее умягчения: 1 - силовой трансформатор; 2 - выпрямитель; 3 - регулируемый стабилизатор тока; 4 – коммутатор полярности; 5, 6, 7 и 8 – электронные ключи; 9 – катушка нагрузки диагонали электрического моста; 10 – генератор управляющих импульсов; 11 - формирующий каскад; 12 – задающий генератор импульсов; 13 - датчик частоты; 14 - датчик тока; 15 - система контроля сигнала; 16 - осциллограф; 17 - пороговый световой индикатор [3].

Через время, определяемое полупериодом работы задающего генератора, ключи 5 и 8 закрываются, а ключи 6 и 7, соответственно, открываются, при этом вывод «а» нагрузки 9 подключается к отрицательному выводу выпрямителя 2, а вывод «b» – к стабилизатору тока 3. Таким образом, попеременное открывание и закрывание ключей непрерывно меняет полярность напряжения на нагрузке 9. При этом нагрузка 9 выполняется в виде катушки с намотанным многожильным монтажным проводом на подающий трубопровод водопроводной воды нагревательного контура. Вследствие этого электромагнитное поле в ней меняется на обратное, при этом ток через нагрузку имеет форму двухполярных прямоугольных импульсов.

С помощью задающего генератора 12 и формирующего каскада 11 в составе управляющего генератора импульсов 10, время открывания и закрывания ключей плавно меняется от периода к периоду, возрастая от минимального значения 5 мкс до 200 мкс, а затем также плавно, с шагом от 5 до 10 мкс, уменьшаясь до первоначальной величины периода. Этот процесс изменения периода колебаний непрерывно повторяется, обеспечивая соответствующее изменение электромагнитных колебаний в нагрузке 9. При этом с помощью датчика 13 частоты можно регулировать изменение диапазона частоты колебаний от 1 до 10 кГц. Параметры выходного сигнала оптимизируются в зависимости от качества заданных технологических условий обрабатываемой воды и устанавливаются системой контроля 14 визуальным осциллографом 16 и световым индикатором 17. При этом для упрощения процесса регулирования с помощью осциллографа 16 может быть проградуирован датчик частоты 13.

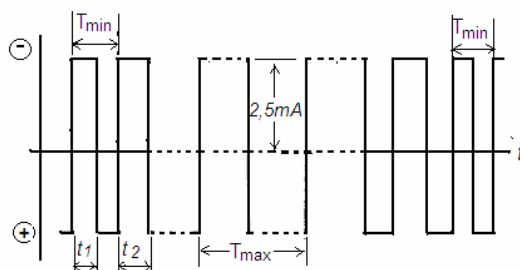


Рис. 2. Режимы следования импульсов высокочастотного электромагнитного поля в процессах умягчения воды [6].

Такое устройство обеспечивает режимы следования импульсов высокочастотного электромагнитного поля (рис.2) с длительностью импульсов тока (t_1 , t_2 и т.д.), которые ступенчато изменяются от 220 мкс до 430 мкс и обратно с шагом 8-10 мкс, с соответствующим увеличением либо уменьшением на эту величину каждого последующего импульса, чем обеспечивается сканирование последовательности импульсов по частоте от минимума 1,1-1,3 кГц (период $T_{max} = 910-770$ мкс) до максимума 2,3-2,5 кГц ($T_{min} = 430-400$ мкс) и обратно. Амплитудное значение тока через нагрузку составляет 2,5-3 мА. Такие малые интенсивности применяемых токов являются достаточными для информационного воздействия на примесные коллоидные частицы в воде, обеспечивая их структурно-фазовую трансформацию и последующее умягчение обрабатываемой воды.

Без такого электромагнитного воздействия соли жесткости в нагревательном контуре кристаллизуются, в основном, с образованием кальцитной кристаллической структуры, откладывающейся на стенках нагревательного контура. Таким образом, при использовании предлагаемого устройства под воздействием генерируемых электромагнитных колебаний за счет формирования двухполярных стабилизированных импульсов тока с плавно изменяющейся частотой в прямом и обратном направлении в нагрузке 9, выполняемой в виде катушки на водопроводной трубе нагревательного контура, происходит соответствующее направленное воздействие электромагнитного поля на поток воды и содержащиеся в ней соли жесткости, преобразующее кальцитное формирование кристаллов в арагонитную кристаллическую структуру, не осаждающуюся на поверхности стенок нагревательного контура, а кристаллизующуюся в объеме обрабатываемой воды в виде суспензии, которую можно либо отфильтровать, либо осадить и удалить из системы.

