

耦合工艺增强电化学水软化研究进展

李晓凡¹ 赵文娟² 何媛¹

1. 山东省济南生态环境监测中心; 2. 中国环境科学研究院

摘要: 电化学水软化法因其操作简单、环境友好而在工业循环冷却水的处理中得到了广泛关注, 但电化学水软化法存在着硬度去除效率较低以及水垢颗粒沉积拦截问题。为了增强硬度去除和水垢颗粒的沉积拦截, 本文着重介绍了电化学耦合其他工艺以增强水软化性能。根据不同的耦合工艺可以实现不同的去除效果, 为以后的工业化电化学水软化提供了新的可能。

关键词: 电化学; 水软化; 耦合工艺; 水垢沉积

随着城市化和工业化进程的推进, 全球淡水需求量显著增加。这种不断升级的趋势显示了水资源供需之间的内在矛盾^[1]。工业生产过程中需要消耗大量的水, 冷却水更是广泛应用于各种工业活动, 包括发电、化工制造、钢铁冶炼、供暖、通风以及空调等^[2], 占工业总用水量的80%^[3]。

冷却水一般具有硬度高、碱度高和电导率高的特点。在冷却水系统中, 由于循环水的蒸发, 离子浓度不断增加, 这个过程反而导致自然存在的硬度离子倾向于形成水垢沉积物 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。长时间运行导致换热器上形成大量的水垢, 结垢会降低换热效率, 增加整个系统的能耗, 并导致管道堵塞和腐蚀。

这最终会损坏昂贵的设备, 影响工业生产的正常运行^[4]。因此, 迫切需要有效的方法来降低冷却水硬度。

1 循环冷却水处理方法概述

冷却水处理技术包括添加阻垢剂、化学沉淀法、离子交换法和反渗透法(RO)。阻垢剂加药是一种广泛应用的技术, 通过某些分子官能团或静电力将抑制剂吸附在晶体表面的活性位点上, 从而减缓晶体生长, 增加溶解度, 达到抗结垢的目的^[5]。最常用的阻垢剂是膦酸盐基团化合物, 但是当释放到下游水体时, 会引起富营养化。同时, 阻垢剂的投加会显著增加系统的运行成本。

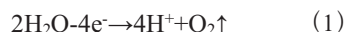
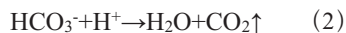
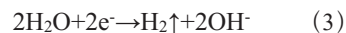
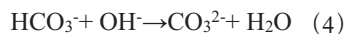
化学沉淀法是另一种广泛应用于冷却水处理的技术, 如投加碱或碳酸盐与钙镁离子反应生成不溶性方解石和水镁石。离子交换软化过程中需要对饱和后的树脂进行再生, 这会消耗大量化学药品, 产生盐水, 可能存在二次污染的风险^[6]。反渗透是一种标准的废水净化技术, 然而, 反渗透的进水通常需要预处理, 否则需要频繁地维护设备并缩短使用寿命。即便如此, 膜污染和结垢也依旧不可避免。

因此, 操作简单、成本低、不含化学物质以及可以自动化的冷却水软化系统是非常急需的。

2 电化学水软化原理及其进展

2.1 电化学水软化的原理

近年来, 电化学水软化技术因其自动化、不需要额外的试剂添加以及易于实现工业化而受到越来越多的关注。在电化学水软化系统中, 阳极的水电解产生 H^+ 见式(1), 形成局部低 pH 值环境。由于质量扩散和电迁移, HCO_3^- 向阳极表面移动, 在高酸性环境中形成 CO_2 见式(2), 该过程可以去除冷却水中的一些碱度。同时, 阴极上的水被还原, 生成 OH^- 见式(3), 在阴极表面附近形成一个稳定的高 pH 值环境^[7], HCO_3^- 被去质子化见式(4)。因此, 钙硬度会以碳酸钙的形式去除见式(5), 镁离子会在阴极附近形成氢氧化镁(水镁石)见式(6)而去除。



