

水垢的电化学去除工艺与机理研究

徐浩, 延卫, 汤成莉

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 详细研究了电子水处理过程中的阻垢及除垢过程. 研究表明, 对于硬度大于 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 CaCO_3 计, 下同) 的高硬度水样, 先用 7 V 的高电压进行阻垢处理, 当其硬度降至 $130 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下后, 改为 5 V 的低电压进行除垢处理. 以此种方式运行, 可用较低的能耗, 在保证换热器表面无水垢析出的前提下去除水中超过 90% 的成垢离子. 扫描电镜图片显示, 电子水处理技术对所形成水垢的晶型有一定的影响, 未经过电子水处理形成的水垢呈现方解石晶型, 而经过电子水处理形成的水垢呈现文石晶型.

关键词: 电子水处理; 阻垢; 除垢; 水垢晶型

中图分类号: TQ085 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2009)05-0104-05

Technology and Mechanism of Water Scale Removal by Electrochemical Method

XU Hao, YAN Wei, TANG Chengli

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi an Jiaotong University, Xi an 710049, China)

Abstract: The scale inhibition and removal processes by electronic water treatment were investigated in this study. The results show that the treatment of scale inhibition with 7.0 V can be used first for the water with the hardness over $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (CaCO_3), and then the treatment of scale removal with 5.0 V can be applied when the water hardness decreases to less than $130 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (CaCO_3). With the present energy-saving approach, more than 90% of the scale ions can be removed after treatment and no obvious scale will decompose on the surface of the heat exchanger. The SEM figures depict that the crystal morphology of scale is affected by the electronic water treatment. The crystal morphology of scale with and without the electronic water treatment is calcite and aragonite, respectively.

Keywords: electronic water treatment; scale inhibition; scale removal; scale crystal morphology

采用电化学方法去除水中成垢离子的技术被称为电子水处理技术^[1-10], 是 20 世纪 70 年代以后发展起来的新型水处理技术, 广泛运用于工业和民用冷、热水循环系统的供水处理. 对于硬度在 $550 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 CaCO_3 计, 下同) 以下的循环水具有防垢阻垢、杀菌灭藻及缓蚀防腐的功效, 能够起到较好的节能节水作用.

目前, 有关该技术的研究报告^[3-9]大多局限于“阻垢”这一概念上, 即只要求水垢不在热交换器

及系统管道构件上析出, 而对循环水中成垢离子的去向并未做更多考虑. 从文献[6-9]报道的结果看, 仍然有大量的成垢离子存在于处理之后的水体中, 阻垢处理之后的水样硬度依然较高. 当外界条件改变时, 这些成垢离子仍有可能在热交换器上析出形成水垢, 从而造成一系列严重后果. 同时, 阻垢处理所用的电压较高, 长期对水进行阻垢处理不仅能耗大, 而且因为水在较高电压下腐蚀性增强, 将对整个水网系统产生腐蚀作用. 因此, 在实际应用中必须

收稿日期: 2008-07-26. 作者简介: 徐浩(1984-), 男, 博士生; 延卫(联系人), 男, 教授, 博士生导师. 基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-07-0683).

http: www.jdxb.cn

在阻垢的基础上进一步“除垢”,即将循环水中的成垢离子浓度降低至不会在加热器表面沉积的水平,从根本上解决水垢析出的问题,同时降低能耗和水对管道系统的腐蚀.本文对不同硬度条件下水的阻垢与除垢进行了详细研究,结合电子水处理技术工作原理对文献[6-9]所报导的最佳电参数(电压或电流密度)进行了分析,探讨了阻垢与除垢两个概念在实际水处理过程中的应用范围,并通过实验验证了电子水处理方法对水垢晶型产生的影响.

1 实验材料、设备和方法

1.1 处理用水

高硬度水样由化学纯的无水 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 NaHCO_3 按照摩尔比 1:2 比例在去离子水中配制,硬度分别为 300、400、500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.低硬度水样为西安市市政工程自来水,总硬度为 130 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

1.2 测试与表征

总硬度测定以铬黑 T 作指示剂,用乙二胺四乙酸(EDTA)标准溶液滴定;以 DDSJ-308A 型电导率仪连接计算机,自动采集实验过程中水样的电导率;以 BS110S 型精密天平差量称取铜加热棒析出的水垢质量;采用 FESEM, Jeol. JSM-6700F 扫描电镜(SEM)对水垢样品进行表征.