Важной особенностью этих процессов является то, что при наличии ранее образовавшихся отложений кальцитных солей на трубопроводах и нагревательном оборудовании образующаяся при разложении бикарбонатных солей кальция и магния углекислота растворяет накипь с вторичным образо-

ванием бикарбонатных солей, которые затем вновь под воздействием электромагнитного импульсного поля с плавно изменяющейся частотой в прямом и обратном направлении в указанных пределах быстро преобразуются в арагонитную кристаллическую структуру в водном объеме, которая легко отделяется фильтрованием или осаждением, обеспечивая в конечном счете и безреагентное умягчение воды с одновременной очисткой поверхности от ранее образовавшейся накипи.

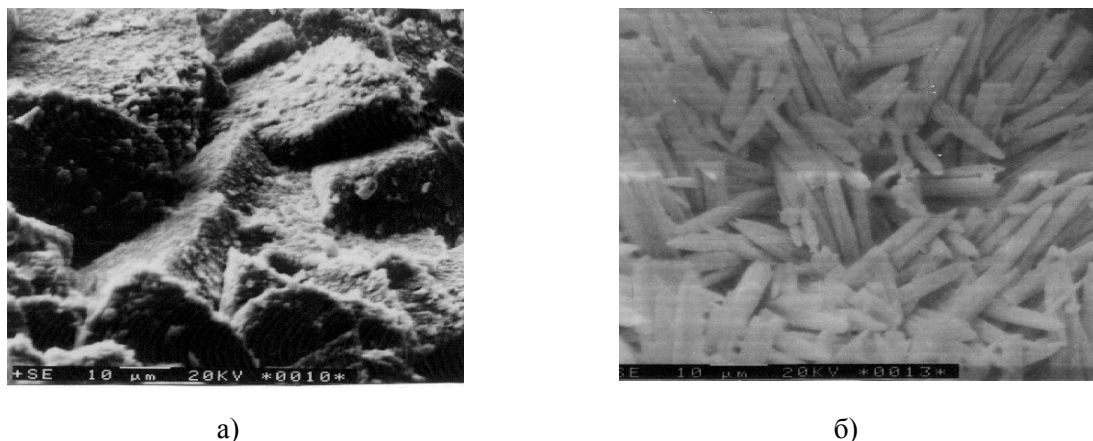
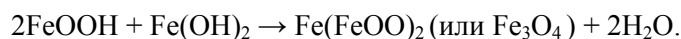


Рис. 3. Морфология кристаллов накипи кальцитной структуры (а), откладывающейся на поверхности теплообменной аппаратуры, и арагонитной структуры (б), формирующейся в объеме обрабатываемой воды в условиях импульсного электромагнитного воздействия.

Кальцитная структура накипи характеризуется гранецентрированной ромбоэдрической структурой искаженного куба с параметром кристаллической решетки $a = 6,37 \text{ \AA}$, в то время как арагонитная характеризуется ромбической псевдогексагональной структурой с параметрами $a = 4,95 \text{ \AA}$, $b = 7,96 \text{ \AA}$, $c = 5,73 \text{ \AA}$.

Замечено, что карбонат магния в условиях электромагнитного импульсного воздействия хуже кристаллизуется в арагонитную структуру, чем карбонат кальция. Для повышения стабильности процесса преобразования солей жесткости из кальцитной в арагонитную структуру изучено влияние вводимых в обрабатываемую воду частиц с ферромагнитной восприимчивостью как центров объемной кристаллизации. В реальных условиях количество таких центров кристаллизации является нестабильным и зависит от многих случайных неуправляемых факторов, вследствие чего электромагнитная обработка воды становится недостаточно эффективной. Обработанная вода в этих условиях с течением времени теряет приобретенные свойства, так как через несколько суток начальное значение жесткости воды восстанавливается.

