

电化学水垢去除技术处理能力核算及技术改进

徐 浩,雷佳妮,杨鸿辉,延 卫,杨 柳

(西安交通大学环境科学与工程系,陕西西安 710049)

[摘要] 电化学水垢去除技术是一种主动式水垢控制技术,可将水垢以固体形式从循环冷却水中析出。通过理论计算得出该技术处理能力计算表达式,并结合工程实践状况分析了影响处理能力的因素,重点分析了影响设备传质条件的因素。在此基础上,提出了电化学水垢去除技术的 2 个改进方向:即将电化学水垢去除技术与其他除垢技术联用,以及发展与现有水垢阴极沉积思路相反的电化学阳极除碱技术。

[关键词] 水垢;电化学除垢;电化学阳极除碱

[中图分类号] TQ085+.4 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2019)02-0017-04

Checking on the treatment ability of electrochemical scale removing technology and its improvement

Xu Hao, Lei Jiani, Yang Honghui, Yan Wei, Yang Liu

(Department of Environmental Science & Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Electrochemical scale removing technology is a kind of active scale controlling technology, which can precipitate the scale from the circulating cooling water in solid form. The removing ability calculation expression of the technology is obtained by theoretical calculation. The factors influencing the removing ability are analyzed according to the engineering practice status, and the factor influencing the equipment mass transfer condition is analyzed emphatically. Based on this, two improvement directions of electrochemical scale removing technology are presented. One is the combination of electrochemical scale removal technology with other scale removing technologies, and the other one is the development of anodic electrochemical alkali removing technology, which is contrary to the existing scale cathodic deposition concept.

Key words: scale; electrochemical scale removal; electrochemical anodic alkali removal

结垢是循环冷却水系统当中广泛存在的一种现象^[1]。循环水中含有大量离子和杂质,由于水蒸发浓缩,水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属离子和 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等阴离子结合在一起,容易形成 CaCO_3 与 MgCO_3 等水垢^[2]。另外,循环水系统的水温、pH 和盐度适合大多数微生物的繁殖生长^[3],当微生物与水垢掺混在一起,会形成生物黏泥,从而带来更大危害。

水垢的危害主要表现在以下几方面:(1)造成管路堵塞,使管路水流量减少;(2)造成管壁两侧传热受阻,使能源消耗增加;(3)引发垢下腐蚀,造成管路穿孔^[4]。为此,研究人员提出了一系列解决水垢的方法,如:阻垢剂法^[5]、离子交换法、加酸法、高压静电法^[6]、超声波法^[7]、磁化法^[8]、电磁法^[9]及电化学除垢法^[10-11]。

电化学水垢去除技术属于典型的主动式除垢技

术,其优点是可将成垢离子直接以固体形式从水中沉出,从而可减少循环水结垢趋势,提高其浓缩倍数,进而可减少排污量,有效节约水资源^[2]。目前,该技术已在工程实践中得到一定程度应用,表现出较好的经济价值。但是,作为一项处于推广阶段的高新技术,电化学水垢去除技术的最大缺陷在于其单位面积阴极除垢能力不够^[12]。D. Hasson 等^[13]的研究表明,采用电化学法对硬度为 2 000 mg/L,流量为 20 m^3/h 的循环水体系进行处理,当硬度消减量为一半时,所需阴极面积高达 400 m^2 ,远远超过目前实际电化学除垢设备的阴极面积。

基于此,笔者通过理论计算得出该技术处理能力计算表达式,并结合工程实践状况分析了影响处理能力的因素。在此基础上,提出了电化学水垢去除技术的 2 个改进方向。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(21507104);陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2017JM2015)

1 设备处理能力核算

1.1 技术原理

图 1 为电化学水垢去除技术原理示意。

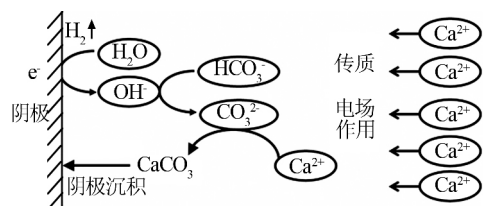
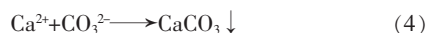
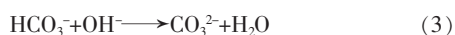


