

基于正交实验的电化学除垢特性研究

徐建民¹, 严艺飞^{1*}, 严新松²

(1. 武汉工程大学机电工程学院, 湖北 武汉 430205;

2. 湖北汇丰方圆环保科技有限公司, 湖北 仙桃 433015)

摘要:为达到工业循环水软化的目的,采用正交实验法研究了多因素对电化学软化水特性的影响,得出了电化学水软化的最优水平组合。在实际工况条件下,以除垢量和除垢率为实验指标,基于正交实验法进行实验研究,并进行直观分析和极差、方差分析。结果表明,影响除垢效率的因素依次为硬度(A)>间距(D)>极板类型(C)>电压(B)>反应时间(E)。最佳工艺条件为:硬度为1 000 mg/L、电压为20 V、3 mm×6 mm钛网、间距为50 mm、溶液反应时间为10 h;在该条件下电化学除垢的去除率达到97.08%。

关键词:水软化;正交实验;电化学;除垢效率

中图分类号:TQ151

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)10-0172-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.10.035

Research on electrochemical descaling characteristics based on orthogonal experiment

XU Jian-min¹, YAN Yi-fei^{1*}, YAN Xin-song²

(1. School of Mechanical & Electrical Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;

2. Hubei Huifeng Fangyuan Environmental Protection Technology Co., Ltd., Xiantao 433015, China)

Abstract: In order to achieve the purpose of softening industrial circulating water, the orthogonal experiment method is utilized to study the influences of multiple factors on electrochemical softening water characteristics. The optimal combination of electrochemically softening water is obtained. The results show that under actual working conditions, the removal amount and rate of scale are taken as experimental indicators, and the experimental research is performed based on the orthogonal experiment method. The intuitive analysis, and range and variance analysis are all proceeded. It can be obtained that the primary and secondary factors affecting the descaling efficiency are hardness (A) > spacing (D) > plate type (C) > voltage (B) > reaction time (E). It is concluded that the best process conditions are as follows: the hardness of water is 1,000 mg·L⁻¹, the voltage is 20 V, the size of titanium mesh is 3 mm×6 mm, the spacing between plates is 50 mm, and the reaction in solution lasts for 10 h. Under the optimal conditions, the electrochemical descaling rate reaches 97.08%.

Key words: water softening; orthogonal experiment; electrochemistry; descaling efficiency

石油、煤炭、化工等现代工业生产过程中会频繁地使用换热设备,换热设备表面结垢现象在工业生产过程中广泛存在。当工艺状况使溶液中的一种或多种不溶性盐过饱和时,就会在设备表面产生水垢和沉淀^[1]。换热表面结垢会降低换热器的换热效率、影响生产效率、增加能耗甚至造成事故^[2]。为了解决这一问题,常采用电渗析法^[3-4]、阻垢剂法^[5-6]、石灰软化法^[7-8]等达到循环水软化的目的。但以上方法存在二次污染、设备维护成本高等问题。电化学法可以有效降低硬度^[9-11],同时具备可循环利用、耐久度高、软化效果好等优点,作为“环境友好”型技术得到快速发展。循环水经过电化学法除垢处理后,其中的部分Ca²⁺会析出,降低了循环水的硬度,从而减小了CaCO₃水垢在换热设备表面沉积

的概率,达到除垢的目的。

近年来,许多学者对电化学水软化技术的装置结构、工艺条件、电极材料等因素开展了研究。李森等^[12-13]通过研究不同工艺条件下电化学处理后水样溶解性总固体和电导率的变化规律得出最佳工艺条件。Dirany^[14]使用钛电极和不锈钢电极对工业循环用水进行电化学法处理,发现阴极材料和电位是影响CaCO₃污垢沉积的主要控制参数。David Hasson等^[15]研究表明,水的硬度越高则水垢的沉积速率就越大,单位能耗越低。Hasson等^[16]对电化学装置进行了优化,可使阴极面积减小10倍。徐浩等^[17]研究了阴极电流密度对阴极板上沉积的CaCO₃污垢的表面形貌和晶型组成的影响,低电流密度时水垢中CaO含量大于高电流密度时的含量。

