

DOI: 10.7652/xjtuxb201307009

阴极电流密度对电化学除垢技术生成水垢的影响

徐浩, 延卫

(西安交通大学环境科学与工程系, 710049, 西安)

摘要: 针对不同阴极电流密度下生成的水垢样品, 通过扫描电镜及 X 射线衍射技术分析样品表面形貌与晶型组成。结果显示: 加电过程会极大地改变水垢的形貌及晶型, 使其由不加电时 100% 方解石水垢转变为以文石占主要成分的混合水垢; 在 15 A/m^2 及 20 A/m^2 低电流密度下生成的水垢中文石的质量分数分别为 90.23% 及 82.65%, 远超过 50 A/m^2 高电流密度情况 (69.37%), 且形貌上也有所改变, 表明阴极电流密度不仅会影响水垢的宏观处理效果, 也会影响微观形貌及结构组成。该结果可为电化学除垢技术研究提供参考。

关键词: 电化学; 水垢; 电流密度; 形貌; 晶型

中图分类号: TQ085 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2013)07-0047-05

Effect of Cathode Current Density on Scale Generated by Electrochemical Scale Removal Technique

XU Hao, YAN Wei

(Department of Environment Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Scale samples generated by different cathodic current densities were characterized by scanning electron microscope and the X-ray diffraction method to analyze their surface morphology and polymorph composition. The results show that the electrochemical treatment would greatly change the scale morphologies and crystalline form. The scale sample changed from pure calcite powder without electrolysis to the mixed powder after electrolysis, in which the aragonite form was dominant. The mass fractions of aragonite form in the mixed powder were 90.23% and 82.65% for the samples generated at 15 A/m^2 and 20 A/m^2 , respectively, more than 69.37% for the sample generated at 50 A/m^2 . Moreover, the morphology of the samples was quite different. These results indicate that the cathodic current density can not only influence the macro effect of scale removal treatment, but also change the micro morphology, the structure, and the composition of the generated scale.

Keywords: electrochemical; scale; current density; morphology; crystalline form

循环水系统中, 换热器、输送管道及泵阀等结垢现象十分普遍, 这会大幅增加换热器管壁的传热热阻, 加大循环水系统的运行成本, 引起设备组件局部腐蚀, 管道堵塞, 水流阻力增加, 从而使系统输送动力费用增大。因此, 解决循环水系统中的结垢问题,

对于安全生产、降低能耗和节约水资源意义重大^[1]。

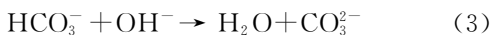
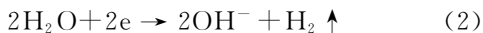
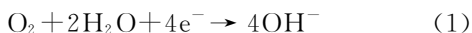
电化学除垢技术 (ESRT) 是 20 世纪 70 年代后发展起来的新型水处理技术^[2-5], 广泛运用于工业和民用冷、热水循环系统的供水处理, 具有很好的防垢除垢、杀菌灭藻、缓蚀防腐的功效。该技术的基本原

收稿日期: 2012-12-10。 作者简介: 徐浩(1984—), 男, 博士, 讲师; 延卫(通信作者), 男, 教授, 博士生导师。 基金项目: 教育部博士点基金资助项目(20090201110005); 中央高校基本科研业务费资助项目。

网络出版时间: 2013-04-23

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20130423.1659.003.html>

理如下:在阴阳两极间施加低压直流电场,阴极与水的界面处会引发电极反应,由此产生 OH^- ,使得阴极表面附近 pH 值上升, CO_3^{2-} 增多, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等成垢离子在静电引力的作用下富集于阴极区附近, Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 反应后沉淀,导致水中的成垢离子浓度大幅降低,从而抑制了水垢在换热面的形成^[4-7]。相应的反应式如下



电化学除垢技术生成水垢是在电解槽的阴极上进行的,因此阴极电流会直接影响水垢样品的形貌与晶型。本课题组曾对电化学除垢技术中存在最佳电参数(电压、电流密度)进行了详细的研究^[8],分析了宏观条件下不同电参数对处理效果的影响,但未涉及到不同电参数对阴极表面沉积水垢的晶型及形貌的影响。为了考察电化学除垢技术生成的水垢,本文在不同阴极电流密度下进行了实验,并检测了阴极壁面水垢的形貌与晶型。

