



泡沫镍阴极的循环冷却水电化学软化性能研究

陈 东, 曹顺安, 蒋星明, 董毕承
(武汉大学动力与机械学院, 湖北武汉 430072)

[摘要] 采用具有二维平板电极的电化学软化设备对循环冷却水进行处理, 存在软化效率低下的问题。通过将二维电极替换为三维的多孔泡沫镍阴极, 有效地提高了 CaCO_3 的沉淀速率, 并降低了能耗。这主要依赖于泡沫镍较大的电极面积以及失活后可为沉淀物结晶提供大量表面的内部区域。当电流密度为 100 A/m^2 , 流量为 0.4 L/min 时, 沉淀速率可达 $39.0 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 相比普通镍板提高了 120%。1 个运行周期结束后, 采用脉冲电流的方法对失活的泡沫镍阴极进行再生。由于阴极再生的不彻底, 10 个连续周期内平均沉淀速率持续下降, 同时能耗不断提高。因此, 亟待开发更为有效的适于三维电极的再生方法。

[关键词] 泡沫镍; 循环冷却水; 电化学; 软化; 沉淀速率

[中图分类号] O646.54 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2021)10-0119-06

Electrochemical softening performance of nickel foam cathode in circulating cooling water

CHEN Dong, CAO Shun'an, JIANG Xingming, DONG Bicheng

(School of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

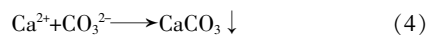
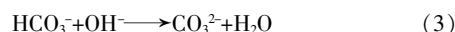
Abstract: Electrochemical device with 2D plate electrodes suffers from low softening efficiency in the treatment of circulating cooling water. The precipitation rate of CaCO_3 was improved effectively and the energy consumption was reduced by replacing the 2D plate electrode with a 3D porous nickel foam cathode. It mainly depended on the large electrode area of nickel foam, and providing the large surface in the inner zone of nickel foam for the precipitate crystallization after inactivation. At a current density of 100 A/m^2 and a flow rate of 0.4 L/min , the obtained precipitation rate was as high as $39.0 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, being 120% higher than that of conventional nickel plate. The deactivated nickel foam cathode was regenerated by current pulsated method after one operational cycle. Because of the incomplete regeneration of the cathode, the average precipitation rate kept decreasing and the energy consumption increased gradually during 10 consecutive cycles. Therefore, it is of great significance to develop an effective regeneration approach for 3D cathode.

Key words: nickel foam; circulating cooling water; electrochemistry; softening; precipitation rate

由于不断地浓缩, 循环冷却水通常含有较高的硬度, 会导致系统出现结垢问题^[1]。水质软化可以去除水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等成垢离子, 从根源上杜绝结垢发生的可能性。近年来, 电化学软化技术因其环境友好和多功能性等优势, 成为水质软化领域研究的热点^[2]。电化学软化的基本原理如下^[3]: 首先, 阴极通过电化学还原反应产生 OH^- , 在其表面附近创造出高 pH 的碱性环境:



然后, 溶液本体中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 扩散到
高 pH 碱性环境中并发生沉淀反应:



最后, 产生的沉淀物在阴极表面聚集成核, 结晶生长。在阴极表面的沉淀物积累到一定程度之后, 会

使阴极逐渐失活。因此,需要采用有效手段定期对阴极表面的沉淀物进行清除,即阴极再生^[4]。

现有的采用二维平板电极的电化学软化设备在应用时存在如下问题^[5]:(1)单位面积阴极板对硬度的沉淀速率低下,导致需要较大的阴极面积,进而导致设备投入数量多、投资成本高;(2)存在一个极限电流密度,超过这个极限电流密度后,沉淀速率保持不变,无法通过增加电流密度来有效解决沉淀速率低下的问题。为了解决上述问题,国内外学者进行了相关研究。但是大多数研究集中于电化学反应器结构优化^[6]、添加离子交换膜^[7]以及与其他方法联用^[8]等方面,而对于阴极形式的研究较少^[9]。

