

工业水处理

周福伟,周小燕,王蛟平,等.循环冷却水 DSA 电极电化学除垢中试试验[J].净水技术,2022,41(1):90-95.

ZHOU F W, ZHOU X Y, WANG J P, et al. Pilot scale experiment of DSA electrochemical descaling for recirculated cooling water treatment[J]. Water Purification Technology, 2022, 41(1):90-95.



扫我试试?

循环冷却水 DSA 电极电化学除垢中试试验

周福伟¹,周小燕^{1,2},王蛟平³,张刚^{1,*}

(1. 济南大学土木建筑学院,山东济南 250022;2. 同圆设计集团股份有限公司,山东济南 250101;3. 济南城建集团有限公司,山东济南 250031)

摘要 以华北地区某机场中央空调循环冷却水为处理对象,进行了 DSA 电极电化学除垢中试试验。试验结果表明:工艺最佳运行工况是电流密度为 25.56 A/m²、停留时间为 4.0 min,硬度含量由进水的 225.62 mg/L 降至 174.02 mg/L,比能耗为 119.09 kW·h/kg;与实验室小试相比,阻垢剂的存在对除垢效果无显著影响,但不利于阴极水垢沉积物的去除。SEM 结果表明阴极水垢的形状不规则,而 XRD 分析表明阴极沉积物主要以方解石的形式存在。研究成果表明电化学除垢工艺能够有效降低循环冷却水的硬度,是一种环保、低成本除垢工艺。

关键词 形稳型阳极(DSA) 电化学除垢 循环冷却水 停留时间 电流密度 比能耗

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2022)01-0090-06

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.01.014

Pilot Scale Experiment of DSA Electrochemical Descaling for Recirculated Cooling Water Treatment

ZHOU Fuwei¹, ZHOU Xiaoyan^{1,2}, WANG Jiaoping³, ZHANG Gang^{1,*}

(1. School of Civil Engineering and Architecture, University of Jinan, Jinan 250022, China;

2. Tong Yuan Design Group Co., Ltd., Jinan 250101, China;

3. Jinan Urban Construction Group Co., Ltd., Jinan 250031, China)

Abstract A pilot scale DSA electrode electrochemical reactor was applied in a central air conditioning recirculated cooling water descaling of an airport in North China. Results showed that optimal operating condition was current density of 25.56 A/m² and residence time of 4.0 min, hardness content decreased from 225.62 mg/L to 174.02 mg/L, and energy consumption ratio was 119.09 kW·h/kg. Different from laboratory experiment, the presence of scale inhibitor had little significant effect on descaling effect, and was not conducive to the removal of cathodic scale deposits. SEM results showed that the shape of cathode scale was irregular, and XRD analysis showed that cathode deposits mainly existed in the form of calcite. Results indicated that electrochemical bypass descaling technology can not only effectively reduce the hardness of circulating cooling water, but also become an environmentally friendly and low-cost descaling process.

Keywords dimensionally stable anode(DSA) electrochemical descaling recirculated cooling water detention time current density specific energy consumption

[收稿日期] 2020-09-04

[基金项目] 山东省自然科学基金(ZR2017MEE061)

[作者简介] 周福伟(1996—),男,研究方向为废水处理,E-mail:780879648@qq.com。

[通信作者] 张刚,男,副教授,研究方向为水处理理论与技术,E-mail:cea_zhangg@ujn.edu.cn。

由于冷却水循环过程中的蒸发作用, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等硬度离子浓度逐渐富集^[1], 导致循环冷却水系统中常出现结垢现象^[2-3]。结垢会降低循环冷却水系统的换热效能并增加能耗, 不利于系统的正常运行^[4]。长期以来, 化学药剂法作为传统的工业循环冷却水阻垢技术得到广泛应用, 并取得了良好的效果, 但同时也暴露出药剂投加费用高、运行维护管理复杂等问题, 不能很好地适应资源节约型社会的建设要求。电化学水质软化技术是在极板间施加低压直流电, 在电化学作用下促进 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等结垢析出, 从而加以去除, 而非稳定化后仍存在于水中, 技术上具有先进性^[5-6]。目前, 逐渐兴起的 DSA (dimensionally stable anode) 电极电化学水处理技术, 在实验室小试条件下, 于 2.0~5.0 min 的停留时间内能够将硬度去除率提高到 15%~25%^[7-8], 能较好地满足循环冷却水系统的硬度去除要求。