1 实验

1.1 仪器与药品

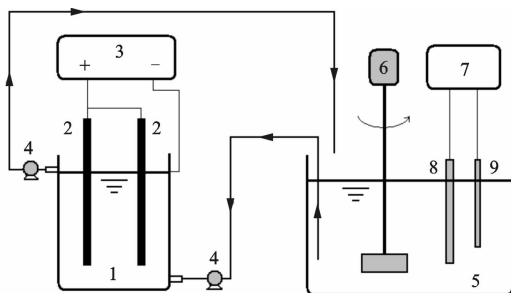
实验用化学药品均为分析纯,且在购入后直接使用,未做进一步纯化。实验用水为自制纯水,由南京易普易达公司的 EPET-40T 型纯水机生产。实验用钛基体金属氧化物阳极按照文献^[9]所述过程制备。实验用水样由 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 NaHCO_3 按照 1:2 比例(摩尔比)在纯水中配制,硬度为 300 mg/L。

1.2 实验过程

实验系统如图 1 所示。水样在储水槽经蠕动泵抽出后进入循环,并采用下进上出的方式通过除垢反应器。在反应器中,铸铁材质的反应器兼做电化学反应的阴极,水垢在反应器内壁上析出。电化学反应时采用直流电源供电(扬州市东方集团有限公司的 WYK-303B 型电源)。实验分别考察了反应器中阴极电流密度在 0、15、20、50 A/m^2 下经 6 h 反应后的阴极结垢情况。每次反应完成取出水垢样品,在室温下晾干后研磨成粉进行后续分析。

1.3 样品测试表征

采用 Jeol. JSM-6700F 仪器对水垢样品进行扫描电镜(SEM)表征,水垢样品组成与结构用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/MAX-2400X, Cu-K α 靶)检测,分析前样品未进行特殊处理。



1~9:除垢反应器,钛基金属氧化电极,低压直流电源,蠕动泵,储水槽,机械搅拌器,电导率仪,温度探头,电导率探头

图1 电解水除垢实验系统

1.4 数据分析

根据 XRD 数据可以对水垢中不同类型的 CaCO_3 含量进行计算^[10],计算式如下

$$y_C = \frac{1}{1 + 3.9I_A/I_C} \quad (5)$$

$$y_A = 1 - y_C \quad (6)$$

式中: y_C 表示方解石型 CaCO_3 质量分数; y_A 表示文石型 CaCO_3 质量分数; I_C 表示方解石型 CaCO_3 在 29.4° 处的衍射峰面积; I_A 表示文石型 CaCO_3 在 26.2° 处的衍射峰面积。

2 结果与讨论

碳酸钙晶体分方解石、文石和球霏石 3 种^[11-13],其中:方解石是 3 种晶型中热力学性能最稳定的一种晶型,常常呈规则的棱面体状;文石常见为针状或集束状;球霏石较为少见,其形貌多样。文石和球霏石均为亚稳态的晶型,它们常常形成疏松的较易去除的软垢,而方解石水垢较为坚硬,不易去除。

2.1 样品 XRD 分析

图 2 为不同水垢样品的 XRD 图谱。由图 2 可知:对于不加电样品,衍射角 2θ 为 23.0° 、 29.4° 、 35.9° 、 39.4° 、 43.1° 、 47.1° 、 47.5° 、 48.5° 时,衍射峰为方解石型 CaCO_3 特征衍射峰,分别归属于(012)、(104)、(110)、(113)、(202)、(024)、(016)、(116)晶面,并未发现文石型特征衍射峰;对于阴极电流密度为 $15 \text{ A}/\text{m}^2$ 的水垢样品, 2θ 为 26.2° 、 27.3° 、 33.1° 、 36.2° 、 37.2° 、 37.9° 、 42.8° 、 45.8° 、 50.2° 时,衍射峰为文石型 CaCO_3 特征衍射峰,分别归属于(111)、(021)、(012)、(200)、(031)、(112)、(122)、(221)和(132)晶面, 2θ 为 29.4° 时,衍射峰为方解石型 CaCO_3 特征衍射峰,归属于(104)晶面,未发现其他晶型衍射峰,表明该样品为文石和方解石的混合物,其中文石在 2θ 为 26.2° 处的衍射峰强度明显大于方解石在 2θ 为 29.4° 处的衍射峰;对于阴极电流密度