泡沫金属是一种由金属基体和孔洞组成的三维网状材料,与实体金属材料相比,其不仅具有金属本身的特性,还具有比表面积大、透过性能好、比强度高优点。近年来,泡沫金属作为一种新型功能和结构材料被用于许多领域,如电极材料^[10]、还原剂、催化剂载体^[11]等。将传统的二维电极替换为三维的多孔泡沫金属电极,不仅能为电化学软化过程提供较大的反应面积,从而提高沉淀速率,还可以有效降低电极的实际电流密度,从而提高表观极限电流密度并降低能耗。基于此,本研究采用泡沫镍作为阴极的平板电极反应器对循环冷却水进行软化处理,考察了其电化学软化效果。研究表明,相比镍板,泡沫镍阴极可以获得更高的沉淀速率和更低的能耗,这为电化学软化技术的应用和推广提供了有价值的参考。

1 实验部分

1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示。

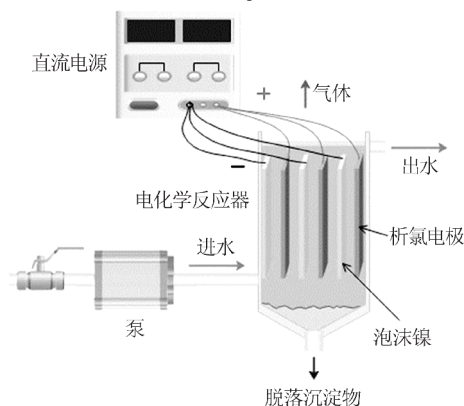


图 1 实验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

该装置由储水箱、蠕动泵、电化学反应器、直流电源、极板等组成。电化学反应器由透明有机玻璃制成,总容积 1.1 L。3 块析氯阳极板(钉系涂层钛电极,宝鸡永吉泰金属科技股份有限公司,厚度 1 mm)和 3 块泡沫镍板(昆山嘉亿盛电子有限公司,厚度 3 mm)通过插槽交替固定在反应器壁上。极板的长宽均为 100 mm×100 mm,极板间距为 10 mm。由于泡沫镍电极的其中一面与反应器壁相贴,因此总的表观阴极面积视为 0.05 m²。析氯阳极和泡沫镍阴极通过导线分别与外部直流电源的正极和负极相连。实验中还会将泡沫镍电极替换为普通的镍板,以进行软化效果的对比。

装置运行时,循环冷却水由蠕动泵从反应器下部进水口送入,再从反应器上部出水口溢流而出。期间,直流电源处于恒流输电模式。设定 24 h 为 1 个运行周期。1 个运行周期结束后,采用脉冲电流法对阴极表面沉淀物进行清除,持续 20 min。阴极再生后,打开反应器底部阀门,将脱落的沉淀物排出,然后开始下一个运行周期。

1.2 模拟循环冷却水

采用实验室制备的模拟循环冷却水作为实验装置进水。将 1.5 mol CaCl₂ 和 3 mol NaHCO₃ 溶于 600 L 本地自来水中,然后静置 1 h。配制完成的循环冷却水的 pH 为 7.85,电导率为 1 300 μS/cm 左右,总碱度 6.63 mmol/L,总硬度 3.64 mmol/L,其中钙硬度 3.29 mmol/L。

1.3 分析和表征方法

硬度采用 EDTA 滴定法进行测定,电导率和 pH 分别采用 Hach 便携式电导率仪和 pH 仪进行测定。采用扫描电子显微镜(SEM, FEI, Quanta-200)对泡沫镍和沉淀物的形貌进行观察。

1.4 性能评价指标

以 CaCO₃ 的沉淀速率(即以 CaCO₃ 计的硬度离子的沉淀速率)作为电化学软化性能的评价指标,以沉淀每单位质量 CaCO₃ 所消耗的能量作为能耗的评价指标,计算方法分别如式(6)和(7)所示。

$$v=6 \times (H_i - H_e) \times Q / A \quad (6)$$

$$W=(U \times I) / (v \times A) \quad (7)$$

式中: v ——CaCO₃ 的沉淀速率, g/(m²·h);