本研究以华北地区某机场中央空调循环冷却水为处理对象, 循环冷却水的处理水量为 0.5~1.0 m^3/h , 在实验室小试的基础上, 应用 DSA 电极进行电化学除垢中试试验研究, 验证了中试试验条件下电化学除垢设备应用于循环冷却水除垢的运行效果, 以及停留时间、电流密度等工艺参数对运行效果及比能耗的影响规律, 为后续生产性试验装置的设计运行提供了重要依据。

1 材料与方法

1.1 试验装置与材料

1.1.1 进水水质

DSA 电极电化学除垢试验的进水取自华北地区某机场中央空调循环冷却水系统, 进水的平均硬度含量为 225.62 mg/L 。

1.1.2 试验材料

DSA 电极电化学反应器由进水管、出水管、排泥管、排气管和阴阳极板组成, 有效容积为 9 L, 反应器内交叉设置碳钢阴极板及 DSA 钛基铱钉氧化物涂层阳极板。DSA 电极电化学反应器如图 1 所示。

1.1.3 试验装置

DSA 电极电化学除垢试验装置如图 2 所示, 试验中, 进水由循环泵出水管压力压入, 进水流量由转子流量计(中国, LZB)及阀门控制, 出水与循环水回水管道相连, 沉积水垢经 DSA 电极电化学反应器底

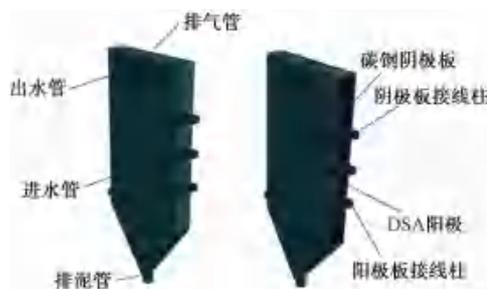


图 1 DSA 电极电化学反应器

Fig. 1 DSA Electrode Electrochemical Reactor

部的排泥管排入排水渠。以导线将直流电源(中国, 观菱 3000W, 0~15 V, 0~200 A)与 DSA 电极电化学反应器相连, 通过调节电流旋钮控制 DSA 电极电化学反应器的电流密度。

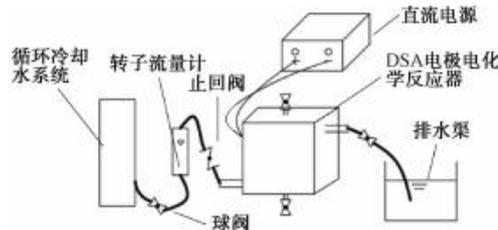


图 2 DSA 电极电化学除垢试验装置示意图

Fig. 2 Schematic Diagram of DSA Electrode Electrochemical Descaling Test Unit

1.2 检测分析方法

硬度采用 EDTA 络合滴定法(GB 7477—1989)测定; 溶液 pH 值采用 pH 计(德国, 梅特勒-托利多)测定; 离子浓度采用电导率仪(德国, 梅特勒-托利多, FE30 型)测定; 阴极水垢晶体的形貌采用扫描电镜(SEM)(美国, FEI, Quanta 250FEG)观察; 阴极水垢中的物相组成采用 X 射线衍射(XRD)(德国, 布鲁克, D8-advance)检测; 所有化学药品均为分析纯级。

2 结果与讨论

2.1 停留时间对除垢效果的影响

试验中, 通过改变进水流量调节停留时间, 在 25.56~100.00 A/m^2 的电流密度下, 进行了停留时间分别为 2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0 min 的 DSA 电极电化学除垢中试试验。稳定运行 1 h 后取样测定进出水硬度, 探究了停留时间对出水残留硬度的影响, 试验结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 在不同的电流密度下, 停留时间对

