

电化学法软化循环冷却水研究进展

殷增杰 王文玲 马君帮

山东省德州生态环境监测中心

摘要: 电化学法作为硬度去除的有效手段而被广泛使用,但水软化过程中存在的 OH^- 利用效率低以及水垢沉积在阴极导致极板失活,限制了其进一步的发展。为了解决这两个问题,本文重点介绍了高效分离 H^+ 和 OH^- 的方法以及如何增大阴极面积以减缓阴极失活。最后,分析了电化学水软化未来可能的研究方向。

关键词: 电化学水软化; H^+ 和 OH^- 分离; 三维阴极; 活性炭板

随着城市化和工业化进程的加快,大量的循环冷却水被广泛使用,以保证各种企业的安全生产,同时也减少了水资源的浪费^[1]。然而,循环冷却水的蒸发和硬度离子的集中不可避免地导致循环管道结垢^[2],不仅堵塞了管道,而且降低了换热效率。此外,水垢沉积会腐蚀设备和管道,甚至导致设备意外停机。因此,去除水中的硬度离子,主要是 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,对于保证工业生产线的长期稳定运行,充分利用水资源至关重要^[3]。

电化学水软化技术的出现为工业循环水的硬度去除提供了新的方法,由于其操作简单、绿色环保且无需外部添加化学品而受到广泛应用^[4]。但是电化学水软化也会存在许多问题,这需要学者们进行深入研究以实现电化学水软化的进一步应用。本文提供了如何解决 H^+ 和 OH^- 的中以及如何提供更大比表面积的阴极以实现水垢的沉积。最后本文对电化学水软化未来的研究方向进行了展望,并提出了工业实际应用的可能性及挑战。

1 电化学软化循环水原理及缺点

电化学水软化是在通电作用下,阴极附近通过氧气的还原或者析氢反应生成 OH^- 实现阴极附近的高碱性环境,且高碱性环境的形成主要依靠析氢反应,如图1所示。在传质的作用下, HCO_3^- 迁移到阴极附近形成 CO_3^{2-} , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 在传质和电场的作用下迁移到阴极附近分别与 CO_3^{2-} 和 OH^- 结合形成 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。同样的,阳极附近电解水后会生成 H^+ 和 OH^- ,同时 Cl^- 也会形成强氧化性的 ClO^- ,若 OH^- 没有被及时利用,则会产生大量的 H^+ 和 O_2 。 H^+ 在阳极附近形成了强酸环境,未被利用的 OH^- 和 ClO^- 会氧化水体中的有机物、藻类和细菌^[4]。

电化学水软化虽然具有无可比拟的优势,但是也存在一些难题需要改进:1) 电解水时在电场的作用下,阳极附近产生的 H^+ 会和阴极附近产生的 OH^- 中和,降低了阴极附近的碱性环境;2) 水垢的形成和沉积主要集中在阴极附近,这就导致水垢会附着在阴极板上而导致阴极失活;3) 单独的电化学水处理工艺有时候达不到处理标准,需要耦合工艺实现硬度的深度去除。

2 电化学水软化最新进展

2.1 H^+ 和 OH^- 的高效分离

工业循环冷却水中硬度的去除主要依靠阴极附近产生的 OH^- 所形成的高碱性环境,所以阴极附近的高碱性环

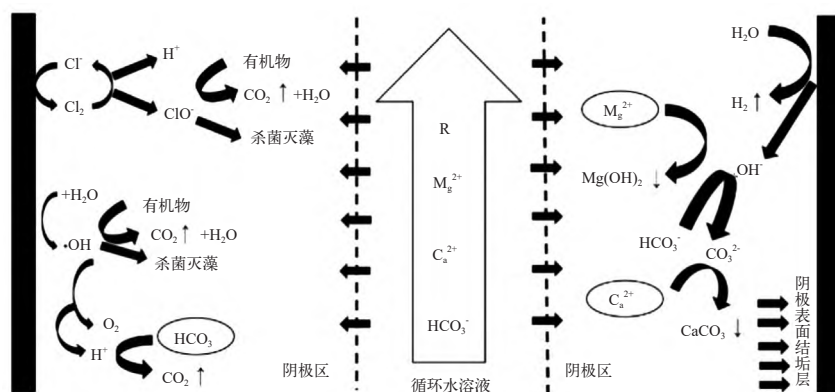


图1 电化学水软化原理示意图

本文来自国家自然科学基金资助项目(项目编号:52070105)。

境是电化学水软化的核心。然而 H^+ 和 OH^- 的中和作用使得硬度去除效率大幅降低,同时面临着能耗较高等问题,因此许多学者对 H^+ 和 OH^- 的高效分离进行了探究。