2.2 电化学水软化的缺点及进展

电化学水软化技术的软化效率和

本文来自国家自然科学基金资助项目(项目编号: 52070105)。

容量取决于电极表面可用的 OH^- ，由于电解水过程中 H^+ 和 OH^- 的中和原因导致可用 OH^- 变少，为了提高软化效率，必须提高 OH^- 的利用率。在这种情况下，碳毡、离子交换膜、尼龙网和聚四氟乙烯 (PTFE) 膜等各种材料均被用以增强电化学水软化。以上这些材料能够隔离阴极和阳极，减缓了阴极附近产生的 OH^- 与阳极附近产生的 H^+ 的重新结合。然而，离子交换膜的费用和扩大膜基系统的难度导致其在目前的中试试验中无法占据主导地位。在无膜系统中，优化反应器设计可以解决阴极表面的硬度离子沉淀问题，并通过均匀沉淀保持稳定的水软化性能^[8]。以上解决思路均是从反应主体出发对水垢去除进行了优化，为了进一步强化硬度去除，需要耦合其他工艺进一步探究。

3 电化学耦合其他技术加强水垢去除

3.1 电化学耦合电絮凝技术

在该研究中以无膜电解槽为反应主体，其特点是可以从阳极边界层提取 H^+ 实现 H^+ 和 OH^- 的分离，在该反应基础上，为了进一步为水垢的沉积提供成核位点，阴极的出水会进入电絮凝装置，如图 1 所示。

该电絮凝装置一方面利用铁絮凝或铝絮凝的静电吸引原理吸附部分的水垢离子，同时絮凝体复杂的结构和广阔的比表面积为水垢的沉积提供了更多的成核位点^[9]。该电絮凝装置的出水经过絮凝体和水垢的沉淀后仍然具有较高的 pH 值，该部分出水与酸提取的出水相混合实现了总出水的 pH 值为中性。

试验过程中，总硬度和总碱度均为 500 mg/L，在电流密度为 10 mA/cm²、总进水量为 100 mL/min、使用铁电絮凝且电流密度为 6 mA/cm² 的条件下，出水的总硬度从 500 mg/L 下降到 190 mg/L (以 CaCO_3 计)，硬度的沉淀速率为 84.62 g/h/m²，能耗仅有 3.59 kW·h/kg

CaCO_3 。

通过试验对比可以发现，在电絮凝装置中，使用铁絮凝的效果要比使用铝絮凝的效果要好。该无膜电解与电絮凝相结合的技术实现 H^+ 和 OH^- 的高效分离的同时又解决了水垢沉积问题，该工艺水软化效果强、运行成本低，有望实现工业化应用。

3.2 电化学耦合微滤技术

针对电化学水软化过程中水垢颗粒不能有效的沉积在反应器的阴极上的问题，本文在电化学除垢工艺的基础上，随后连接了过滤结晶模块，通过过滤结晶工艺进一步去除水中的结垢离子，提高了整体工艺处理效果^[10]，如图 2 所示。在该工艺下实现了过滤和拦截结垢颗粒，提高了水垢去除的整体性能。实验结果表明，引入过滤结晶 (FC) 系统可以提高电化学-过滤结晶 (EC-FC) 系统在硬度去除率、碱度去除率、总溶

解性固体 (TDS) 去除率等方面的性能。

在 FC 系统的促进作用下，可以有效拦截 EC 系统出水中的水垢颗粒，并实现水垢离子的诱导结晶。与 EC 系统不同的是，EC-FC 系统的除垢效率随着电流密度的增大而不断增大，随着水力停留时间的缩短先减小后增大。

但是在整个处理过程中，EC 系统还是决定了整个系统处理性能的上限，这是因为 FC 系统只能将未沉积在阴极板上的结垢颗粒沉积在填料上，而不能反应去除水体中的硬度离子。通过以上试验研究，该系统为电化学除垢技术的实际应用提供了一个新颖的思路，并证明了其可行性。