H_i 和 H_e ——分别为进水和出水的总硬度, mmol/L;

Q ——进水流量, L/min;
 A ——表观阴极板面积, m^2 ;
 W ——能耗, $\text{kW} \cdot \text{h/kg}$;
 U ——电解电压, V;
 I ——总电流, A。

2 结果与讨论

2.1 软化性能和电压随时间的变化

图2显示了分别以镍板和泡沫镍作为阴极时电化学反应器出水硬度在24 h内的变化。

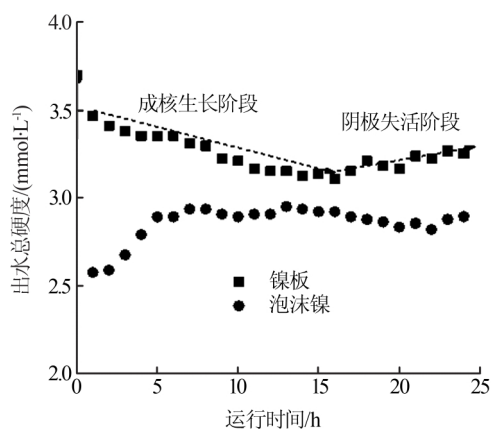


图2 反应器出水硬度在24 h内的变化
(电流密度 100 A/m^2 , 进水流量 0.4 L/min)

Fig. 2 Total hardness variation in the effluent of the reactor within 24 h at a current density of 100 A/m^2 and a flow rate of 0.4 L/min

由图2可以看出,以镍板作为阴极时,出水硬度先缓慢下降,16 h时降至最低点,此时出水硬度为 3.11 mmol/L ;随后出水硬度逐渐上升,24 h时出水硬度为 3.25 mmol/L 。出水硬度随时间的变化可以分为成核生长和阴极失活2个阶段,这2个阶段的产生归因于沉淀物结晶过程与析氢反应的竞争。成核生长阶段造成出水硬度下降的原因在于阴极表面晶核对于沉淀过程的促进作用。随着阴极表面沉淀物的持续积累,表面逐渐被覆盖,造成有效电活性面积减少,并阻碍析氢反应的发生,此时进入阴极失活阶段;同时,沉淀物积累也会阻碍成垢离子向阴极表面的传质,出水硬度逐渐升高。而以泡沫镍作为阴极时,出水硬度先快速上升,从1 h时的 2.57 mmol/L 上升至5 h时的 2.85 mmol/L ;运行5 h后,出水硬度均维持在一定水平,为 2.80 mmol/L 左右。可以看出,泡沫镍阴极相比镍板阴极的出水硬度明显降低,尤其是在运行前半周期。因此,将二维电极替换为三维

多孔电极的策略,有效地实现了提升电化学软化效果的目的。

图3显示了分别以镍板和泡沫镍作为阴极时电化学反应器分解电压在24 h内的变化。

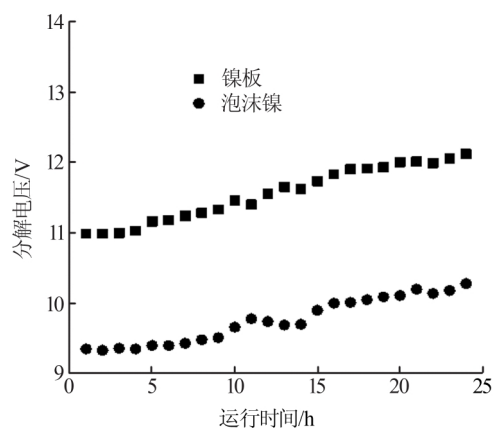


图3 反应器分解电压在24 h内的变化
(电流密度 100 A/m^2 , 进水流量 0.4 L/min)

Fig. 3 Voltage variation of the reactor within 24 h at a current density of 100 A/m^2 and a flow rate of 0.4 L/min