1.3 实验系统及研究方法

实验系统如图 1 所示,电源为 WYK-303B 型直流稳压电源;水处理部分采用自制的钛基金属氧化物电极为阳极,不锈钢反应器兼做阴极.每次实验用水均为 9 L,水样由水箱经泵抽出开始循环,经过水处理反应器及用水设备时均采用下进上出的方式,水样与电极的接触时间为 3 min.在阻垢对比实验中,水处理设备不加电,在阻垢及除垢实验中,水处理设备加电进行处理.用水设备为与反应器同样大小的不锈钢桶,采用自制温度控制器控制桶中铜加热棒的加热温度.整个实验过程中,以电脑控制的电导率仪采集水箱中水样的电导率并自动记录.

对于硬度为 300、400、500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的高硬度水样,先在常温下加电循环处理 2 h,而后由铜加热棒加热到 45℃,恒温实验 6 h.对于自来水水样,则直接在 45℃ 条件下进行电子水处理,直到水样电导率随时间变化曲线出现拐点为止.对比实验中,除不给电极加电压外,其余条件与高硬度水样处理过程相同,实验共进行 8 h.实验结束后,取冷却到室温的水样进行硬度测试,铜加热棒完全干燥后,用差量法称出其上的结垢量.

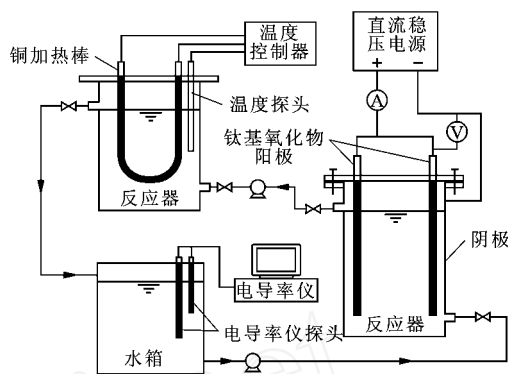


图 1 实验系统示意图

2 实验结果与讨论

实验中所用水样均是以化学纯药品在去离子水中配制得到,在实验过程中除成垢离子的析出,不会再有其他原因导致水样电导率改变,因此以水样电导率变化来代替水样硬度变化,并以电导率随时间变化曲线出现拐点作为判断实验完成的标准.相关文献^[6,7]报道中的电导率随时间变化曲线与硬度随时间变化曲线趋势相同.

2.1 高硬度水样的处理结果

表 1 所示为 400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 高硬度水样的阻垢实验结果.由表 1 知,对于 400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 水样,在电压为 7 V 下处理阻垢效果最好.对于 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 水样的处理也得到了相同的实验结果,即采用 7 V 直流电处理,可以完全阻垢且不会对管道及加热系统产生腐蚀作用.另外,从表 1 还可以看出,仅加热处理就能使得高硬度水样的硬度降低至自来水的硬度水平.

2.2 低硬度水样的处理结果

表 2 所示为 130 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 自来水水样的阻垢实验结果.在整个低硬度水样的阻垢实验中,铜加热棒上均未出现水垢析出现象.由表 2 知,对于低硬度水样,以 4 V 电压进行处理,其处理功耗最低,以 5 V 进行处理,其处理时间最短.综合考虑处理时间和功耗,以 5 V 处理低硬度水样是最迅速和经济的.

2.3 结果分析

2.3.1 最佳电参数(电压或电流密度)

电压是直接影响阻垢效果和处理成本的重要参数.不同文献中报道的结果都是增加电压可使阻垢率上升,阻垢效果变得明显,但电压并非越高越好,原因如下.

第一,电压过高,会延长成垢离子的完全去除时

间或造成成垢离子去除不完全.电子水处理技术除垢原理^[10]中有2点非常重要:在阴极附近存在一个高碱度区域,成垢离子正是在此区域中转变成水垢后在阴极壁上析出;在电场作用下成垢离子向阴极区迁移富集,使得水中大量的成垢离子能以上述方式去除.从提高碱度的角度考虑,处理电压越高越好,但高电压会使得阴极壁的析氢反应加剧,大量气体上浮,造成阴极区附近水体的剧烈扰动,这会严重干扰成垢离子由水体的其他地方向阴极高碱区迁移富集的过程,最终造成成垢离子的去除不够完全或延长去除的时间.