В связи с этим нами изучался процесс кристаллообразования солей жесткости в условиях электромагнитного воздействия на воду при наличии в ней ферромагнитных частиц. Согласно нашему патенту [5], микрочастицы магнетита можно получать путем электролиза нагретой до $60-80 \text{ }^\circ\text{C}$ воды при анодном растворении стальных электродов из низколегированной стали в постоянном электрическом поле с плотностью тока $3-5 \text{ mA/cm}^2$, с последующим дозированием в умягчаемую воду в количестве $0,01-0,05 \%$ от массы обрабатываемой воды. Другим способом получения коллоидных ферромагнитных частиц окислов и/или гидроокислов железа является нагрев водного слабощелочного раствора сернокислых солей железа (II) и (III) в их соотношении 1:2, образующих промежуточные гидроксидные соединения, так называемые зеленые ферро-ферриты, или гидромагнетит. Реакцию образования магнетита можно рассматривать как взаимодействие основания и кислоты, а сам магнетит можно рассматривать как соль железистой кислоты FeOOH , то есть $\text{Fe}(\text{FeOO})_2$, которые взаимодействуя между собой образуют высокодисперсные ферромагнитные железосодержащие оксидные или гидроксидные частицы по реакции общего вида:



Такие частицы, находящиеся в коллоидном состоянии, обладают магнитной восприимчивостью при воздействии на них высокочастотного электромагнитного поля. В связи с этим в рециркулируемую

с линейной скоростью 2 м/мин через нагревательный контур воду с карбонатной жесткостью, составляющей 14,6 мг-экв/л, дополнительно вводили суспензию синтезированных ферромагнитных коллоидных частиц, а электромагнитную обработку проводили при воздействии двухполярного высокочастотного электромагнитного поля с прямоугольными импульсами со сканирующей частотой от минимума 1,1-1,3 кГц до максимума 2,3-2,5 кГц и обратно, с шагом 8-10 мкс и амплитудным значением тока 2,5-3 мА, проходящего через катушку, закрепленную на трубопроводе [6].

Как следует из полученных данных (рис.4), введение ферромагнитных частиц в обрабатываемую воду повышает эффективность умягчения воды. В исходном состоянии ферромагнитные коллоидные частицы окислов и/или гидроокислов железа образуют агрегаты кластерного типа, в которых отдельные из них, обладающие магнитными моментами, взаимно ориентированы таким образом, что между ними возникает взаимное притяжение, соответствующее минимуму энергии. По-видимому, под воздействием внешнего высокочастотного электромагнитного поля такие агрегаты разрушаются как вследствие того, что их частицы приобретают одинаковую ориентацию вдоль поля, так и за счет появившихся сил отталкивания, которые способствуют их отдалению друг от друга. Дробление агрегатов на множество фрагментов меньших размеров под действием высокочастотного электромагнитного поля с изменяющейся полярностью и периодом следования положительных импульсов тока обеспечивает многократное увеличение количества твердых ферромагнитных частиц, которые влияют на изменение свойств растворов и служат центрами кристаллизации и газообразования.

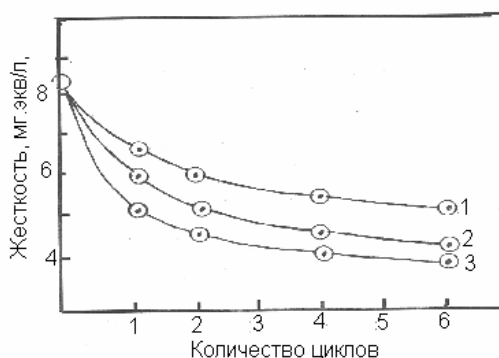


Рис. 4. Остаточная жесткость воды при импульсной электромагнитной обработке в зависимости от содержания присадок ферромагнитных частиц, мг/л: 1 – отсутствие; 2 – 10; 3 – 50. Температура рециркулируемой воды через нагревательный контур – 70 °С.

Согласно теории кристаллизации, эти процессы характеризуются двумя факторами: скоростью образования зародышей кристаллизации и скоростью роста кристаллов, причем на соотношение этих параметров оказывают влияние адсорбционные процессы ввиду наличия в воде поверхностно-активных веществ. При изменении полярности налагаемого электромагнитного поля в период прохождения отрицательного импульса тока происходит блокирование роста кристаллов карбонатных солей жесткости за счет адсорбции; затем в период прохождения положительных импульсов происходит изменение формы кристаллизации.

Другим фактором этого процесса является то, что при воздействии импульсов высокочастотного поля электромагнитных волн на примеси воды происходит уменьшение сольватации ионов солей примесей, что ведет к динамическому нарушению межмолекулярных связей в них, облегчая процессы объемной кристаллизации карбонатов. В отличие от магнитного умягчения воды, основанного на воздействии главным образом на примеси воды, находящиеся в коллоидном состоянии, и приводящего к уменьшению сольватации ионов солей и их объемной кристаллизации, в условиях электромагнитного воздействия с изменяющейся полярностью импульсов излучатель генерирует динамическое электромагнитное поле, воздействующее на ионы кальция и бикарбонат-ионы с энергией, достаточной для освобождения электростатической связи с молекулами воды.