图 1 电化学水垢去除技术原理示意

根据文献[14]~[16]所述,在阴极极化过程中,有 2 段区域会产生 OH⁻,分别是氧还原过程[见式(1)]和析氢过程[见式(2)]。实际工程中,电化学设备阴极上会有大量气泡产生,可认为式(2)析氢过程是产生 OH⁻的主反应。溶液主体中 Ca²⁺在传质及电场综合作用下向阴极表面区域迁移,式(3)生成的 CO₃²⁻即与到达阴极表面区的 Ca²⁺反应生成 CaCO₃ 沉淀[见式(4)],并沉积于阴极表面。



1.2 理论处理能力

根据式(1)~式(4)可知,反应过程中电子与 CaCO₃ 沉淀的物质的量比为 1:1。由此,可根据电化学过程中通过的电量来对 CaCO₃ 沉淀的理论生成量进行计算。

$$n_{\text{碳酸钙}} = 3600It / (e_0 \times N_0) \quad (5)$$

$$m_{\text{碳酸钙}} = n_{\text{碳酸钙}} \times M_{\text{碳酸钙}} = 0.0037363It \quad (6)$$

式中: I ——输入电流, A;

t ——处理时间, h;

e_0 ——电子电量, 其值 1.602176×10^{-19} C;

N_0 ——阿伏伽德罗常数, 其值 6.022×10^{23} ;

$n_{\text{碳酸钙}}$ ——碳酸钙的物质的量, mol;

$M_{\text{碳酸钙}}$ ——碳酸钙摩尔质量, 其值 100 g/mol;

$m_{\text{碳酸钙}}$ ——碳酸钙质量, kg。

当电化学过程使用脉冲电源时,需考虑所用脉冲占空比($\eta_{\text{占空比}}$),最终生成 CaCO₃ 的质量应进行修正,如式(7)所示。

$$m_{\text{碳酸钙}} = 0.0037363It\eta_{\text{占空比}} \quad (7)$$

当上述 t 为 1 h 时,所得数据为电化学设备的理论小时处理能力;当上述 t 为 24 h 时,所得数据为电化学设备的理论日处理能力。

综上所述,对单台电化学除垢设备而言,决定其除垢能力的根本因素是处理过程中所通过的电量。但上述计算所得数值是在理想状态下,实际处理量由于受到各种限值因素的影响会小于这 2 个值,需要进行修正。

1.3 处理能力修正

电化学设备理论处理能力的依据是式(1)~式(4),由此才得出电子与 CaCO₃ 沉淀的物质的量比为 1:1。式(1)与式(2)属于电化学反应,由于存在电驱动,其反应效率可视为 100%。但是,循环水体系复杂,可能会有其他物质(离子或有机物)优先在阴极表面发生反应而消耗电子,使式(1)与式(2)所代表的 OH⁻生成过程效率降低,进而直接影响后续 CaCO₃ 生成过程,此部分修正系数设为 η_1 。由于循环水体系的复杂性, η_1 很难估计。式(3)属于化学反应,由于 OH⁻随电化学过程不断产生,从化学反应平衡的观点看,该反应应该持续向右进行,反应效率可视为 100%。在电化学水垢去除过程中,HCO₃⁻浓度代表碱度,当碱度超过硬度时,HCO₃⁻处于过量状态,对式(3)没有影响。但 HCO₃⁻存在的形态受到溶液 pH 影响。循环水 pH 一般在 7~9,根据碳酸化合态分布(见图 2),该范围内 HCO₃⁻占比在 80%~100%,此部分修正系数设为 η_2 。考虑实际情况下,循环水 pH 在 7.5 附近,可将 η_2 取为 90%。式(4)属于沉淀反应,反应彻底,其反应效率可视为 100%。但是该沉淀反应的前提为 Ca²⁺与 CO₃²⁻之间存在接触碰撞,并以合适方式沉积在反应器阴极表面,因此反应器内部传质条件对于此步骤影响巨大,此部分修正系数设为 η_3 。