在该研究中,对离子交换膜分离 H^+ 和 OH^- 效率低的问题进行了优化,实现了高效的电化学水软化。如图 2 所示,在阳离子交换膜组装的电化学系统中,利用 Na^+ 在阳极腔内的迁移实现了 H^+ 到 OH^- 的高效分离,进而提高了硬度去除^[5]。结果表明,当阳极室水力停留时间为 1 min,电极距离为 1 cm 时, OH^- 电流效率可达 91.3%。然后,大部分保留的 OH^- 将被输送到单独的结晶器中与进料水反应以进行硬度去除。利用结晶器内积累的 Na^+ 回补阳极循环罐以维持罐内 Na^+ 平衡,从而保证了阴极室产生 OH^- 的电流效率。其中,在电流密度为 10 mA/cm^2 、流入速率为 20 mL/min 时,硬度去除效率和能耗分别为 92.1% 和 $2.26 \text{ kW} \cdot \text{h/kg CaCO}_3$ 。此外,利用碳毡的大比表面积实现了良好的水垢拦截沉积,且碳毡可循环使用 15 次(约 180 h)。综上所述, Na^+ 迁移实现 H^+ 到 OH^- 的分离和利用碳毡沉积水垢的集成电化学系统可以持续进行硬度去除。

在本研究中,阴极正面是绝缘的,此时析氢反应被限制在背面,同时将电极以 5° 倾斜放置以促进氢气气泡向上运动,氢气气泡和水引起的对流行为可以抵消 OH^- 向阳极的电迁移。这种特殊的电池结构成功地解耦了离子对流和电迁移行为,并调节了 H^+ 和 OH^- 的对流行为来抵消它们的电迁移;其次, H^+ 向阴极的电迁移也会被流经阳极的水所形成的对流抵消。结果表明,当电流密度从 1 mA/cm^2 增加到 15 mA/cm^2 时,钙硬度去除率从 12.5% 增加到 $80.8 \pm 1.18\%$, CaCO_3 沉淀速率从 50 g/h/m^2 增加到 495.8 g/h/m^2 ,能耗从 $0.72 \pm 0.04 \text{ kW} \cdot \text{h/kg CaCO}_3$ 增加到 5.09 ± 0.13

$\text{kW} \cdot \text{h/kg CaCO}_3$ 。当 $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 摩尔比为 1:1.5 时,钙离子的最佳去除率为 80.8%。综上所述,本研究提供了一种高效分离 H^+ 和 OH^- 的新型工程电极配置,这将启发工程师开发更高效的电化学水软化系统如图 3 所示。

2.2 提高阴极沉积面积

在该研究中设计了一种具有阻隔层结构的电化学水软化反应器,与普通的电化学水软化反应器相比,改进后的反应器在阳极板两侧加装了活性炭板,活性炭板由中空的亚克力板填充活性炭颗粒后用尼龙网包裹固定而成。在该反应器中,随着电解时间的增加,阴极区 pH 值达到 12,阳极区 pH 值显著降低至 2.4,说明活性炭板的阻隔作用有效抑制了阴极和阳极区的中和。通过提

高阴极区水溶液的 pH 值,沉淀反应从阴极表面转移到溶液和阻挡层表面。经过 60 次电解循环后,尼龙网表面孔隙明显被沉淀覆盖,证实活性炭板为沉淀的形成提供了成核位点,内部的活性炭表面也明显被沉淀覆盖,说明活性炭也为沉淀的形成提供了成核位点。该反应体系的具体去除效率为,当电流密度为 9 mA/cm^2 时,改进后的反应器的硬度去除效率从 5.8% 提高到 53.6%,沉淀颗粒的平均沉降速率为 0.331 mg/s ,远高于改进前的 0.017 mg/s ,此时能耗为 $0.017 \text{ kW} \cdot \text{h/g CaCO}_3$,电流效率为 12.6%,改进系统的电化学水软化机制如图 4 所示。