В этих условиях оба иона освобождаются от связей взаимного притяжения, ввиду чего доминирует процесс образования кристаллов арагонита. При каждом изменении полярности электромагнитного поля происходит реверсивное движение ионов с изменением их полярностей, в результате чего обычно

слабые кристаллические связи карбоната кальция от предыдущих циклов разрываются и возникают новые, более сильные связи в кристаллах арагонита, которые устойчивы в объеме обрабатываемой воды при изменении физико-химических условий среды.

Интенсивность электромагнитного излучения определяется диаметром трубопроводов и скоростью протекания воды. Сильное электромагнитное поле может ограничить процесс формирования кристаллов арагонита и приостановить процесс умягчения воды, что требует в каждом отдельном случае оптимизации параметров сигналов. Образующиеся кристаллы арагонита находятся в коллоидном суспендированном состоянии и не образуют твердых отложений на внутренних поверхностях трубопроводов, котлов и арматуре. При этом, однако, pH обрабатываемой воды смещается в кислую область за счет выделяющегося свободного CO_2 , который при растворении в воде образует агрессивную уголекислоту. Кристаллы арагонита в этих условиях находятся в суспендированном состоянии и остаются без изменений в течение 3-5 суток, после чего они, однако, могут растворяться за счет химической агрессивности уголекислоты, образующейся в результате реакции выделения карбоната кальция из его бикарбонатных солей. В связи с этим для стабилизации качества оборотной воды необходимо непрерывно удалять газообразные и твердые продукты карбонизации из теплообменной системы рециркуляции воды.

Для стабилизации качества воды после ее электромагнитной импульсной обработки предложена новая гибкая технология (рис.5), обеспечивающая осуществление этого процесса по безреагентной схеме [5,7]. С помощью насоса, обычно встраиваемого в водонагревательный котел 1, в систему до ее полного заполнения подается вода. После этого обеспечивается нагрев воды до 70-90 °С. Одновременно включается импульсный генератор 2 электромагнитного излучения, подающий высокочастотные импульсы на катушку излучателя 3, которые воздействуют на примеси воды, обеспечивая начало объемной кристаллизации солей жесткости.

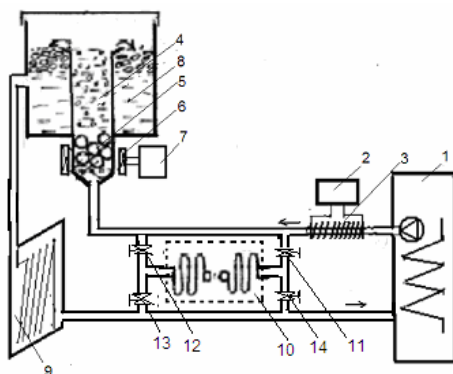


Рис. 5. Технологическая схема стабилизации качества воды в системах теплоснабжения [7]:

- 1 – нагревательный котел; 2 – генератор электромагнитных импульсов; 3 – катушка электромагнитного излучения; 4 – дегазатор; 5 – сферическая магнитная загрузка;
- 6 – соленоид; 7 – регулятор напряжения; 8 – внешняя емкость с фильтрующей загрузкой;
- 9 – тонкослойный отстойник; 10 – теплообменник; 11, 12, 13, 14 – вентили.

При этом следует отметить, что в период протекания реакции превращения бикарбоната кальция в карбонат происходит образование агрессивной свободной уголекислоты. В случае, если в теплообменнике 10 имеются отложения ранее образовавшейся накипи с помощью открытых вентилей 11 и 12 и закрытых вентилей 13 и 14 возможно первоначальное пропускание воды через теплообменный аппарат 2, что способствует постепенному растворению солевых отложений на его стенках. В период, когда солевые отложения в нем отсутствуют, более рациональным является обратное переключение вентилей 11 и 12 на закрытие, и вентилей 13 и 14 – на открытие. В этом случае вода после электромагнитного импульсного умягчения подается на дегазатор 4, заполненный сферическими намагниченными частицами 5 из гексаферрита бария, которые после подачи переменного тока от регулятора напряжения 6 на соленоид 8 приобретают интенсивное хаотическое движение, турбулизируя водный поток. В результате соударения между собой, усиливающегося за счет демпфирующих свойств гумированного покрытия применяемых частиц, и возникающей турбулизации, растворенный уголекислый газ, как и кислород, начинает выделяться из воды в виде пузырьков, движущихся к поверхности и