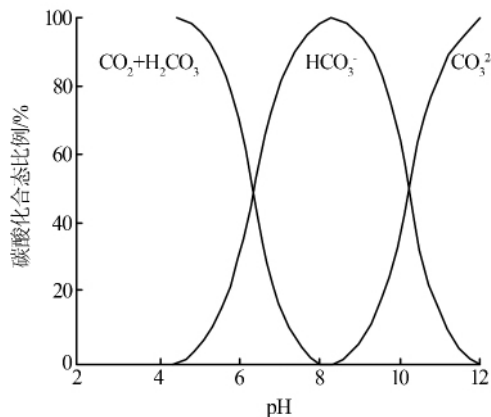


图 2 碳酸化合态分布图

由于 η_1 、 η_2 、 η_3 的不确定性,可以根据效率 100% 的情况计算得出理论 CaCO₃ 产量,然后结合实际情况下 CaCO₃ 产量,计算出经验修正系数 $\eta_{\text{修正}}$,该系

数可将 η_1 、 η_2 、 η_3 三者都包含进去,即可修正为:

$$m_{\text{碳酸钙}}=0.003\ 736\ 3It\eta_1\eta_2\eta_3=0.003\ 736\ 3It\eta_{\text{修正}} \quad (8)$$

实际使用过程中,针对某种型号的电化学水垢去除设备,可以测量系列处理条件下 CaCO_3 实际产生量,形成系列条件下的 $\eta_{\text{修正}}$,以方便针对不同实际条件水样时进行估算及设备选型。

2 传质条件改善

由式(1)~式(4)及前述处理能力影响因素分析可知,反应器内部传质条件对水垢沉积具有很大影响。实际工程中能够影响反应器内部传质条件的因素包括(但不限于):阴极面积、水流状态、水力停留时间、电流密度、循环水硬度等。

(1)阴极面积。增大阴极面积,能够使水体与阴极接触面积变大,水中 Ca^{2+} 与阴极接触机会增多,有利于 CaCO_3 沉淀反应的进行。此外,阴极接水电阻会由于阴极面积增加而降低,使电化学设备电压在相同电流条件下得以降低,有利于降低运行能耗。为了提高电化学水垢去除技术的处理效率,发明了专利 CN105621538A、CN105523611A、CN105668713A 以及 CN105565438A,对电化学除垢设备进行优化设计。其创新点即在于充分优化电化学设备内部结构,尽最大可能扩大可用阴极面积,以利于水垢在阴极析出,提高设备处理效率与处理能力。

(2)水流状态。电化学水垢去除技术本质为 Ca^{2+} 向阳极的定向迁移过程,而水体流动状态对定向迁移有较大影响。水流处于完全层流状态时,仅有接触到阴极表面的循环水被处理,处理效率低下。水流处于完全湍流状态时,则会极大影响到 Ca^{2+} 向阳极的定向迁移过程。沿平行阴极面方向的线速度过大,会造成阴极碱度区域剧烈扰动,干扰 Ca^{2+} 定向迁移过程^[10]。因此,在进行设备设计时,应尽可能保证水体处于层流与湍流之间的状态。

(3)水力停留时间。水力停留时间指水体在反应器内停留的时间。该值越大,表明水在反应器内参与反应的时间越长,处理效果越好。但长停留时间代表大处理器体积或是小处理流量,其经济性并不一定合理。因此,停留时间的选择需要综合考虑设备与现场实际情况。

(4)电流密度。如前所述,电流密度直接影响到电化学设备的理论处理能力。除此之外,该值还会影响阴极表面区稳定状态^[10]和所形成水垢结晶形态^[11]。电流密度过大时,阴极表面区析气现象严重,导致阴

极表面区水体不稳定,处于完全湍流状态,影响 Ca^{2+} 定向迁移过程,进而影响水垢析出效果。

(5)循环水硬度。该值代表水体中 Ca^{2+} 浓度。硬度过小,会使得阴极与水的界面区域 Ca^{2+} 浓度受到扩散传质限制。硬度过大,会造成电化学设备处理能力不够,水处理程度降低,无法满足要求。

阴极面积、水流状态以及水力停留时间的影响体现在反应器设计上。反应器设计合理,可通过上述因素将设备处理能力进一步释放;反应器设计糟糕,则会由于上述因素限制导致设备处理能力下降。电流密度的合适范围需要通过具体实验并结合现场实际情况来进行确定。此外,实际情况下循环水硬度动辄上千 mg/L ,不太可能出现传质限制问题;反而,传统电化学方法在面对高硬度水体时处理能力不够的问题需要深入考虑。