为 20 A/m² 水垢样品,衍射峰分布情况与 15 A/m² 水垢样品基本相同,表明该样品属于文石和方解石的混合物,但是在 2θ 为 26.2°和 29.4°两处的衍射峰强度持平;对于阴极电流密度为 50 A/m² 水垢样品,2θ 为 23.0°、29.4°、35.9°、39.4°、47.5°、48.5°时,衍射峰为方解石型 CaCO₃ 特征衍射峰,分别归属于 (012)、(104)、(110)、(113)、(016) 和 (116) 晶面,2θ 为 26.2°、27.3°、33.1°、36.2°、45.8°时,衍射峰为文石型 CaCO₃ 特征衍射峰,分别归属于 (111)、(021)、(012)、(200) 和 (221) 晶面,未发现其他晶型衍射峰,表明该样品为文石和方解石的混合物,其中方解石在 2θ 为 29.4°处的衍射峰强度大于文石在 2θ 为 26.2°处的衍射峰强度。

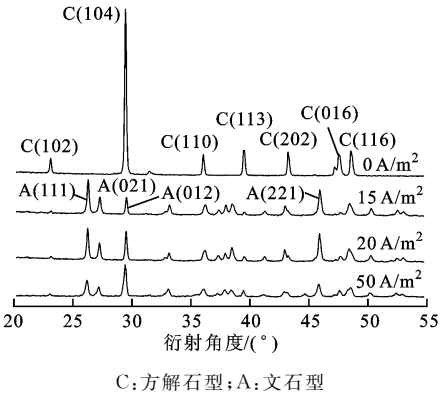
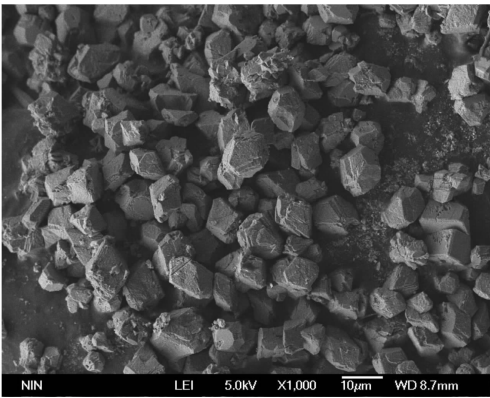


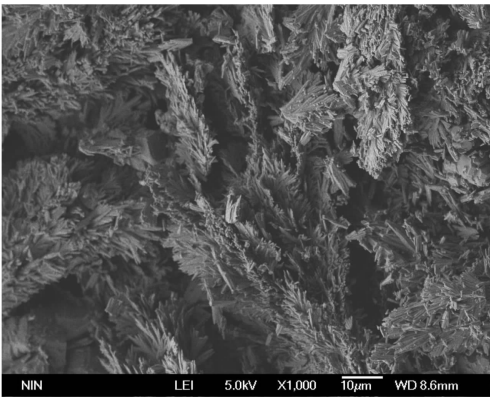
图 2 不同水垢样品的 XRD 图谱

2.2 样品表面形貌分析

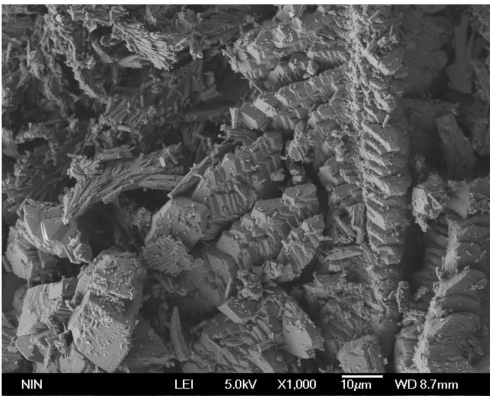
图 3 为不同水垢样品的 SEM 图片。由图 3a 可知:不加电水垢均为较规则的多面体,大多数为菱形形状多面体,其中一部分为长方体,尺寸均在 5~9 μm;水垢颗粒表面不光滑,棱角和表面存在明显缺陷。从形貌上看,该样品应该以方解石为主。由图 3b 可知,阴极电流密度为 15 A/m² 时水垢样品主要呈现聚集态的针状结构,每个聚集集体有大量的针状分枝,长度约为 8~12 μm,且发现较少量的立方体型颗粒物,这与前述不加电样品形貌完全不同。从形貌上看,该样品应该以文石或球霏石为主,同时有少量方解石存在。由图 3c 可知,阴极电流密度为 20 A/m² 时水垢样品主要呈现聚集态针状和片层状结构,且发现少量的立方体型颗粒物。从形貌上看,该样品应该是方解石和文石或球霏石并存。由图 3d 可知,阴极电流密度为 50 A/m² 时水垢样品主要呈现片层状结构,片层厚度约为 1 μm 左右,有较为明显的轮廓边界,也有少量针状聚集体和颗粒物存在。从形貌上看,该样品应该是方解石和文石或球霏石并存。