收稿日期:2020-11-16;修回日期:2021-08-11

基金项目:武汉工程大学研究生教育创新基金(CX2019237)

作者简介:徐建民(1965-),男,硕士,教授,研究方向为化工过程机械,xujianmin3080@sohu.com;严艺飞(1995-),男,硕士研究生,研究方向为化工过程机械,通讯联系人,312317489@qq.com。

以上研究主要分析了单因素对电化学水软化效果的影响,没有考虑到多因素的交互作用。因此,笔者选择硬度、电压、极板类型、间距、反应时间五个因素进行正交实验设计^[18-20],每种因素选取五水平,构建 $L_{25}(5^6)$ 正交实验表。采用 $L_{25}(5^6)$ 正交实验表可将原有的 3125 组实验压缩到 25 组实验,大大减少了实验时间,加快了实验进度。

1 实验原理

电化学除垢的原理如图 1 所示。

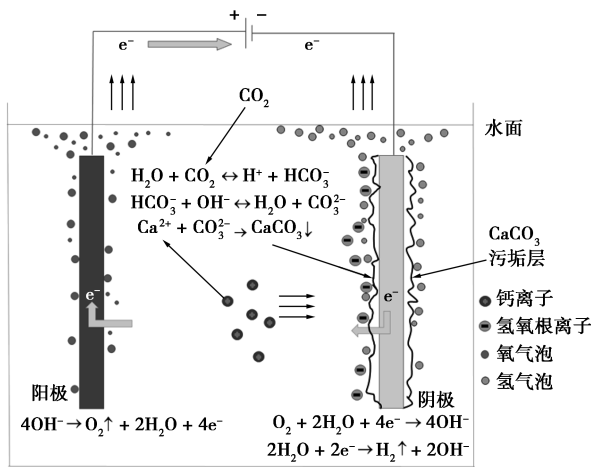
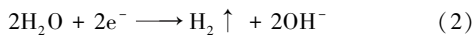
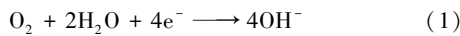


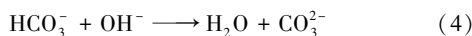
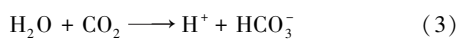
图 1 电化学除垢原理图

在循环水中加入电极极板并且通电,在低压直流电场的作用下,水电离产生 H^+ 和 OH^- 离子,分别在电流的作用下向阴极和阳极迁移。

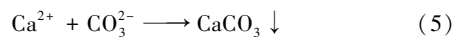
在阴极处水中的溶解氧获得电子,反应生成了 OH^- ,溶解氧消耗后阴极附近的水分子电解产生氢气和 OH^- :



阴极附近产生了大量的氢氧根离子,在阴极附近形成一个碱性区域。大量的 OH^- 促使溶液吸收空气中的 CO_2 形成 HCO_3^- ,而 HCO_3^- 在碱性环境下反应生成 CO_3^{2-} :



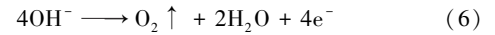
循环水中的 Ca^{2+} 在电场和流场的作用下向阴极迁移,由于电吸附作用,附着在阴极表面。在阴极碱性区域大量的 CO_3^{2-} 与 Ca^{2+} 反应生成 $CaCO_3$,沉积在阴极表面,反应式为:



循环水经过电化学处理后,其中的部分 Ca^{2+} 形成沉淀析出,使水的硬度降低,减小了循环冷却水在

换热表面结垢的概率。

在阳极附近,溶液中 OH^- 发生氧化反应,生成氧气:



对于整个电化学除垢过程来说,就是溶液中的污垢离子在电场流场的作用下进行传质,最终生成 $CaCO_3$ 污垢并在阴极上沉积的过程。这个传质过程受多种因素的影响。

2 实验部分

2.1 实验设计

根据实验的因素数和水平数,选用 $L_{25}(5^6)$ 正交表,如表 1 所示。分别选择硬度(A)、电压(B)、极板类型(C)、间距(D)、反应时间(E)、空白对照(F)为考察因素。