第二,电压过高,会造成处理系统及用水系统的腐蚀.当系统的处理电压或电流过大时,水中会有明显的电解反应发生, OH^- 和 Cl^- 在阳极还原生成氧气和氯气等活性物质的速度增大.活性物质使水的腐蚀性加大,对电极和处理系统产生腐蚀,影响其使用寿命.对于不同的水质条件,文献报道在电压高于 7.5 V ^[6]或电流高于 3 A ^[7]的情况下,就会出现电极被腐蚀和水处理系统及用水设备锈蚀的问题.在实验中也发现,当处理电压超过 7 V 时,电极、反应器和水箱均出现了较为明显的腐蚀现象.

因此,处理电压不是越高越好,而是要在能够达到水质处理要求的前提下,综合考虑处理效率、效果和功耗之后,选择合理的电学参数,以降低水处理装置和用水设备的人为损伤,减少装置的运行成本.

2.3.2 阻垢与除垢过程分析 图2所示为不同硬

度水样在电压为 7 V 的条件下,电导率变化值随时间的变化曲线.由图2知,对 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的高硬度水而言,在 7 V 电压作用下其电导率降低趋势十分明显,说明有大量成垢离子短时间内在处理器中析出,从而导致水样的电导率值迅速下降.而对硬度在 $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下的水样,在 7 V 电压下电导率值下降缓慢,说明其成垢离子的析出是一个相对缓慢的过程,此时即使采用较高电压进行处理,水样中的成垢离子由于浓度较低也不会很快析出.

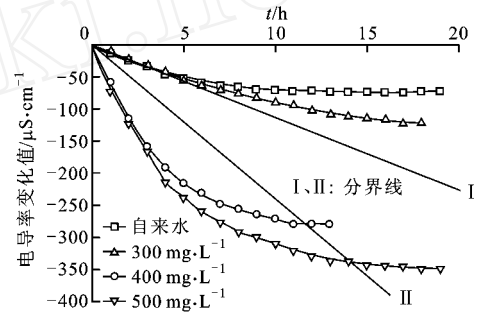


图2 不同硬度水样阻垢实验中电导率变化值随时间变化的曲线

从图2中可看出,当水样硬度处于直线I上部时,即处于除垢区,在此区域内由于水中成垢离子浓度低,采用低电压处理足以阻断成垢离子在换热器上的结垢;当水样硬度处于直线II下部时,即处于阻垢区,此时由于水中成垢离子浓度高,必须使用高

表1 硬度为 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 水样的阻垢实验结果

处理电压 / V	电流密度 / $\text{mA}\cdot\text{m}^{-1}$	阻垢率 / %	加热棒表面状态	结束时水样硬度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	总硬度降低率 / %	处理功耗 / $\text{kW}\cdot\text{h}\cdot\text{t}^{-1}$
0			有一层厚垢	144.6	63.85	
5	62	38.67	有一层薄垢	129.9	67.53	0.15
6	91	62.00	无明显垢层 有金属光泽	135.8	66.05	0.40
7	94	89.33	无结垢 较为光亮	93.1	76.73	0.92
8	94	96.67	无结垢 有腐蚀斑点	87.2	78.20	1.53

表2 硬度为 $130\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 水样的阻垢实验结果

处理电压 / V	电流密度 / $\text{mA}\cdot\text{m}^{-1}$	完成处理时间 / h	结束时水样硬度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	总硬度降低率 / %	处理功耗 / $\text{kW}\cdot\text{h}\cdot\text{t}^{-1}$
4	2.1	30	17.9	85.08	0.58
5	3.5	11	6.9	94.25	0.81
6	14.0	11	7.1	94.08	1.44
7	22.0	13	6.3	94.75	2.35