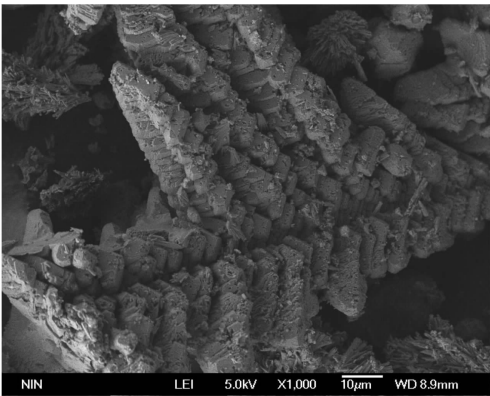
(a) 不加电水垢



(b) 阴极电流密度为 15 A/m² 时水垢



(c) 阴极电流密度为 20 A/m² 时水垢



(d) 阴极电流密度为 50 A/m² 时水垢

图 3 不同水垢样品的 SEM 图片

2.3 样品中不同晶型含量分析

根据式(5)、式(6)可以获得 4 种样品不同的 CaCO_3 晶体的质量分数,如表 1 所示。由表 1 可知:不加电样品为 100%方解石型 CaCO_3 ;阴极电流密度为 15 A/m^2 时样品中 90.23%为文石,9.77%为方解石;阴极电流密度为 20 A/m^2 时样品中 82.65%为文石,17.35%为方解石;阴极电流密度为 50 A/m^2 时样品中 69.37%为文石,30.63%为方解石。

由以上分析结果可知,加电后,水垢样品的晶型发生变化,从 100%方解石转变为文石和方解石的混合体,其中以文石为主,如图 3b~图 3d 所示。这表明,加电处理能够影响水垢的形成,使其由方解石型硬垢向文石型软垢转变,有利于后续的水垢处理。阴极电流密度为 50 A/m^2 时样品中 69.37%为文石,明显比低电流密度样品中的少(15 A/m^2 时样品中 90.23%为文石, 20 A/m^2 时样品中 82.65%为文石)。这表明,低电流密度能获得更为松软的水垢。

表 1 不同电流密度下水垢各晶型的质量分数

电流密度 / $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$	质量分数/%	
	方解石	文石
0	100.00	0.00
15	9.77	90.23
20	17.35	82.65
50	30.63	69.37

加电后,受电场的作用,溶液中成垢离子会向阴极迁移、富集,使得阴极区的 Ca^{2+} 浓度升高,相比于不加电情况,阴极/溶液界面处的碳酸钙过饱和度增加,碳酸钙成核的自由能降低。汤庆国等人曾经报道^[13],由于 CO_3^{2-} 的结晶方位不同,方解石中 Ca 与 O 是 6 配位,文石中 Ca 与 O 是 9 配位,配位数越多,成垢离子越容易生成。因此,从配位数角度来看,文石容易生成,从晶体结构角度来看,文石是斜方晶系,相对于对称的三方晶系的方解石更容易生成。文石晶核的临界成核自由能大于方解石晶核,通常情况下以生成方解石晶核为主,但由于加电使得碳酸钙成核自由能不断降低,所以文石晶核优先生成。文石晶核一旦生成,晶核尺寸较大,晶核消失的驱动力比晶核生长的最低驱动力小,晶核迅速生长,进而加电后水垢样品以文石为主^[11]。高电流密度下,上述原因仍然使得文石型水垢大量生成,但电流的热效应又使得电极和溶液微界面处的局部温度比低电流密度情况高,温度的升高有利于稳定性较

高的方解石生成,因此可以看到,水垢仍然以文石为主,但方解石的比例有所提高。

3 结 论

针对不同阴极电流密度下生成的水垢样品,分析了其表面形貌与晶型组成情况,结论如下:①电解过程会影响形成水垢的晶型,未加电形成的水垢为方解石,形貌为多面体结构,经加电形成的水垢为混合晶型,以文石为主,形貌为支状结构及片层结构;②电解过程中,不同的阴极电流密度也会影响水垢的组成,低电流密度时水垢中文石含量大于高电流密度时;③就去除水垢的角度而言,采用电化学除垢技术时要选择合适的电流密度,以便在不影响处理效果的前提下,尽可能使生成的碳酸钙水垢易于去除。

参考文献:

[1] 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 system[J]. Water Purification Technology, 2008, 27(3):9-13.

[2] 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.