表 1 $L_{25}(5^6)$ 正交表

实验号	因素					
	A	B	C	D	E	F
1	A1	B1	C1	D1	E1	F1
2	A1	B2	C2	D2	E2	F2
3	A1	B3	C3	D3	E3	F3
4	A1	B4	C4	D4	E4	F4
5	A1	B5	C5	D5	E5	F5
6	A2	B1	C2	D3	E4	F5
7	A2	B2	C3	D4	E5	F1
8	A2	B3	C4	D5	E1	F2
9	A2	B4	C5	D1	E2	F3
10	A2	B5	C1	D2	E3	F4
11	A3	B1	C3	D5	E2	F4
12	A3	B2	C4	D1	E3	F5
13	A3	B3	C5	D2	E4	F1
14	A3	B4	C1	D3	E5	F2
15	A3	B5	C2	D4	E1	F3
16	A4	B1	C4	D2	E5	F3
17	A4	B2	C5	D3	E1	F4
18	A4	B3	C1	D4	E2	F5
19	A4	B4	C2	D5	E3	F1
20	A4	B5	C3	D1	E4	F2
21	A5	B1	C5	D4	E3	F2
22	A5	B2	C1	D5	E4	F3
23	A5	B3	C2	D1	E5	F4
24	A5	B4	C3	D2	E1	F5
25	A5	B5	C4	D3	E2	F1

2.2 实验设备及方法

根据实验所需硬度计算 Ca^{2+} 浓度与氯化钙质量,并将分析纯无水氯化钙和碳酸氢钠按照物质的量的比 1:2 进行配置,以模拟工业循环冷却水的硬度。

实验装置含电化学反应器、废液处理槽、循环水处理装置、搅拌器、0~30 V 直流恒压电源、不锈钢潜水电泵。反应器内部装有极板固定装置以及 1 块阳极板与 1 块阴极板,阳极板尺寸为 100 mm×100 mm,阴极板材质为钛和铜,尺寸为 100 mm×100 mm 钛板、钛网和铜板,为防止阳极板被腐蚀,阳极应选取表面铱钽涂层的钛电极。阴极板选取目数分别为 3*6、4.5*6、6*12 mm 的 3 种钛网。3 种钛网面积通过投影法计算,相当于钛板面积的 66.7%、48.1%、19.2%。反应间隔 2 h 取样,每次实验时长 10 h。溶液硬度通过 HACH 电位滴定液进行测量。

2.3 正交实验现象与结果

2.3.1 正交实验结果

对测得的硬度数据进行分析,由于每一组的起始溶液硬度有所不同,于是将已处理溶液的除垢量和除垢率作为正交实验指标。其中除垢量按去除的钙离子完全形成碳酸钙沉淀的质量表示。将实验结果按直观分析计算表来进行计算,结果如表 2 所示。

表 2 直观分析计算表

实验号	因素					除垢率/%	除垢量/ (mg·L ⁻¹)
	硬度 (A)/ (mg·L ⁻¹)	电压 (B)/ V	极板 类型 (C)	间距 (D)/ mm	反应 时间 (E)/h		
1	600	10	钛板	50	2	64.92	389.50
2	600	15	3*6 钛网	75	4	66.61	399.68
3	600	20	4.5*6 钛网	100	6	65.81	394.87
4	600	25	6*12 钛网	125	8	64.95	389.72
5	600	30	铜板	150	10	65.57	393.44
6	700	10	3*6 钛网	100	8	91.40	639.79
7	700	15	4.5*6 钛网	125	10	85.94	601.59
8	700	20	6*12 钛网	150	2	83.83	586.81
9	700	25	铜板	50	4	87.74	614.18
10	700	30	钛板	75	6	90.21	631.49
11	800	10	4.5*6 钛网	150	4	74.87	598.98
12	800	15	6*12 钛网	50	6	89.31	714.48
13	800	20	铜板	75	8	87.22	697.79
14	800	25	钛板	100	10	88.10	704.77