电压处理水样,一方面使得大量成垢离子在处理器中被迅速沉降出来以降低水体硬度,另一方面由于高压处理后水分子活性增大,将成垢离子充分包围隔离,使其不易在换热器表面相互集结而结垢,从而达到阻垢目的,以保护用水设备安全,等到水样硬度降低到一定程度之后,即处于直线 I 上部后可换用低电压除垢以降低总的水处理能耗;当水样硬度处于直线 I 和 II 之间区域时,处于阻垢与除垢的过渡区域,为了保护用水设备的绝对安全,还是以高压阻垢为主,等到水样硬度降低之后再采用低压除垢。

由上述分析可知,对于不同硬度的水体,可以将电子水处理过程分为除垢和阻垢 2 个过程。除垢过程主要依靠化学作用,只要处理电压大于成垢离子析出所需的电压,除垢过程就会进行。阻垢过程主要是利用物理作用,通过提高处理电压,使得水分子自身的状态和分子间的缔合程度被改变,水体分子被充分活化^[3,10],成垢离子被活性水分子包围隔离从而不易在换热器表面相互集结而结垢。但是,除垢和阻垢并非完全独立的 2 个过程,在除垢过程中,水体受到较弱的电场作用仍然会被活化,也会起到一定的物理阻垢作用。在阻垢过程中,化学除垢作用同样存在,部分成垢离子会在处理器中析出从而使水体的硬度下降。这 2 个过程始终是相互伴生的。

实际工业应用中,当循环水系统补水后,水中成垢离子浓度会在短时间内迅速上升,如果此时依然采用除垢的办法,则很可能由于处理效率不高而导致在用水设备上结垢。因此,需要先采用高电压阻垢处理,以便迅速阻断水垢沉积趋势。当经过一段时间阻垢处理后,水样硬度降低到较低范围,结垢趋势不太明显,即可改用低电压除垢处理,将水中成垢离子慢慢消除。从宏观上来讲,整个水处理过程中处理电压处于一种脉动状态,对高硬度水采用高电压阻垢处理,防止结垢,对低硬度水采用低电压除垢处理,持续消除成垢离子。这样既能达到防止用水设备出现水垢沉积,又有针对性地采用不同电压,降低处理能耗,同时还可防止长时间采用高压处理带来的设备腐蚀问题。

由图 3 可知,在 0~2.5 h 时用 7 V 高电压进行阻垢处理,2.5 h 以后改用 5 V 低电压进行除垢处理,经过 6 h 时即完成整个处理过程。实验结束后,称量发现铜加热棒上没有水垢析出,水样的硬度降至 $0.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。整个过程处理功耗为 $0.87 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{t}^{-1}$,处于 7 V 高压阻垢功耗和 5 V 低压除垢功耗

之间。

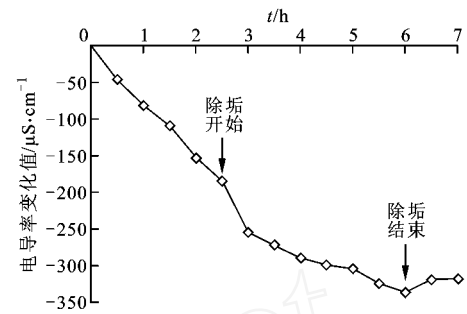
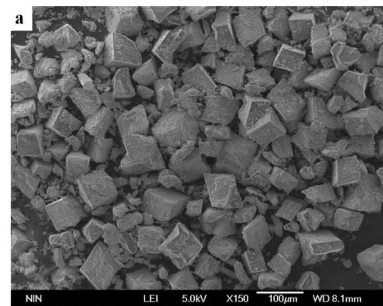


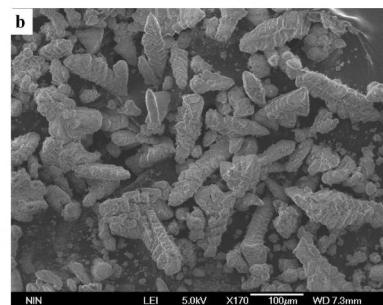
图 3 硬度为 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 水样阻垢实验中电导率值随时间变化的曲线

2.4 电子水处理过程对水垢晶型的影响

未经过电子水处理和经过电子水处理所得到的水垢的 SEM 照片如图 4 所示。图 4 显示未经过电子水处理的结晶水垢主要是坚硬的针状方解石(见图 4a),而经过电子水处理后在处理装置阴极上析出的水垢结晶主要是松软的粒状文石^[10-11](见图 4b),证明了电子水处理技术对于水垢的晶型是有影响的,这与文献[7]报道的结果有所不同。实验发现,经过电子水处理的水垢比没有经过处理的水垢更为松散,很容易被水流带走或者是通过专用的清除设备