выделяющихся в атмосферу. Это обеспечивает практически полное выделение агрессивного CO_2 из воды, смещая равновесие превращения бикарбоната кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ в сторону объемного образования CaCO_3 арагонитовой структуры. После этого вода из расширительного бака 8, достигая соответствующей высоты, перетекает по трубопроводу в сепаратор 10, снабженный системой полок, на которых происходит осаждение взвесей осадка карбонатов, периодически удаляемого из него. Это еще в большей степени смещает равновесие реакции в правую сторону, делая ее необратимой. Осветленная вода по трубопроводу 29 вновь поступает в нагревательный котел 1, тем самым обеспечивается непрерывный рециркуляционный режим умягченной воды в системе.

За несколько циклов такой обработки рециркулируемой воды достигается необходимая степень умягчения воды, предотвращаются солеотложения на внутренних стенках трубопроводов, радиаторов и непосредственно в нагревательном котле, при этом, благодаря выведению из воды агрессивного углекислого газа, рециркулируемая вода приобретает неагрессивный характер и не вызывает коррозии металла в системе, а непрерывное удаление из нее карбонатов, кристаллизующихся в объеме воды, наряду с выводом углекислого газа, смещает равновесие реакции декарбонизации, делая ее необратимой.

Время обработки и количество циклов рециркулируемой воды зависит от ее исходной жесткости и определяется практически. После достижения заданного значения умягчения воды генератор электромагнитного излучения 2 и соленоид 6 с регулятором напряжения 7 могут быть отключены от электропитания. Периодически они вновь включаются на заданное время в случае подпитки системы свежей водой либо при полной замене воды.

Таким образом, импульсная электромагнитная обработка воды способствует снижению ее жесткости в 2-3 раза за счет преобразования кристаллов солей жесткости с кальцитной в арагонитную структурную форму, которая не откладывается на стенках теплообменной аппаратуры и легко может быть удалена из системы. При этом устраняется коррозионная агрессивность воды и в целом обеспечивается ее стабилизация за счет непрерывного удаления агрессивной углекислоты и отделения из обрабатываемой воды объемного осадка.

Разработанная нами технология и устройства для ее осуществления могут быть использованы как в системах автономного отопления, так и в промышленных централизованных объектах теплоснабжения.

Литература:

1. Мещерский Н.А., Быч Е.С., Фролов Ю.В. Эксплуатация водоподготовок в металлургии. - Москва: Металлургия, 1988. - 400 с.
2. Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. - Киев: Наукова Думка, 1980. - 564 с.
3. Brevet Nr.2335 MD. Dispozitiv pentru transformarea cu metoda electromagnetica a cristalelor sarurilor de duritate a apei pentru dedurizarea apei. Autorii: V.Covaliov, A.Şibaev, O.Covaliova. Publ. BOPI. - 2007. - Nr.1.
4. Brevet Nr.3190 MD. Procedeu de dedurizare a apei fierbinţi fără reagenţi. Autorii: V.Covaliov, O.Covaliova. Publ. BOPI. - 2006. - Nr.11.
5. Brevet Nr.2281 MD. Procedeu de activare a apei. Autorii: V.Covaliov, O. Covaliova, Gh.Duca. Publ. BOPI. - 2003. - Nr.10.
6. Brevet Nr.3049 MD. Procedeu de dedurizare a apei. Autorii: V.Covaliov, O.Covaliova, A.Şibaev, Burkhardt Reihelt. Publ. BOPI. - 2006. - Nr.5.
7. Brevet Nr.2983 MD. Procedeu de dedurizare a apei fără utilizarea reactivilor și instalație pentru realizarea acestuia. Autorii: V.Covaliov, M.Maşcovici, E.Pîrin și alți. Publ. BOPI. - 2006. - Nr.2.

Авторы благодарят инженера Шибаяева А.Ю. за помощь в разработке электронных устройств, а также руководителей фирмы "MGM" Машиковича М.У. и Пырина Е.Н. за организацию производства и внедрение выполненных разработок в практику.

Prezentat la 07.02.2007