[3] HASSON D, LUMELSKY V, GREENBERY G, et al. Development of the electrochemical scale removal technique for desalination applications[J]. Desalination, 2008, 230(1/2/3):329-342.

[4] GABRIELLI C, MAURIN G, CHAUSSON H F, et al. Electrochemical water softening: principle and application[J]. Desalination, 2006, 201(1/2/3):150-163.

[5] 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.
XU Hao, YAN Wei, TANG Chengli. Electronic water treatment technology[J]. Industrial Water Treatment, 2009, 29(8):5-9.

[6] 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.

[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] 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.
XU Hao, YAN Wei, TANG Chengli. Technology and mechanism of water scale removal by electrochemical method [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2009, 43(5): 104-108.
- [9] XU Hao, YAN Wei, TANG Chengli. A novel method to prepare metal oxide electrode: spin-coating with thermal decomposition [J]. Chinese Chemical Letters, 2011, 22(3): 354-357.
- [10] ZHANG G C, GE J J, SUN M Q, et al. Investigation of scale inhibition mechanisms based on the effect of scale inhibitor on calcium carbonate crystal forms [J]. Science in China Series B: Chemistry, 2007, 50(1): 114-120.
- [11] ZHAO J, LI Y J, CHENG G X. Synthesis of CaCO_3 crystals using hydroxypropylmethyl cellulose hydrogel as template [J]. Chinese Science Bulletin, 2007, 52(13): 1796-1801.
- [12] 谢彩锋, 丘泰球, 陆海勤, 等. 超声作用下碳酸钙晶体的形态变化 [J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2007, 35(4): 62-66.
XIE Caifeng, QIU Taiqiu, LU Haiqing, et al. Morphology variation of calcium carbonate crystal irradiated by ultrasonic [J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2007, 35(4): 62-66.
- [13] 汤庆国, 王丽娟, 梁金生, 等. 水垢晶体的形成及变化规律研究 [J]. 人工晶体学报, 2009, 38(3): 602-607.
TANG Qingguo, WANG Lijuan, LIANG Jinsheng, et al. Study on the formation process and transformation of fouling crystal [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2009, 38(3): 602-607.

(编辑 苗凌)

(上接第 28 页)

- Berlin, Germany: Springer-Verlag, 2002.
- [2] 肖翀, 左正兴. 柴油机汽缸盖的耦合场分析及应用 [J]. 车用发动机, 2006(4): 26-29.
XIAO Chong, ZUO Zhengxing. Coupling field analysis and application for cylinder head of diesel engine [J]. Vehicle Engine, 2006(4): 26-29.
- [3] ANSYS Inc. . Thermal phase change model [M]. New York, USA: ANSYS Inc. , 2009.
- [4] CHEN Erfeng, LI Yanzhong, CHENG Xianghua. CFD simulation of upward subcooled boiling flow of refrigerant-113 using the two-fluid model [J]. Applied Thermal Engineering, 2009, 29(11/12): 2508-2517.
- [5] KONCAR B, KREPPER E, EGOROV Y. CFD modeling of subcooled flow boiling for nuclear engineering applications [C]//Proceedings of International Conference on Nuclear Energy for New Europe. Bled, Slovenia: Nuclear Society of Slovenia, 2005: 14. 1-14. 14.
- [6] ANTAL S P, LAHEY R T, FLAHERTY J E. Analysis of phase distribution in fully developed laminar bubbly two-phase flow [J]. International Journal of Multiphase Flow, 1991, 17(5): 635-652.
- [7] ANSYS Inc. . Materials and reactions [M]. New York, USA: ANSYS Inc. , 2009.
- [8] 王小军, 陈炳德, 黄彦平, 等. 加热上升管内过冷流动沸腾数值模拟 [J]. 化工学报, 2007, 56(6): 1353-1358.
WANG Xiaojun, CHEN Bingde, HUANG Yanping, et al. Simulation of vertical upward sub-cooled boiling flow in a pipe [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2007, 56(6): 1353-1358.
- [9] 赵维茂. 柴油机铸铁汽缸盖的热疲劳裂纹演化规律与寿命评估研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2011: 18-21.
- [10] 廖日东, 左正兴, 邹文胜. 温度对汽缸盖应力分布影响的研究 [J]. 内燃机学报, 2001, 19(3): 253-257.
LIAO Ridong, ZUO Zhengxing, ZOU Wensheng. The effect of temperature field on stress distribution of cylinder head [J]. Transactions of CSICE, 2001, 19(3): 253-257.

(编辑 苗凌)