15	800	30	3*6 钛网	125	2	88.71	709.66
16	900	10	6*12 钛网	75	10	92.40	831.57
17	900	15	铜板	100	2	91.64	824.77
18	900	20	钛板	125	4	90.07	810.59
19	900	25	3*6 钛网	150	6	91.41	822.72
20	900	30	4.5*6 钛网	50	8	91.09	819.77
21	1000	10	铜板	125	6	88.08	880.75
22	1000	15	钛板	150	8	87.76	877.58
23	1000	20	3*6 钛网	50	10	97.08	970.77
24	1000	25	4.5*6 钛网	75	2	94.59	945.83
25	1000	30	6*12 钛网	100	4	94.75	947.48

实验结果表明,实验组第 23 组 $A_5B_3C_2D_1E_5$ 硬度去除率最高,达 97.08%。除垢量也达到了 970.77 (mg/L)。最佳工艺条件为:硬度为 1 000 mg/L、电压为 20 V、3*6 mm 钛网、间距为 50 mm、溶液反应时间为 10 h。3*6 mm 钛网的除垢效果最高。实验组第 23 组 ($A_5B_3C_2D_1E_5$)、24 组 ($A_5B_4C_3D_2E_1$)、25 组 ($A_5B_5C_4D_3E_2$) 的除垢效率都在 94% 以上。

2.3.2 极差分析与方差分析

极差分析结果如表 3 所示。均值 K 为某一因素在同一水平下的实验指标的均值;极差 R 为该因素不同水平实验指标均值的最大值和最小值之差,其计算公式分别为:

$$K_{ij} = \left(\sum_{j=1}^5 y_{ij} \right) / 5 \quad (i = A, B, C, D, E) \quad (7)$$

$$R = \max \{ K_{ij} \} - \min \{ K_{ij} \} \quad (8)$$

式中: R 为极差; i 为水平数; j 为因素数; K_{ij} 为因素 j 在水平 i 下各实验结果的平均值。

表 3 极差分析表

指标	因素				
	硬度 (A)	电压 (B)	极板类型 (C)	间距 (D)	反应时间 (E)
K1	393.442	668.118	682.786	701.740	691.314
K2	614.772	683.620	708.524	701.272	674.182
K3	685.136	692.166	672.208	702.336	688.862
K4	821.884	695.444	694.012	678.462	684.930
K5	924.482	700.368	682.186	655.906	700.428
极差 R	531.040	32.250	36.316	46.430	26.246

根据极差分析结果,影响除垢量的因素的主次顺序为:硬度(A)>间距(D)>极板类型(C)>电压(B)>反应时间(E)。

通过直观分析得到的因素对实验指标的影响主次顺序会与实际有所偏差,需要通过方差分析来确

认得到的因素对实验指标影响的显著性,结果如表 4 所示。

表 4 方差分析表

因素	指标				
	偏差平方和	自由度	F 比	F 临界值	显著性
硬度(A)	829918.017	4	452.855	F _{0.1} =4.110	*
电压(B)	3200.992	4	1.747	F _{0.1} =4.110	
极板类型(C)	3838.691	4	2.095	F _{0.1} =4.110	
间距(D)	8457.183	4	4.615	F _{0.1} =4.110	*
反应时间(E)	1832.634	4	1.000	F _{0.1} =4.110	
误差	1832.63	4	—	—	—

由表 4 可知,在显著性水平为 0.1 时,硬度(A)和间距(D)为显著,且硬度(A)的显著性要高于间距(D)。电压(B)、极板类型(C)和反应时间(E)对除垢量的影响仍然呈非显著。该结果与直观分析的结果是相同的,故影响除垢量因素的主次顺序为:硬度(A)>间距(D)>极板类型(C)>电压(B)>反应时间(E)。但在实际的循环水处理过程中,溶液的起始硬度是无法直接调节的,只能控制电解电压、极板类型、极板间距和溶液停留时间。而其中只有间距因素是对除垢量有较显著的影响。在实际操作中,要根据循环水的实际硬度来匹配合理的电化学处理条件,从而达到快速有效的除垢效果。