3.3 电化学耦合离子交换树脂技术

在本研究中，采用从阳极边界层提取 H^+ 的节能且具有工业化潜质的单室电解池，为了加强硬度离子的去除，该体系将电解池与微过滤和离子交换

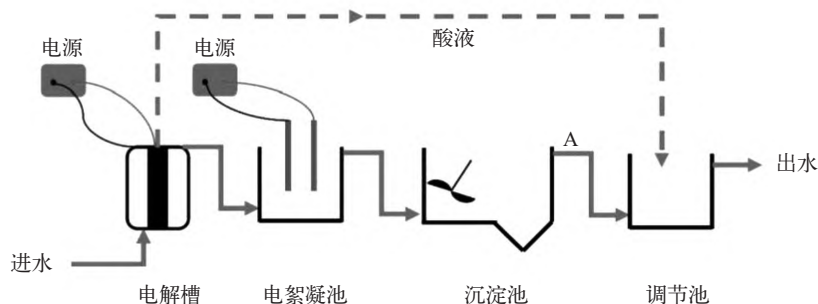


图1 无膜电解-电絮凝反应体系图

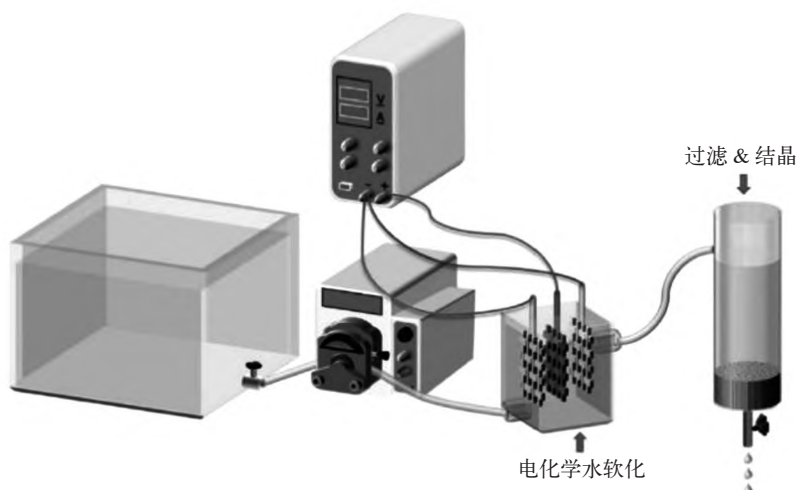


图2 电化学除垢与过滤结晶耦合系统示意图

(IEMI) 相结合进行水软化^[8], 如图 3 所示。在该系统中, 碳酸钙在电解槽碱性出水中形成晶体, 然后被结晶器中的多孔管状 Ti 微过滤器拦截, 并用 H⁺ 型弱酸离子交换树脂 (WAC-H) 进一步去除水中残留的硬度含量。并且在该系统中, 从电解槽中提取的酸性出水用于再生已经使用过的 WAC-H 型离子交换树脂, 然后将废再生液引入 IEMI 系统的给水中再次进行硬度沉淀, 可以实现 IEMI 系统零排放废再生液的闭环运行模式。

结果表明, 在 2 ~ 18 mA/cm² 范围内, 随着电流密度的增加, 硬度的去除效果有所增加。具体而言, 随着电流密度从 2 mA/cm² 增加到 18 mA/cm², IEMI 系统出水的平均总硬度和平均镁硬度分别从 200 ~ 130 mg/L 降低到 0 mg/L, 当最佳电流密度为 10 mA/cm² 时, 总硬度可从 400 mg/L 降至 40 mg/L, 硬度去除效率为 90%, 能耗为 1.9 kWh/kg CaCO₃。