由图3可以看出,镍板和泡沫镍作为阴极时的分解电压均随着时间的延长而缓慢增加。随着沉淀物对阴极表面的持续覆盖,电极实际的电活性区域逐渐减少,实际电流密度逐渐增加,导致阴阳两极过电位及分解电压增加。泡沫镍阴极的电压相比镍板阴极低了 1.5 V 以上,这是由于泡沫镍的大比表面积降低了实际电流密度,从而降低了电极过电位的原因。可见,三维多孔电极相比二维电极不仅在软化性能方面有所提高,在能耗方面也具有一定优势。

2.2 泡沫镍电极的工作机理

对反应器运行1、4、12 h后的泡沫镍阴极的断面进行SEM观察,结果如图4所示。图中泡沫镍阴极的最上边所在的平面在工作时与析氯阳极相对,称为工作面。

由图4可以发现,随着反应器的运行,附着树枝状的沉淀物从工作面向泡沫镍内部逐渐蔓延(图4a、4b和4c),而距离工作面约 1 mm 的泡沫镍内部,三维框架则被小颗粒状的沉淀物逐渐覆盖(图4d、4e和4f)。据此提出了泡沫镍电极的工作机理。电极工作初期,由于屏蔽效应,工作面附近区域的电流密度较大,泡沫镍内部区域的电流密度较小,但是依然可以发生电化学软化,内部区域巨大的比表面积为软化过程提供了充足的反应区域,此时软化效果较好。

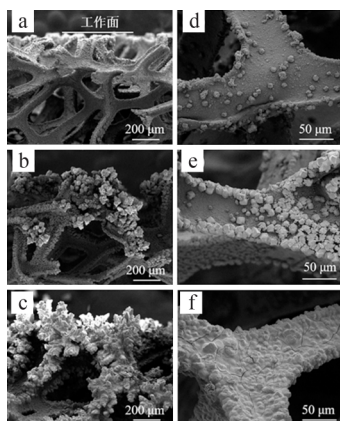


图4 运行1 h(a、d)、4 h(b、e)、12 h(c、f)后泡沫镍断面的SEM图片;a、b、c为工作面附近;d、e、f为距离工作面1 mm的电极内部(电流密度 100 A/m^2 , 进水流量 0.4 L/min)

Fig. 4 SEM images of the nickel foam cross sections after 1 h(a,d), 4 h(b,e) and 12 h(c,f) operation at a current density of 100 A/m^2 and a flow rate of 0.4 L/min ; a,b,c in the vicinity of the working surface; d,e,f 1 mm away from the working face inside the electrode

但随着反应的进行,电极内部由于析氢反应程度较小,逐渐被沉淀物覆盖而失活,因此软化效果逐渐变差,此时只有工作面附近区域的电极参与反应。不同于二维电极表面的沉淀物持续积累造成的阴极失活,三维多孔电极内部虽然也会失活,但是其为沉淀物的结晶提供了充足的空间,使得沉淀物可以持续向电极内部生长,从一定程度上缓和了结晶过程与析氢反应的竞争,使其在长时间内获得了相对稳定的出水水质。

对镍板和泡沫镍表面的沉淀物进行XRD分析,结果如图5所示。

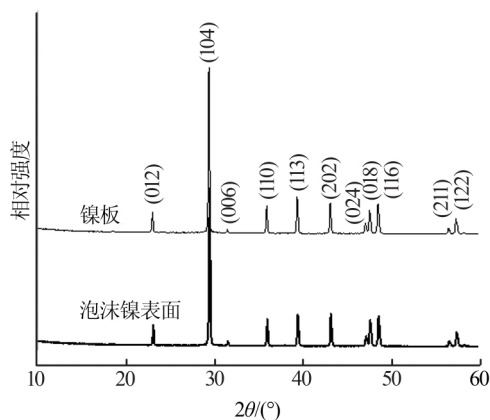


图5 镍板和泡沫镍表面沉淀物的XRD谱图

Fig. 5 XRD patterns of the precipitates attached to the nickel plate and nickel foam surface