2.4 表面形貌和结晶

实验进行 10 h 以后,可以明显观测到阴极极板有水垢沉淀,如图 2 所示。

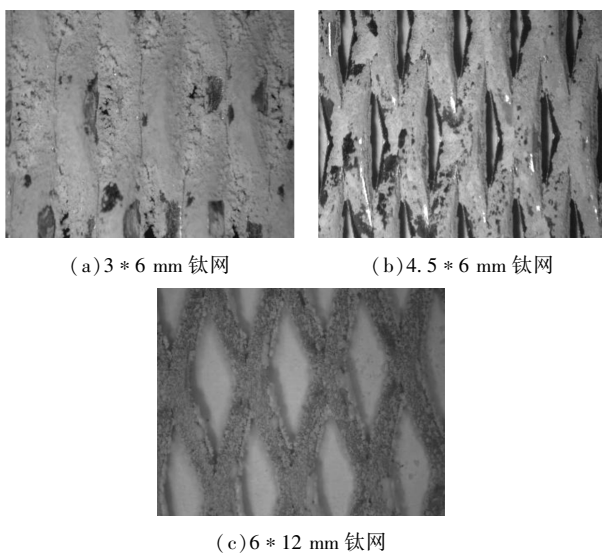


图 2 反应后阴极极板结垢图

取反应后的阴极板进行显微放大观测,发现阴极极板表面结晶大部分呈现多棱粒状,具有典型的方解石特征,如图 3 所示。但还有部分表面呈现针

状结晶,这种针状结晶是文石或者球霏石,两者的外观比较相似,且文石和球霏石都为亚稳态的晶型。为进一步确定晶形种类,还需要将 XRD 衍射图谱与 PDF 标准卡片对比确定。

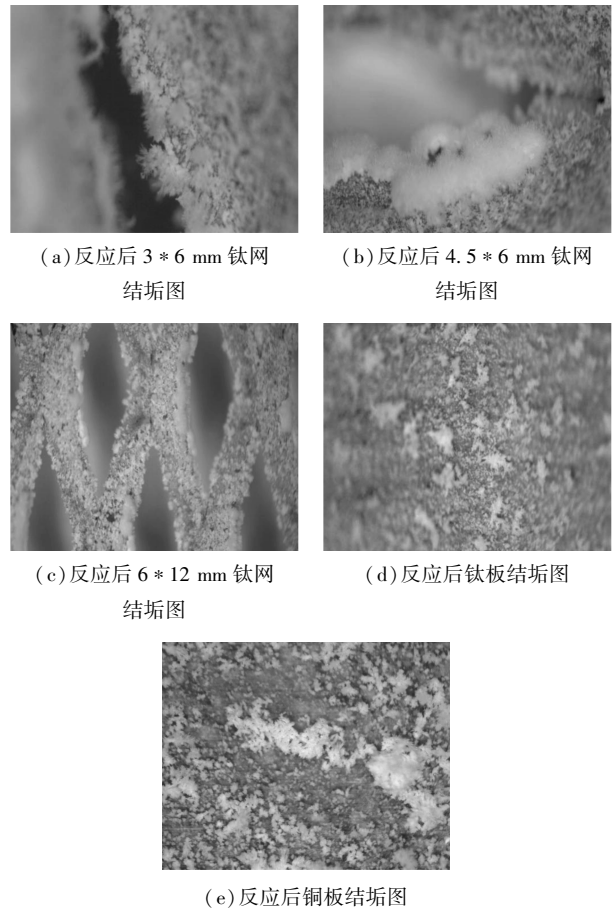
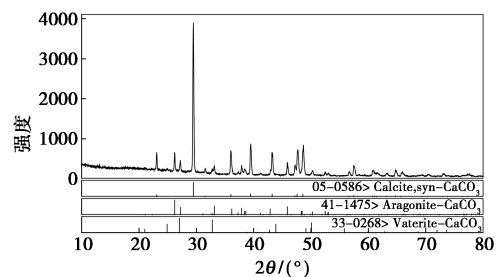
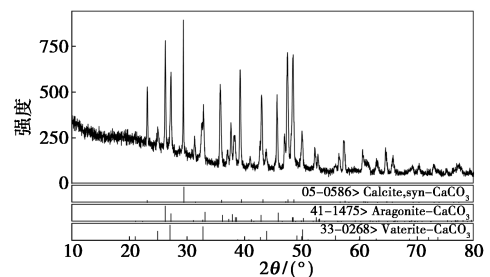