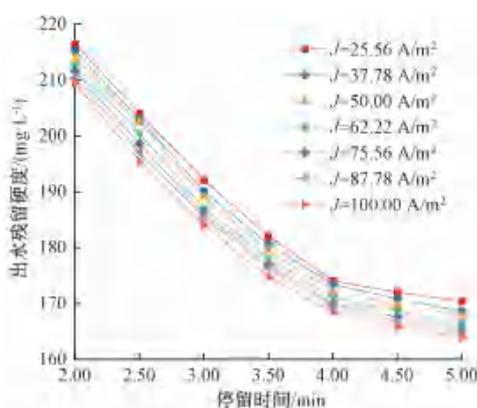


图3 停留时间对除垢效果的影响

Fig. 3 Influence of Detention Time on Descaling Efficiency

出水残留硬度的影响规律相一致。随着停留时间的延长,电化学反应器中的 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 反应, Ca^{2+} 浓度逐渐降低^[9],出水残留硬度持续减小。在电流密度为 25.56 A/m^2 条件下,随着停留时间由 2.0 min 延长至 4.0 min ,出水残留硬度含量由 216.41 mg/L 快速降低到 174.02 mg/L ;停留时间由 4.0 min 增至 5.0 min ,出水残留硬度含量仅由 174.02 mg/L 降低到 170.41 mg/L ,降速趋于缓慢,出水残留硬度的减小随停留时间的延长不再明显。

王蛟平^[8]基于化学反应动力学及物料平衡方程的研究结果建立了反应器出水残留硬度与停留时间的指数型关系,如式(1)。

$$C = C_0 - \exp\left(\frac{61k\alpha^2 J^2 t^2}{L^2} - \frac{k\alpha J \lambda C'_0 t}{L}\right) \quad (1)$$

- 其中: C —— Ca^{2+} 质量浓度, g/L ;
 C_0 —— Ca^{2+} 初始质量浓度, g/L ;
 k ——反应速率常数;
 α ——电化当量, $1.76 \times 10^{-4} \text{ C/g}$;
 J ——电流密度, A/m^2 ;
 t ——停留时间, s ;
 L ——极板间距, m ;
 λ ——浓度系数;
 C'_0 ——原水 HCO_3^- 质量浓度, g/L 。

停留时间与出水残留硬度呈现指数关系,且随着停留时间的延长,出水残留硬度逐渐降低直至趋于平稳。由数学关系可知,上述模型存在最佳点,当停留时间低于此点时,出水残留硬度随停留时间降低较快,高于此点时,出水残留硬度逐渐趋于稳定。

图3中的试验数据较好地反映了上述函数关系所表达的出水残留硬度随停留时间的变化规律,在本试验条件下,该最佳停留时间点为 4.0 min 。

孙津鸿^[7]的实验室模拟冷却水研究结果表明,在停留时间为 $2.0 \sim 5.0 \text{ min}$ 、电流密度为 36.00 A/m^2 条件下的硬度去除率为 $8.09\% \sim 22.03\%$ 。王蛟平^[8]实验室小试研究结果显示,在停留时间为 $2.0 \sim 6.0 \text{ min}$ 、电流密度为 50.00 A/m^2 条件下的硬度去除率为 $10.90\% \sim 21.70\%$ 。而本试验中,停留时间为 $2.0 \sim 5.0 \text{ min}$ 、电流密度为 25.56 A/m^2 时的硬度去除率为 $22.87\% \sim 24.47\%$,说明在相近的停留时间下,阻垢剂对实际循环冷却水中硬度的去除效果影响不大。

2.2 电流密度对除垢效果的影响

在 DSA 电极电化学除垢中试试验过程中,影响除垢效果的一个重要因素是电流密度^[10],为探究电流密度对 DSA 电极电化学反应器除垢效果的影响规律,在不同停留时间下,进行了电流密度为 $25.56 \sim 100.00 \text{ A/m}^2$ 的电化学除垢试验。稳定运行 1 h 后取样测定进出水硬度,试验结果如图4所示。