为了提高阴极水垢的沉积面积,如图 5 所示,在该研究中使用三维阴极,

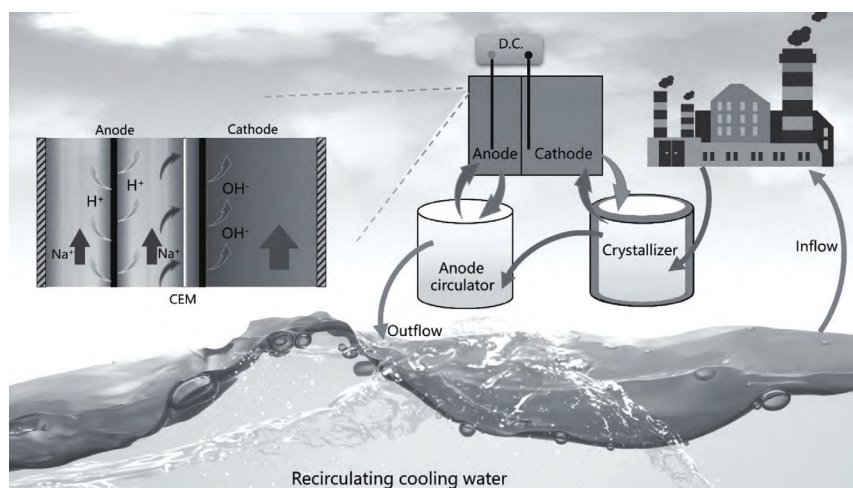


图2 电化学水软化集成系统示意图

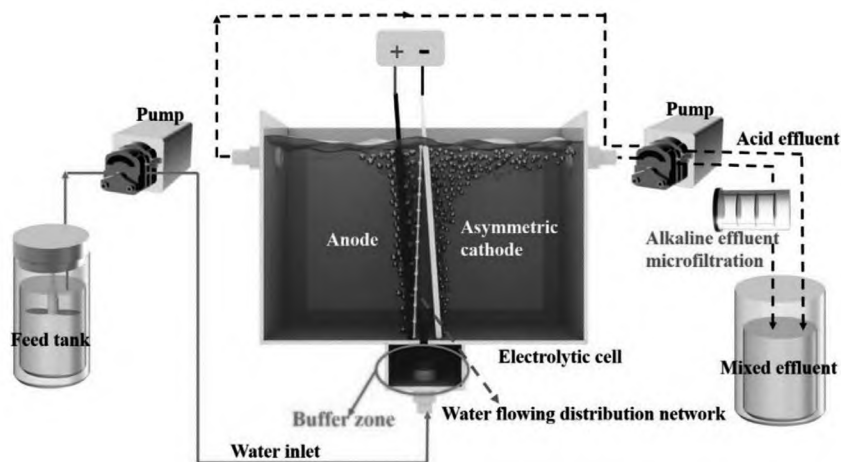


图3 基于非对称网状阴极的电化学软化系统示意图

三维阴极可以比二维阴极提供更多的沉积位点。试验对比了两个三维电极（泡沫镍和泡沫铜）和两个二维电极（钛板和镍板）的结构特征以及相应的电化学生水软化效率。结果表明，当电流密度为 80 A/m^2 时，泡沫镍在 8 h 内去除了 65.5% 的钙硬度和 35.5% 的镁硬度，与二维阴极相比，三维泡沫阴极的钙硬度去除效率提高了 26%，能耗降低了约 50%。此外，该研究还证实了三维系统的长期稳定性，在 100 天的连续流动操作中，模拟溶液的硬度降低了 50%。尽管三维阴极上有 2 cm 厚的结垢沉积，但电池电压仍然相对稳定。总的来说，

三维泡沫阴极提高了软化性能，确保了长期运行无需维护。该研究结果有望指导三维电极的升级，并可能促进三维电极在电化学生水软化中的应用。

3 结论与展望

电化学生水软化为工业循环水的硬度去除提供了新的思路，本文陈述了电化学生除垢的关键原理以及目前电化学生水软化所面临的一些问题，包括如何提高 H^+ 和 OH^- 的分离效率以及减缓阴极失活，主要集中在利用碳毡活性炭等材料提高表面积以及利用水流的作用实现 H^+ 和 OH^- 的分离。电化学生水软化的未