(a) 未经电子水处理



(b) 经过电子水处理

图 4 水垢的 SEM 照片

刮除。

3 结论

(1) 对硬度大于 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的高硬度水样,先

采用7 V高电压进行阻垢处理,以防止其在换热设备上结垢,当水样硬度降低到 $130 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下后,即可采用5 V低电压进行除垢处理,持续移除水体中的成垢离子,并保证换热设备上无水垢析出。

(2)阻垢与除垢是2个相互伴生的过程.阻垢是以物理过程为主,而除垢是以化学过程为主。

(3)电子水处理能够影响形成水垢的晶型,未经过电子水处理而形成的水垢呈现坚硬的方解石晶型,经过电子水处理而形成的水垢呈现松软的颗粒状文石晶型。

参考文献:

- [1] YOUNG I C, LIU Rong. Control of fouling in a spirally-ribbed water chilled tube with electronic anti-fouling technology[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1999,42:3037-3046.
- [2] WON T K, YOUNG I C. Effect of electronic anti-fouling treatment on fouling mitigation with circulating cooling-tower water[J]. Int Comm Heat Mass Transfer, 2001,28(5):671-680.
- [3] 戴继岚. 电子水处理和静电水处理原理与应用(上)[J]. 给水排水,1992(1):57-60.
DAI Jilan. The mechanism and application of the electronic water treatment and electrostatic water treatment[J]. Water and Wastewater Engineering, 1992(1):57-60.
- [4] 吴星五,高廷耀. 低压静电阻垢水处理的研究[J]. 同济大学学报,1996,24(4):411-416.
WU Xingwu, GAO Tingyao. Low voltage electrostatic water treatment for scale inhibition[J]. Journal of Tongji University, 1996,24(4):411-416.
- [5] 李敏哲,迟娟,湛蓝. 微电解用于循环冷却水的实验研究[J]. 工业水处理,2006,26(2):39-42.
LI Minzhe, CHI Juan, ZHAN Lan. Study on micro-electrolysis applied to the treatment of the circulating cooling water[J]. Industrial Water Treatment, 2006,26(2):39-42.
- [6] 李明建,彭焱筠. 电子场水处理技术阻垢性能模拟研究[J]. 给水排水,1999,25(1):40-44.
LI Mingjian, PENG Chijun. Studies of preventing scale with the electron field water treatment[J]. Water and Wastewater Engineering, 1999,25(1):40-44.
- [7] 全贞花,王春明,李兵,等. 低压静电用于循环冷却水阻垢的实验研究[J]. 净水技术,2007,26(6):30-33.
QUAN Zhenhua, WANG Chunming, LI Bing, et al. Experimental study of circulating cooling water scale inhibition by low voltage electrostatic[J]. Water Purification Technology, 2007,26(6):30-33.
- [8] 宋卫锋,朱又春,肖云开,等. 低压脉冲阻垢技术的试验研究[J]. 工业水处理,2003,23(5):21-23.
SONG Weifeng, ZHU Youchun, XIAO Yunkai, et al. Study on the low-voltaged impulse anti-scaling technology[J]. Industrial Water Treatment, 2003,23(5):21-23.
- [9] 曾敏,徐文彬,陈涵毅,等. 方波脉冲低压阻垢技术的试验研究[J]. 广东化工,2006,33(1):39-41.
ZENG Min, XU Wenbin, CHEN Hanyi, et al. Study on the square-wave low-voltaged pulse anti-scaling technology[J]. Guangdong Huagong, 2006,33(1):39-41.
- [10] 延卫,徐浩,汤成莉. 水系统的积垢及其物理控制技术[J]. 净水技术,2008,27(3):9-13.
YAN Wei, XU Hao, TANG Chengli. Scale and its physical prevention in water systems[J]. Water Purification Technology, 2008,27(3):9-13.
- [11] YOUNG I C, CHOI B G. Validation of an electronic anti-fouling technology in a single-tube heat exchanger[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1999,42:1491-1499.

(编辑 王焕雪)