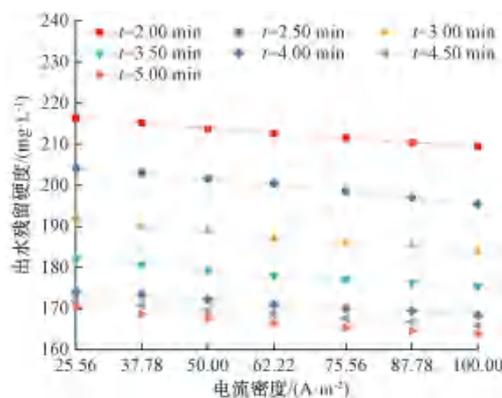


图4 电流密度对除垢效果的影响

Fig. 4 Influence of Current Density on Descaling Efficiency

图4反映了应用 DSA 电极电化学技术对实际循环冷却水处理过程中,电流密度对出水残留硬度的影响规律。随着电流密度的升高,反应中 OH^- 生成速率增加^[11], HCO_3^- 与 OH^- 的反应加快, CO_3^{2-} 浓度增加,从而有效降低出水残留硬度,两者存在近似线性递减关系。在停留时间为 2.0 min 的条件下,电流密度由 25.56 A/m^2 增加到 100.00 A/m^2 时,出水残留硬度含量由 216.41 mg/L 线性降低到 209.42 mg/L ;当停留时间为 4.0 min 时,电流密度

由 25.56 A/m² 增加到 100.00 A/m²,出水残留硬度含量由 174.02 mg/L 线性降低到 168.43 mg/L。由此可见,在相同电流密度下,即使停留时间不同,出水残留硬度降低幅度却近似相同。

王蛟平^[8] 研究结果表明反应器出水残留硬度与电流密度呈指数型关系, Kai^[12] 的研究结果表明氢氧化镁的沉积速率与电流密度呈平方关系。但由于机场循环冷却水中细小悬浮物的存在,在一定程度上干扰了碳酸钙水垢的形成。此外,该机场循环冷却水中含有大量阻垢剂,同样对 DSA 电极电化学反应过程中碳酸钙水垢的形成产生不利影响。因此,在实际循环冷却水处理中,出水残留硬度与电流密度呈近似线性关系。

孙津鸿^[7] 的实验室模拟冷却水研究结果表明,在电流密度为 22.00~29.00 A/m²、停留时间为 5.0 min 条件下的硬度去除率为 12.70%~21.57%,王蛟平^[8] 实验室小试研究结果显示,在电流密度为 50.00~100.00 A/m²、停留时间为 4.0 min 条件下的硬度去除率为 16.90%~26.20%。而本试验应用于机场循环冷却水进行试验,电流密度为 25.56~100.00 A/m²、停留时间为 4.0 min 时硬度去除率为 22.87%~25.35%,说明在相近的电流密度下,阻垢剂的存在对硬度的去除无显著影响。此外,中试试验中,在低于实验室小试 30%~50% 的电流密度下即可取得相近甚至更高的硬度去除率,可能是实际循环冷却水 SS 高于实验室模拟原水,导致碳酸钙结晶速率提高造成的。

2.3 停留时间对比能耗的影响

在 DSA 电极电化学反应除垢试验过程中,可以通过延长停留时间以达到较好的除垢效果,然而停留时间越长,在单位时间内处理的水量越小,会对比能耗造成影响。为探究停留时间对比能耗的变化规律,在不同电流密度下,进行了停留时间为 2.0~5.0 min 的电化学除垢试验,试验结果如图 5 所示。

图 5 为停留时间对比能耗的影响规律,在停留时间为 2.0~4.0 min 时,随着停留时间的延长,比能耗逐渐降低,并于 4.0 min 降至最低,当停留时间超过 4.0 min 时,随着停留时间的延长,比能耗开始增加。在电流密度为 25.56 A/m² 的条件下,当停留时间由 2.0 min 升高至 4.0 min,比能耗由 335.06 kW·h/kg 大幅度降低到 119.09 kW·h/kg;而当停留