从图5可以看出,2个样品均在 23.1° 、 29.5° 、 36.0° 、 39.4° 等处出现了较强的特征峰,其对应于方解石(JCPDS No. 72-1652)的(012)、(104)、(110)、(113)等晶面。自发结垢生成的沉淀物的主要成分也为方解石。没有发现与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 有关的特征峰,推测是由于进水中镁硬度较低所致。

2.3 电流密度和进水流量的影响

电流密度和进水流量对沉淀速率和能耗的影响如图6所示。

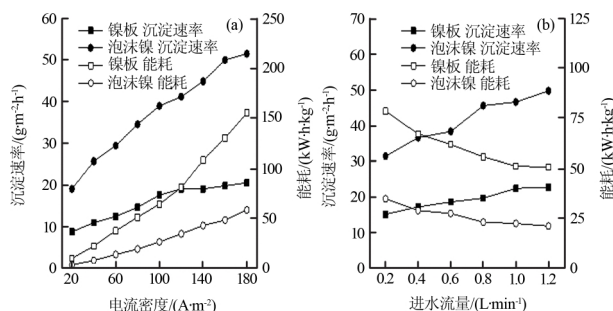


图6 电流密度[(a), 进水流量 0.4 L/min]和进水流量[(b), 电流密度 100 A/m^2]对沉淀速率和能耗的影响

Fig. 6 Effects of current density ((a), flow rate of 0.4 L/min) and flow rate ((b), current density of 100 A/m^2) on the precipitation rate and energy consumption

由图6(a)可以看出,镍板的沉淀速率先随电流密度的增加而升高,期间整个电化学软化过程由电化学还原反应控制;电流密度增加到一定程度后,继续增加电流密度,沉淀速率趋近于一个极限值,此时电化学软化过程受化学沉淀反应控制,成垢离子向阴极表面高pH区域内的传质成为了整个过程的控速步骤^[12]。同时,随着电流密度的增加,直流能耗急剧上升。当电流密度为 100 A/m^2 时,沉淀速率为 $17.6 \text{ g/(m}^2 \cdot \text{h)}$,能耗为 $64.5 \text{ kW} \cdot \text{h/kg}$ 。而以泡沫镍作为阴极时,由于其较大的电活性面积,大幅降低了表面的实际电流密度,从而大大提高了表观极限电流密度,因此,沉淀速率随着电流密度的增加而不断上升。当电流密度为 100 A/m^2 时,沉淀速率为 $39.0 \text{ g/(m}^2 \cdot \text{h)}$,相比镍板提高了120%;对应能耗为 $26.7 \text{ kW} \cdot \text{h/kg}$,相比下降了58%。因此,三维多孔电极不仅实现了软化性能的提升,还解决了二维电极存在的极限电流密度的问题,同时降低了能耗。

由图6(b)可知,2种电极的沉淀速率均随着进水流量的增加而提高,能耗随着进水流量的增加而降低。原因有2个:一是流量增加时,反应器在相同

时间内处理的总水量增加;二是进水流量增加,提高了反应器内水流速度,加快了成垢离子向高 pH 区域内的对流传质。在相同进水流量下,泡沫镍电极的沉淀速率均明显高于镍板阴极,致使能耗大幅度降低。

2.4 阴极再生与性能稳定性

泡沫镍长期运行后会导致分解电压的上升和软化性能的下降。因此,运行 1 个周期后,有必要对其实施再生操作。采用脉冲电流法,即大幅度提升电流密度的方法进行再生。1 个运行周期结束后,将电流密度提升至 400 A/m^2 ,持续 20 min。电流密度的大幅度提升会导致析氢反应显著增强,突然产生的大量 H_2 对附着的沉淀物产生了巨大压力,使得沉淀物层破碎脱落。泡沫镍阴极再生前后表面沉淀物情况如图 7 所示。