3 电化学除垢技术的改进

优化电化学反应器设计、增大阴极面积是目前最直接的电化学水垢去除技术改进思路。除此以外,为提高电化学水垢去除技术的实用性及适用范围,可以从技术联用及处理方法创新 2 个方面对其进行改进。

3.1 多技术联用

如前所述,已有多种用于循环冷却水系统的水质稳定化处理方法,如:物理清洗法、化学清洗法、化学药剂法、电化学法、超声波法、高压静电阻垢技术、磁化及电磁处理法等。上述方法各有优缺点,但都能对循环水水质稳定起到一定的作用。为此,笔者在充分考虑上述单个方案优缺点的基础上,以电化学水垢去除技术为核心,提出将电化学、超声波及物理清洗等联合应用的技术方案^[17],以保证循环冷却水系统的安全稳定运行。具体思路如下:采用电化学水垢去除装置对循环冷却水池内水体进行电化学处理,以去除水中成垢离子与杀灭水中菌藻;将超声波装置置于系统换热器、管道及弯头等部位,利用超声波进行阻垢处理;将胶球清洗装置置于换热器系统,利用胶球清洗作用去除换热管内沉积物。该联用技术方案示意如图 3 所示。

相比于单个技术,该联用技术方案具有以下优势:(1)3 种方法为物理或物化方法,运行过程中不会额外添加化学药剂,使得外排污水污染程度大大降低,可极大减轻业主环保压力。(2)电化学水垢去除装置数量选择适当,既能保证起到较好的去除水

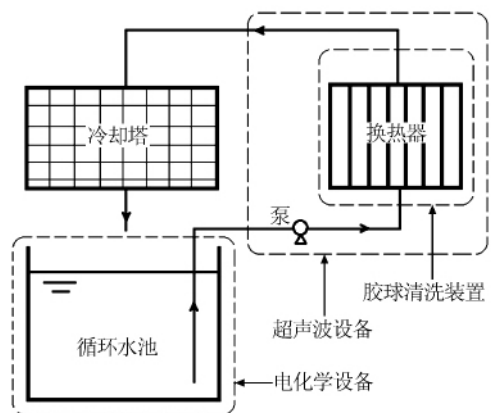


图3 以电化学水垢去除技术为核心的多技术联用方案示意

垢、杀灭菌藻、提高浓缩倍数和节约水资源的效果,又不至于设备数量过大而造成投资过大,降低技术经济性。(3)通过对电化学水垢去除装置数量的控制,使处理后水体呈现出弱结垢趋势,可保护系统换热器及管道内部保护膜,防止腐蚀现象发生,可减少甚至不使用缓蚀剂。(4)对于经过电化学装置处理后的弱结垢趋势循环水,超声波装置可有效保证水体不在系统换热器及管道内部结垢,由此可避免超声波直接处理高硬度、高碱度循环水时力不从心的尴尬局面。此外,超声波技术可以有效防止硫酸钙垢及硅酸钙垢的沉积,而电化学技术对这2种类型水垢并无处理能力。(5)胶球清洗装置在联合方案中起安全屏障作用。当系统运行较长时间需要清洗或是出现某些极端情况危害系统安全时,开启胶球清洗装置可以保证系统安全稳定运行。如此可极大减少胶球清洗频次,避免频繁开启导致损坏系统换热器及管道内部的保护膜。经过实际工程验证,该联用技术方案处理效果良好。

3.2 处理方法创新

从现有文献报道及专业领域技术人员对电化学水垢去除技术原理的认识来看,都局限于成垢离子在阴极区域与碱度结合形成水垢析出,使得水的硬度下降而无法在换热设备表面结垢。实际上,当电化学反应发生时,对应于阴极附近高pH区域,阳极附近为低pH区域。与 Ca^{2+} 向阴极区域进行定向迁移对应, HCO_3^- 由于电场作用向阳极区域进行定向迁移。根据图2所示,当 $pH < 5$ 时,进入高酸性阳极区域的 HCO_3^- 大量转化为 CO_2 (或游离态 H_2CO_3),即表明阳极表面高酸性区域会使流经水体中的 HCO_3^- 被大量消耗。