来进展可以分为以下几点：1) 选取合适的方式缓解中和以提高 OH^- 的利用效率；2) 可以通过寻找合适的阴极材料以减轻阴极水垢的沉积或选取大比表面积的极板做阴极；3) 虽然目前具有很多高效能的电化学生水软化装置，但是这些装置只停留在实验室阶段，需要进一步地研究其实际工业化应用。

参考文献：

- [1] YU Y, JIN H, MENG P, et al. Electrochemical water softening using air-scoured washing for scale detachment [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 191: 216-224.
- [2] RAHMANI K, JADIDIAN R, HAGHTALAB S. Evaluation of inhibitors and biocides on the corrosion, scaling and biofouling control of carbon steel and copper-nickel alloys in a power plant cooling water system [J]. Desalination, 2016, 393: 174-185.
- [3] MARCHESIELLO M, THIVEL P X. Electrochemical antiscaling treatment using a fluidized bed [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 194: 480-487.
- [4] 巴胥臣. 基于阳极液膜原位提取的单腔室酸碱分离机制及其软化应用研究 [D]. 青岛：青岛理工大学，2023.
- [5] WANG C, WANG H, YAN Q, et al. Na^+ migration facilitated separation of hydrogen and hydroxide for efficient hardness removal via an integrated electrochemical precipitation approach [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 333: 125911.

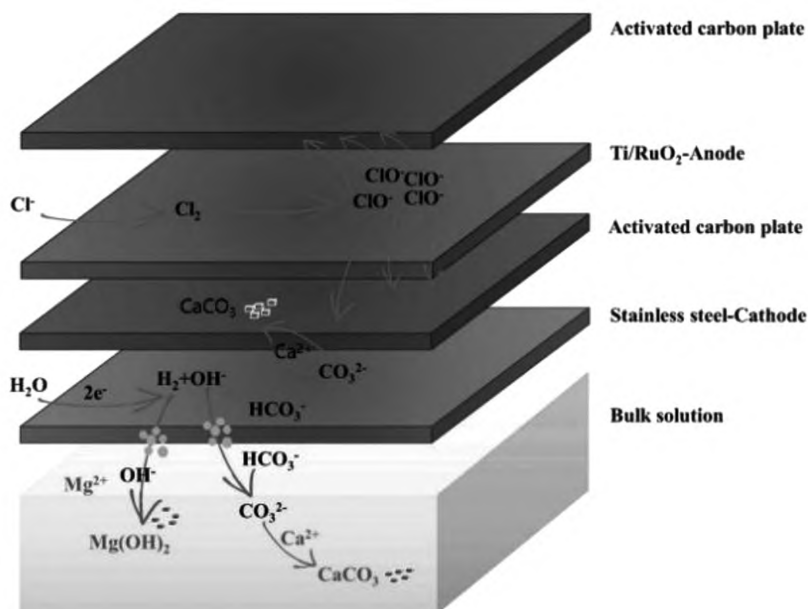


图4 改进系统的电化学生水软化机制示意图

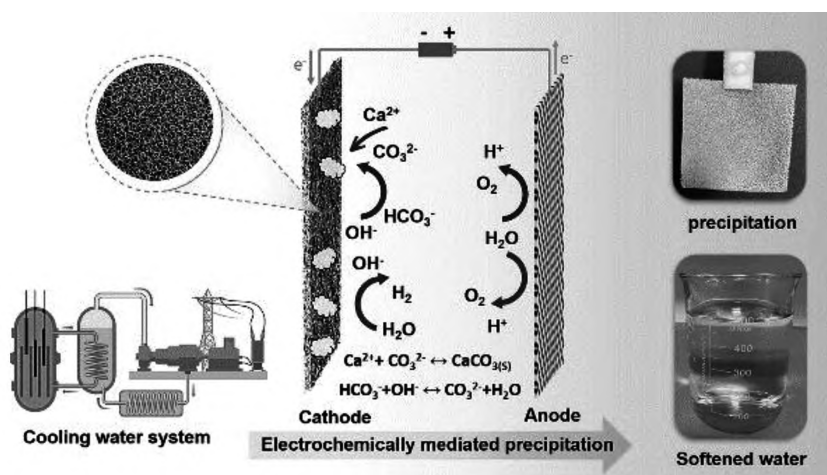


图5 三维阴极水垢沉积示意图