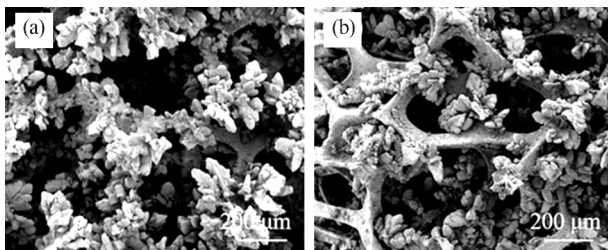


图 7 工作 24 h 后(a)和再生 20 min 后(b)泡沫镍表面的 SEM 图片

Fig. 7 SEM images of the nickel foam surface after 24 h operation (a) and 20 min regeneration (b)

由图 7 可以发现,再生后泡沫镍骨架上附着的沉淀物虽然得到了清理,但是一些脱落的沉淀物会滞留于孔内部,从而对后续的软化过程造成不利影响。

泡沫镍电极在 10 个运行周期内的软化性能稳定性如图 8 所示。

由图 8 可以看出,由于再生不彻底,平均沉淀速率从第 3 个周期开始明显下降,能耗也随之逐渐上升。沉淀速率从第 1 周期的 $39.4 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 下降至第 10 周期的 $25.9 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,能耗则从 $28.6 \text{ kW} \cdot \text{h/kg}$ 提升至 $54.9 \text{ kW} \cdot \text{h/kg}$ 。可见,三维多孔电极虽然具有较好的软化性能和稳定的出水水质,但是其再生较为困难,更为有效的再生方法亟待开发。

3 结论

(1)以泡沫镍作为阴极的电化学反应器处理循环冷却水,出水硬度先逐渐上升,从 1 h 时的 2.57 mmol/L 上升至 5 h 时的 2.85 mmol/L ;运行 5 h 后,基

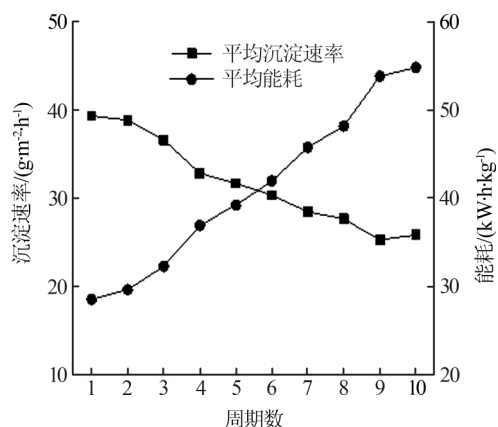


图 8 泡沫镍阴极在 10 个周期内的软化性能稳定性

Fig. 8 The softening stability of the nickel foam cathode in 10 operational cycles

本维持在 2.80 mmol/L 左右,相比镍板阴极的出水硬度有明显下降。1 个运行周期内,具有泡沫镍阴极的反应器的分解电压相比镍板阴极降低了 1.5 V 以上。

(2)泡沫镍阴极工作前期对硬度的去除依赖于工作面附近区域和电极内部区域。内部区域失活后为沉淀物的结晶提供了大量表面,使得沉淀物可以继续向电极内部生长。

(3)随着电流密度的增加,泡沫镍阴极的沉淀速率持续增加,这归因于其较大的比表面积。在电流密度为 100 A/m^2 ,流量为 0.4 L/min 的条件下,沉淀速率为 $39.0 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,相比镍板阴极提高了 120%。

(4)采用脉冲电流法对泡沫镍阴极再生的效果不是很理想,导致 10 个运行周期内平均沉淀速率降低了 $13.5 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,同时能耗提升了 $26.3 \text{ kW} \cdot \text{h/kg}$ 。