因此,电化学水垢去除技术的作用原理体现在

两方面。阴极区域, Ca^{2+} 在高碱度环境下析出成为水垢,导致水中 Ca^{2+} 浓度降低,使水体结垢趋势减弱,该部分功能被称为“除垢”,即将水中 Ca^{2+} 除去。阳极区域, HCO_3^- 在高酸度环境下形成 CO_2 ,造成水中 HCO_3^- 浓度降低,使水体结垢趋势减弱,该部分功能被称为“阻垢”,即通过减少碱度而阻止水垢析出,并非将水垢去除掉。两者配合可使得电化学水垢去除技术对控制循环水结垢有较好效果。

基于对电化学水垢去除技术原理的重新理解,笔者提出一种电化学阻垢方法^[18],即将电解槽通过隔膜分为阳极室与阴极室,阳极与阴极分别置于阳极室与阴极室中;待处理水体经阳极室入口流经阳极室,通电后,利用阳极产生的酸度将流经阳极室的水体中的碱度降低或去除,然后从阳极室出口流出;在阴极室,使用导电液体进行循环流动。该方案利用阳极的高酸度区域来减少(甚至去除)水体中的碱度,使得被处理水体变为高硬度、低碱度水体(甚至高硬度、无碱度水体),进而达成阻垢的目的。该技术方案示意如图4所示。

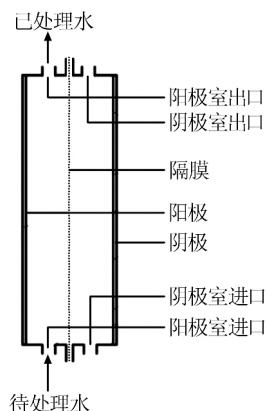


图4 电化学阻垢技术示意

电化学阻垢方法仍然属于主动式技术,其针对对象由传统电化学除垢方法的 Ca^{2+} 变为 HCO_3^- 。由于只针对 HCO_3^- ,处理过程中阳极室没有水垢析出,无需传统电化学除垢技术的水垢清理及外排部件,可极大简化设备设计,减少人工干预,也可避免生成水垢后所产生的后续处理难题。

4 结论

电化学水垢去除技术作为一种主动式处理技术,相比于现有其他技术,具有得天独厚的优势,但单台设备处理能力不足的缺点极大地制约了其在工程实践中的应用。通过理论计算及系数修正得出了

(下转第74页)

通量的90%以上。

参考文献

[1] 朱靖,张坚强,徐栋梁. 混凝气浮-SBR-过滤工艺在废乳化液处理中的应用[J]. 中国资源综合利用,2006,24(3):32-34.
 [2] 林保华,高勇,雷亮. 多效蒸发+MBR工艺在废乳化液处理中的应用[J]. 化工时刊,2016,30(10):20-23.
 [3] 王春冬,王寿兵,余志荣,等. 汽车工业乳化液超滤出水的生化处理研究[J]. 工业用水与废水,2009,40(5):45-47.
 [4] 彭娟,赵陈冬. 混凝-Fenton-SBR联用工艺处理印刷线路板乳化废液[J]. 合成材料老化与应用,2014,43(4):21-24.
 [5] Ding Luhui, Jaffrin M Y. Benefits of high shear rate dynamic nanofiltration and reverse osmosis: A review [J]. Separation Science and Technology, 2014, 49(13): 1953-1967.
 [6] 杨帅. VSEP 振动膜技术处理高含盐废水试验研究[J]. 给水排水, 2015(S1):248-250.
 [7] Kertész S, Beszédés S, Lúszló Z, et al. Nanofiltration and reverse osmosis of pig manure: Comparison of results from vibratory and classical modules [J]. Desalination and Water Treatment, 2010, 14 :233-238.

[8] Kertész S, Lúszló Z, Forgács E, et al. Dairy wastewater purification by vibratory shear enhanced processing [J]. Desalination and Water Treatment, 2011, 35: 195-201.
 [9] 张伟军,张明,谢炜,等. 乳化液废水震动膜法处理及出水的可生化性分析[J]. 水处理技术,2011,37(5):92-94.
 [10] 张伟军,张明. 震动膜处理乳化液废水研究[J]. 环境工程学报, 2012, 6(1):222-224.
 [11] Zhang Weijun, Zhang M, Xiao Feng, et al. Pretreatment of high strength waste emulsions by combined vibratory shear enhanced process with Fenton oxidation [J]. International Journal of Environment Science and Technology, 2013, 11(3): 731-738.
 [12] Gong H, Yan Z, Liang K Q, et al. Concentrating process of liquid digestate by disk tube-reverse osmosis system [J]. Desalination, 2013, 326:30-36.
 [13] 刘飞. DTRO 工艺处理垃圾渗滤液的研究[J]. 环境科技, 2015, 28(2):25-29.