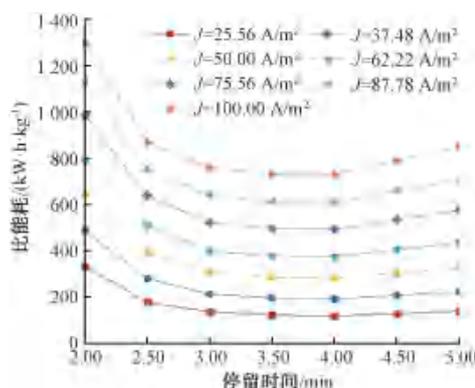


图 5 停留时间对比能耗的影响

Fig. 5 Influence of Detention Time on Specific Energy Consumption

时间由 4.0 min 增至 5.0 min 时,比能耗由 119.09 kW·h/kg 升高到 140.20 kW·h/kg。

当停留时间为 4.0 min 时,电流密度在 25.56~100.00 A/m² 的出水残留硬度含量为 174.02~168.43 mg/L,不会对换热设备造成结垢影响^[7],因此,综合考虑除垢效果和比能耗,确定停留时间为 4 min 是本试验条件下的最佳停留时间。

2.4 电流密度对比能耗的影响

DSA 电极电化学反应除垢工艺中,增大电流密度必然对比能耗造成一定的影响。中试试验中,在不同停留时间条件下,探究了电流密度对比能耗的影响规律,试验结果如图 6 所示。

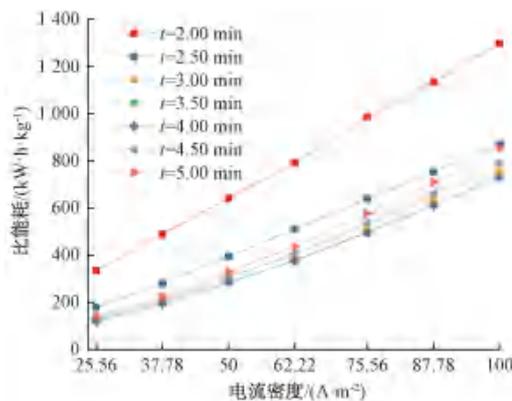


图 6 电流密度对比能耗的影响

Fig. 6 Influence of Current Density on Specific Energy Consumption

由图 6 可知,在不同的停留时间下,比能耗与电流密度呈近似线性递增关系,随着电流密度的升高,比能耗也大幅度增长,这可能是因为是在停留时间确

定的情况下,比能耗的增加主要受 DSA 电极电化学除垢工艺运行的电流和电压的影响。当停留时间为 4.0 min 时,电流密度由 25.56 A/m² 增至 100.00 A/m²,出水残留硬度含量由 174.02 mg/L 降至 168.43 mg/L,而比能耗由 119.09 kW·h/kg 增至 732.73 kW·h/kg,出水残留硬度仅降低了 5.59 mg/L,但比能耗却增加了 613.64 kW·h/kg。这表明电流密度的升高对比能耗影响显著,但对硬度的去除影响较小。所以,确定本次试验条件下最优电流密度为 25.56 A/m²。

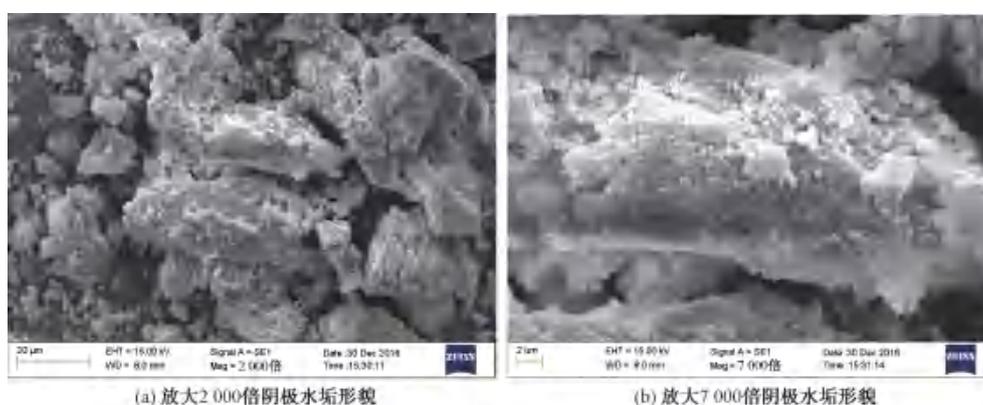
综上,DSA 电极电化学除垢试验的最佳运行条

件是电流密度为 25.56 A/m²、停留时间为 4.0 min,此时硬度由进水的 225.62 mg/L 降至 174.02 mg/L,比能耗为 119.09 kW·h/kg。