最后, 验证了钛管微滤膜的抛光去除硬度的效果, 并验证了周期性阳极极化清洗堵塞的钛管膜的可行性。总之, 所开发的 IEMI 系统为扩大电化学软化技术在各种工业和家庭领域的应用奠定了基础。

4 结语

电化学水软化作为一种硬度去除的有效手段而被广泛应用, 随着电化学水软化的不断发展, 对硬度去除的要求也不断提高, 原有的电化学体系已经无法满足循环水软化的需求, 电化学耦合工艺的出现填补了硬度去除效率较低的缺陷。

本文从三种不同的耦合工艺出发, 显示了耦合工艺对硬度去除以及水垢颗粒沉积的显著优势。未来, 针对不同水质的循环冷却水, 可以结合不同的工艺实现高效的水质软化, 总的来说, 电化学耦合其他工艺为循环水软化的工业化

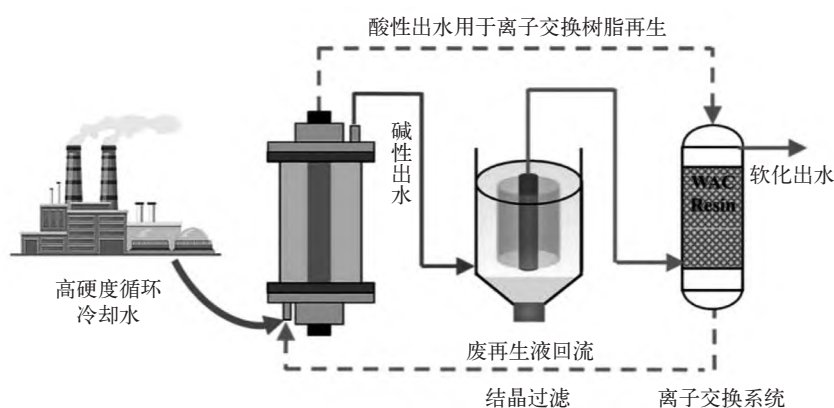


图3 无膜电解-微滤-离子交换集成系统示意图

提供了新的方向。

参考文献:

- [1] HE C, LIU Z, WU J, et al. Future global urban water scarcity and potential solutions [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 4667.
- [2] MAO W, GU Y, KANG W, et al. Facilitated OH⁻ diffusion via bubble motion and water flow in a novel electrochemical reactor for enhancing homogeneous nucleation of CaCO₃ [J]. *Water Research*, 2023, 242: 120195.
- [3] ZHOU J, LIU J, RAO Y, et al. Application of titanium suboxide electrode in electrochemical polarity reversal descaling-filtration crystallization coupling system [J]. *Desalination*, 2023, 568.
- [4] ZHU T, WANG M, YU D, et al. Improving cathode cleaning and current efficiency by regulating loose scale deposition in scale inhibitor-containing water [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 323: 124494.
- [5] 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.
- [6] SUBBAN C V, Gadgil A J. Electrically regenerated ion-exchange technology for desalination of low-salinity water sources [J]. *Desalination*, 2019, 465: 38-43.
- [7] LEI Y, NARSING S, SAAKES M, et al. Calcium Carbonate Packed Electrochemical Precipitation Column: New Concept of Phosphate Removal and Recovery [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(18): 10774-10780.
- [8] BA X, CHEN J, WANG X, et al. An integrated electrolysis-microfiltration-ion exchange closed-loop system for effective water softening without chemicals input and spent regenerant discharge [J]. *Desalination*, 2023, 553: 116481.
- [9] 李凯. 循环冷却水电解—电絮凝耦合除硬体系及应用研究 [D]. 北京: 清华大学, 2023.
- [10] YIFEI G, ZHICHENG X, SIYUAN G, et al. Practical optimization of scale removal in circulating cooling water: Electrochemical descaling-filtration crystallization coupled system [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 284: 120268.