图 3 基于显微观测下的极板结垢图

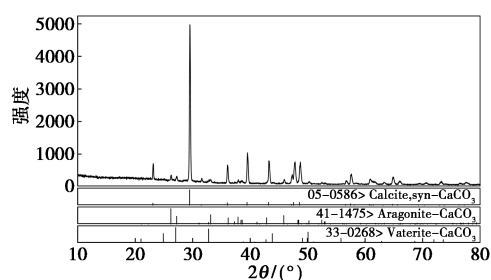
阴极材料表面 XRD 衍射图如图 4 所示。



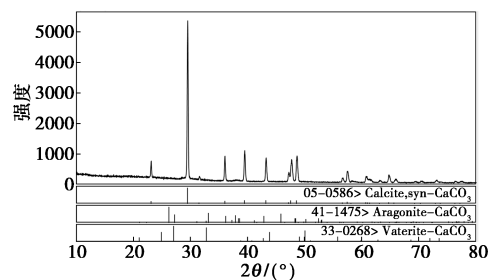
(a) 反应后 3 * 6 mm 钛网表面结垢



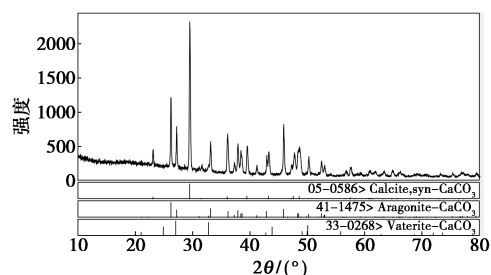
(b) 反应后 4.5 * 6 mm 钛网表面结垢



(c) 反应后 6 * 12 mm 钛网表面结垢



(d) 反应后钛板表面结垢



(e) 反应后铜板表面结垢

图 4 阴极材料表面 XRD 衍射图谱

由图 4 中可以看出,通过不同极板 XRD 衍射图谱对比,各种阴极极板结垢的主要成分为 CaCO_3 的方解石晶体和文石晶体。当衍射角 $2\theta=29.4^\circ$ 时,方解石和文石同时达到了峰值,其他杂质晶型衍射峰可忽略不计。其中方解石在 $2\theta=29.4^\circ$ 时的衍射峰强度明显大于文石在 $2\theta=29.4^\circ$ 衍射峰。而方解石产生的水垢较为坚硬,不易除去。随着反应的进行,方解石晶体慢慢转化为文石晶体。文石为亚稳态晶型,形成较为疏松的软垢。所以要达到除垢的最终目的,应将方解石晶体转化为文石晶体。

3 结论

(1) 以除垢量和除垢率为实验指标,硬度(A)、电压(B)、极板类型(C)、间距(D)、反应时间(E)等 5 个影响因素进行多因素的正交实验,结果表明,硬度(A)和间距(D)为显著因素,电压(B)、极板类型(C)和反应时间(E)为非显著因素。其中硬度(A)的显著性要强于间距(D)。

(2) 对电化学除垢量的影响顺序为:硬度(A) >

间距(D) > 极板类型(C) > 电压(B) > 反应时间(E)。最佳的水平组合为:硬度为 1 000 mg/L、电压为 20 V、3 * 6 mm 钛网、间距为 50 mm、溶液反应时间为 10 h,此时除垢率达到了 97.08%。