参考文献

- [1] 周本省. 循环冷却水系统中的水垢及其控制[J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(1): 26-31.
- [2] 赵丹丹, 曹顺安, 陈东, 等. 电解技术在循环冷却水处理中的应用研究进展[J]. 热力发电, 2018, 47(6): 1-7.
- [3] GABRIELLI C, MAURIN G, FRANCY-CHAUSSEON H, et al. Electrochemical water softening: Principle and application[J]. Desalination, 2006, 201(1/2/3): 150-163.
- [4] HASSON D, LUMELSKY V, GREENBERG G, et al. Development of the electrochemical scale removal technique for desalination applications[J]. Desalination, 2008, 230(1/2/3): 329-342.
- [5] 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.
- [6] YU Yang, JIN Huachang, QUAN Xingjun, et al. Continuous multistage electrochemical precipitation reactor for water softening[J]. Indu-

梯级电化学强化油水分离技术的开发与应用

郭 伟¹, 滕厚开², 谢陈鑫², 郝兰锁²

(1. 中海石油(中国)有限公司深圳分公司, 广东深圳 518109;

2. 中海油天津化工研究设计院有限公司, 天津 300131)

[摘要] 研究设计了一种梯级电化学强化油水分离反应器,并以含油污水为处理对象,研究了梯级电化学强化油水分离技术的净水效果。结果表明,该技术能够有效减少清水剂的投加量并降低系统能耗,在最优条件下,梯级电化学强化油水分离技术对含油污水的除油率可达约 86%,比清水剂的除油率高出约 38%,比直接电破乳工艺的除油率高出约 74%,能耗仅为 3.64 kW·h/t,具有良好的稳定性,经济和社会效益显著。该研究为含油污水的处理提供了一种新的处理技术。

[关键词] 梯级电化学;含油污水;油水分离

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2021)10-0124-05

Development and application of cascade electrochemical enhanced oil-water separation technology

GUO Wei¹, TENG Houkai², XIE Chenxin², HAO Lansuo²

(1. Shenzhen Branch of CNOOC, Shenzhen 518109, China;

2. CenerTech Tianjin Chemical Research and Design Institute Co., Ltd., Tianjin 300131, China)

Abstract: A cascade electrochemical enhanced oil-water separation reactor was designed. And taking the oily sewage as the treatment object, the water purification effect of cascade electrochemical enhanced oil-water separation technology was studied. The results showed that this technology could effectively reduce the dosage of water clarifier and reduce the energy consumption of the system. Under the optimal condition, the cascade electrochemical enhanced oil-water separation technology had an oil removal rate of about 86% for the oily sewage, which was about 38% higher than that of water clarifier, and about 74% higher than that of the direct electric demulsification process. The energy consumption was only 3.64 kW·h/t. The cascade electrochemical enhanced oil-water separation technology has good stability and remarkable economic and social benefits, which provides a new treatment technology for oily sewage treatment.

Key words: cascade electrochemistry; oily sewage; oil-water separation

~~~~~

Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(1):461-468.

[7] ZASLAVSCHI I, SHEMER H, HASSON D, et al. Electrochemical CaCO<sub>3</sub> scale removal with a bipolar membrane system[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 445:88-95.

[8] ZHI Shili, ZHANG Keqiang. Hardness removal by a novel electrochemical method[J]. Desalination, 2016, 381:8-14.

[9] 栾谨鑫, 李鑫浩, 王立达, 等. 复合网状阴极增强电化学水软化系统性能研究[J]. 工业水处理, 2020, 40(2):67-70.

[10] 汤茜, 孙娟, 任小蕾, 等. 泡沫镍和泡沫铜阴极电类 Fenton 氧化

降解对硝基酚的比较[J]. 化工进展, 2017, 36(7):2653-2659.

[11] 于化江, 熊亮, 熊中琼, 等. 复合电沉积制备 TiO<sub>2</sub>/泡沫镍光催化材料及其催化活性[J]. 化工进展, 2011, 30(9):1972-1976.

[12] 林伟, 袁蛟, 徐建民, 等. 阴极材料及结构对电化学法水处理性能的影响[J]. 工业水处理, 2019, 39(7):81-84.

**[作者简介]** 陈东(1990—), 工学博士。电话:13163266051, E-mail: 2009302600019@whu.edu.cn。

**[收稿日期]** 2021-07-13(修改稿)