[作者简介] 冯凡让(1986—), 硕士, 工程师。E-mail:3175490336@qq.com。
 [收稿日期] 2018-11-26(修改稿)

(上接第20页)

电化学设备的除垢量计算公式,并详细分析了反应器内部传质条件对除垢量的影响。结果表明,通过对设备结构进行优化设计,提高阴极面积,控制水流状态,选择合适的阴极电流密度,可以改善设备内部传质条件,从而提高处理能力。在此基础上,进一步拓展思维,采用以电化学水垢去除技术为核心的多技术联用和电化学阳极阻垢技术,将会进一步助力电化学水垢处理技术应用于工程实践。

参考文献

[1] Hasson D, Cornel A. Effect of residence time on the degree of CaCO₃ precipitation in the presence of an anti-scalant [J]. Desalination, 2017, 401:64-67.
 [2] 徐浩,延卫,汤成莉. 电子水处理技术[J]. 工业水处理, 2009, 29(8):5-9.
 [3] 曹生现,崔长龙,关晓辉,等. 微生物污垢对典型换热器传热影响研究[J]. 工程热物理学报, 2015, 36(3):631-635.
 [4] 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.
 [5] 张玉玲,康少鑫,李伟,等. 天冬氨酸-衣康酸共聚物对碳酸钙阻垢性能研究[J]. 功能材料, 2017, 48(1):1105-1114.
 [6] 安慧凤,刘智安,赵巨东,等. 高压静电场对火电厂循环冷却水阻垢效果及机理[J]. 环境工程学报, 2013, 7(11):4295-4299.
 [7] 赵阳,陈永昌,孟陶,等. 超声波阻垢性能的实验研究[J]. 工程热物理学报, 2013, 34(11): 2144-2146.
 [8] 张旭,刘智安,赵巨东,等. 磁电复合式循环冷却水阻垢处理装置及阻垢实验研究[J]. 工业水处理, 2013, 33(10):34-36.

[9] 王建国,李松,黄俊峰,等. 电磁场对换热表面CaCO₃结垢行为及其形态影响的实验研究[J]. 化工学报, 2013, 64(10):3708-3713.
 [10] 徐浩,延卫,汤成莉. 水垢的电化学去除工艺与机理研究[J]. 西安交通大学学报, 2009, 43(5):104-108.
 [11] 徐浩,延卫. 阴极电流密度对电化学除垢技术生成水垢的影响[J]. 西安交通大学学报, 2013, 47(7):47-51.
 [12] 徐浩,徐星,高宪. 循环冷却水系统的电化学除垢设备选型方法: 中国, 201611236675.1[P]. 2017-04-26.
 [13] Hasson D, Sidorenko G, Semiat R. Calcium carbonate hardness removal by a novel electrochemical seeds system [J]. Desalination, 2010, 263(1/2/3):285-289.
 [14] Gabrielli C, Maurin G, Francy-Chausson H, et al. Electrochemical water softening: Principle and application [J]. Desalination, 2006, 201(1/2/3):150-163.
 [15] Hasson D, Lumelsky V, Greenberg G, et al. Development of the electrochemical scale removal technique for desalination applications [J]. Desalination, 2008, 230(1/2/3):329-342.
 [16] Tlili M M, Benamor M, Gabrielli C, et al. Influence of the interfacial pH on electrochemical CaCO₃ precipitation [J]. American Journal of Human Genetics, 2003, 50(4):758-765.
 [17] 徐浩,徐星,高宪. 高硬高碱循环冷却水系统水质稳定化联合处理系统及方法: 中国, 2017111071286.2[P]. 2018-01-26.
 [18] 徐浩,延卫. 一种电化学阻垢方法: 中国, 201610802332.0[P]. 2017-01-04.

[作者简介] 徐浩(1984—), 博士, 副教授, 博士生导师。E-mail: xuhao@xjtu.edu.cn。
 [收稿日期] 2018-11-06(修改稿)