(3) 通过 XRD 衍射图谱分析,得出各种阴极极板表面结垢的主要成分为碳酸钙的方解石晶体和文石晶体。当衍射角 $2\theta=29.4^\circ$ 时,方解石晶体和文石晶体同时达到了峰值。想要达到更好地除垢效果,必须将方解石晶体转化为文石晶体。

参考文献

- [1] Hasson D, Cconel A. Effect of residence time on the degree of CaCO_3 precipitation in the presence of an anti-scalant[J]. Desalination, 2016, 401(1): 64-67.
- [2] Glade H, Ulrich J. Influence of solution composition on the formation of crystalline scales[J]. Chemical Engineering & Technology, 2003, 26(3): 277-281.
- [3] 任明杰, 李小端, 王保登, 等. 燃煤电厂 CO_2 捕集溶剂中硫酸盐的富集规律及脱除性能研究[J]. 热力发电, 2020, (6): 1-6.
- [4] 高琳, 王怀有, 赵有璟, 等. 基于电渗析法的盐湖卤水中锂富集影响因素研究[J]. 化工矿物与加工, 2020, (6): 19-24.
- [5] Li X, Shemer H, Hasson D, et al. Characterization of the effectiveness of anti-scalants in suppressing scale deposition on a heated surface[J]. Desalination, 2016, 397: 38-42.
- [6] 焦春联, 侯相钰, 徐旭, 等. 碳酸钙沉积法测定低温多效海水淡化阻垢剂阻垢性能的研究[J]. 盐科学与化工, 2020, (8): 29-32.
- [7] 蒋小友, 于望, 吴军, 等. 一种高盐废水去除硬度的方法及最佳工艺参数探讨[J]. 绿色科技, 2017, (24): 49-51, 55.
- [8] 胡灿英. 火电厂循环冷却水阻垢方法研究进展[J]. 广州化工, 2017, (24): 53-54, 90.
- [9] 高亚辉, 尹国杰, 张少文, 等. 电化学法制备石墨烯的研究进展[J]. 材料工程, 2020, (8): 84-100.
- [10] 喻九阳, 陈琦, 林伟, 等. 垂直平板电极电化学除垢的气-液流动研究[J]. 武汉工程大学学报, 2020, 42(3): 338-344.
- [11] 林伟, 丁珮珊, 汪威, 等. 基于正交实验的换热器循环水电化学除垢系统优化[J]. 高校化学学报, 2020, 34(4): 1012-1018.
- [12] 李森, 王海峰, 郭斌. 循环水垢的 A 电源电解法去除工艺[J]. 广州化工, 2013, 41(4): 104-106.
- [13] 李森, 王海峰. 电化学法处理冷却循环水技术的应用[J]. 化工进展, 2013, 32(10): 2514-2517.
- [14] Dirany A, Drogui P, El Khakani M A. Clean electrochemical deposition of calcium carbonate to prevent scale formation in cooling water systems[J]. Environmental Chemistry Letters, 2016, 14(4): 507-514.
- [15] Hasson D, Lumelsky V, Greenberg G, et al. Development of the electrochemical scale removal technique for desalination applications[J]. Desalination, 2008, 230(1-3): 329-342.
- [16] Hasson D, Sidorenko G, Semiat R. Calcium carbonate hardness removal by a novel electrochemical seeds system[J]. Desalination, 2010, 263(1-3): 285-289.
- [17] 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, (7): 52-56.
- [18] 张春芳, 佟琦. 正交实验法在小麦粉中甲醛振荡提取条件的应用研究[J]. 中国无机分析化学, 2014, (3): 75-78.
- [19] 刘园园, 崔柏宁, 王艳, 等. 正交实验优化玄参中哈巴昔和哈巴俄昔的提取工艺[J]. 农业与技术, 2020, (20): 60-62.
- [20] 史红鸽, 魏银初, 班新河, 等. 正交实验法优化香菇母种培养基[J]. 北方园艺, 2020, (19): 129-133. ■