2.5 阴极水垢形貌及晶型分析

试验中,在最小停留时间为 2.0 min,即表面负荷为 15.01 m³/(m²·h)时,大量极板间的 CaCO₃ 水垢颗粒仍能沉降至反应器底部,表明极板间的水垢颗粒沉降性能较好。为观察极板间水垢的微观形貌特点,使用扫描电镜(SEM)对阴极水垢进行表征,结果如图 7 所示。

由图 7 可知,极板间产生的水垢大部分具有不



(a) 放大2 000倍阴极水垢形貌

(b) 放大7 000倍阴极水垢形貌

图 7 不同放大倍数的阴极水垢 SEM 照片

Fig. 7 SEM Images of Cathode Scale with Different Magnification

规则形状,造成这一现象的原因可能是阻垢剂的存在导致的。此外,孙津鸿^[7]实验室小试研究结果显示,在提高 3 倍电流的情况下,通过倒极方式能将水垢剥离率提高到 32%,王荣君^[13]实验室小试研究表明,通过改变电流密度及除垢时间,倒极除垢率能达到 20%以上。但在本中试试验条件下,产生的水垢紧密附着在阴极板上,稳定运行 1 个月后,未出现电极钝化现象,通过倒极方式不能有效剥除阴极产生的沉积物,必须借助外力将其清除,因此,阻垢剂的存在对阴极沉积物的去除产生不利影响。

为进一步研究阴极水垢的微观结构,应用 X 射线衍射(XRD)对其进行定性分析,结果如图 8 所示。

由图 8 可知,阴极水垢主要以方解石(calcite)形式存在,方解石物相对应的 PDF 卡片为 05-0586。

3 结论

(1) 在停留时间为 2.0~4.0 min 时,随着停留时间的延长,出水残留硬度降低较快,而比能耗随之

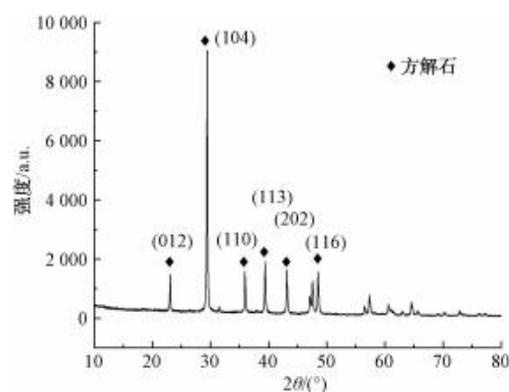


图 8 阴极水垢 XRD 图谱

Fig. 8 XRD Pattern of Cathodic Scale

降低;当停留时间高于 4.0 min 时,出水残留硬度降低趋缓,而比能耗却逐渐升高。

(2) 出水残留硬度随电流密度的增加而线性降低,但在不同停留时间下出水残留硬度的线性减量近似相同。比能耗随电流密度的增加而线性升高,但比能耗的线性变化幅度远远高于出水残留硬度。

(3)综合考虑出水残留硬度和比能耗,确定中试试验条件下最优运行工况是停留时间为 4.0 min,电流密度为 25.56 A/m²,此时出水残留硬度含量为 174.02 mg/L,能有效去除循环冷却水中的硬度,保证设备长期稳定运行,此时比能耗为 119.09 kW·h/kg。

(4)中试试验条件在相近的停留时间和电流密度条件下,能够取得相近的硬度去除率,表明阻垢剂的存在对除垢效果影响不大。

(5)SEM 表明阴极水垢形状不规则,而 XRD 分析表明极板水垢为方解石型的 CaCO₃,与实验室小试相比,阻垢剂的存在显著影响了倒极除垢效果。

参考文献

- [1] SEO S J, JEON H G, LEE J K, et al. Investigation on removal of hardness ions by capacitive deionization (CDI) for water softening applications [J]. *Water Research*, 2010, 44 (7): 2267-2275.
- [2] ZARGA Y, BEN B H, GHAF FOUR N, et al. Study of calcium carbonate and sulfate co-precipitation [J]. *Chemical Engineering Science*, 2013, 96: 33-41. DOI: 101016/j. ces. 201303028.
- [3] ARRAS W, GHAF FOUR N, HAMOU A. Performance evaluation of BWRO desalination plant—A case study [J]. *Desalination*, 2009, 235: 170-178. DOI: 101016/j. desal. 200802009.
- [4] HASSIN D, SIDORENKO G, SEMIAT R. Calcium carbonate hardness removal by a novel electrochemical seeds system [J]. *Desalination*, 2010, 263: 285-289. DOI: 101016/j. desal. 201006036.
- [5] 曲秀丽. 电化学循环水的除垢研究 [D]. 大连: 大连海事大学, 2016.
- [6] 徐浩, 袁孟孟, 罗清林, 等. 电化学水垢去除技术中试实验研究 [J]. *工业水处理*, 2019, 39(7): 37-41.
- [7] 孙津鸿. 工业循环冷却水系统除垢方法试验研究 [D]. 天津: 天津大学, 2014.
- [8] 王蛟平. 循环冷却水电化学除垢动力学特性与工艺研究 [D]. 济南: 济南大学, 2019.
- [9] ZHANG C H, TANG J W, ZHAO G F, et al. Investigation on an electrochemical pilot equipment for water softening with an automatic descaling system; Parameter optimization and energy consumption analysis [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 276: 123178. DOI: 101016/j. jclepro. 2020123178.
- [10] CLAUWAERT P, PAEPE J D, JIANG F, et al. Electrochemical tap water softening: A zero chemical input approach [J]. *Water Research*, 2010, 169: 115-263. DOI: 101016/j. watres. 2019115263.
- [11] 刘思琦, 曹迪, 张娟娟, 等. 电絮凝对电厂循环冷却水中硬度的去除 [J]. *环境工程学报*, 2020, 14(4): 977-983.
- [12] KAI Z. Prevention of CaCO₃ scale formation by trace amounts of copper (II) in comparison to zinc (II) [J]. *Desalination*, 2010, 252: 60-65. DOI: 101016/j. desal. 200910025.
- [13] 王荣君. 循环冷却水微电解技术及其产业化应用 [D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [12] CHEN W, LIU Z G, TAO H, et al. Factors affecting the formation of nitrogenous disinfection by-products during chlorination of aspartic acid in drinking water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 575: 519-524. DOI: 10. 1016/j. scitotenv. 2016. 09. 010.
- [13] PARK B S, PARK T J. Chemical kinetics of consecutive and parallel reactions both with a reversible first step [J]. *Bulletin Of the Korean Chemical Society*, 2015, 36(9): 2221-2223.
- [14] RAJEWSKI J, RELIGA P, GIERYCZ P. The possibility of using a mathematical model based on consecutive first-order reactions to describe the Cr(III) ions pertraction in DCCLM system [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2017, 43(10): 5569-5585.
- [15] LI C J, GAO N Y, CHU W H, et al. Comparison of THMs and HANs formation potential from the chlorination of free and combined histidine and glycine [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 487-495. DOI: 10. 1016/j. cej. 2016. 08. 110.
- [16] SHI W D, WANG L, CHEN B Y. Kinetics, mechanisms, and influencing factors on the treatment of haloacetonitriles (HANs) in water by two household heating devices [J]. *Chemosphere*, 2017, 172: 278-285. DOI: 10. 1016/j. chemosphere. 2017. 01. 017.
- [17] CHU W H, GAO N Y, DENG Y, et al. Precursors of dichloroacetamide, an emerging nitrogenous DBP formed during chlorination or chloramination [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(10): 3908-3912.
- [18] SELBES M, SHAN J, K B S S, et al. Carbonaceous and nitrogenous disinfection by-product formation potentials of amino acids [M]. Washington DC: American Chemical Society, 2015.
- [19] HUANG H, WU Q Y, HU H Y, et al. Dichloroacetonitrile and dichloroacetamide can form independently during chlorination and chloramination of drinking waters, model organic matters, and wastewater effluents [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(19): 10624-10631.