第24卷第4期
1996年8月

同济大学学报
JOURNAL OF TONGJI UNIVERSITY

Vol.24 No. 4
Aug. 1996

低压静电阻垢水处理的研究*

吴星五　高廷耀

(同济大学环境工程学院，上海，200092)

摘要　主要探讨低压静电场水处理的阻垢机理及其影响因素.通过系统试验确认了自制处理器的效果，根据水的总硬度值高低采用两种不同的处理方法.一是对总硬度<350mg·L^{-1}(以 $CaCO_3$ 计)的水在常温下处理，增强离子的水合程度和促进配合物的生成，使升至较高温度时水质保持稳定，不在换热面上结垢;其二是对总硬度>350mg·L^{-1}(以 $CaCO_3$ 计)的水在高温下持续处理，提供优势文石种晶核，吸引离子以树枝状结晶析出和呈絮状沉淀于水底，减少粘附在加热面上的垢量.升高电压能提高常温处理的效果;高温持续处理后水箱底的松散沉淀物可以随排水一起清除.

关键词　静电水处理;微电解;阻垢

中图法分类号　X 52

静电防垢除垢水处理技术具有设备安装简单、操作方便、无污染和费用低等优点，已经发现除能防止水垢外，还有溶垢和杀菌灭藻的功能.虽然已有不少试用成功的经验，但尚处在开发阶段，其防垢机理、杀生机制还不十分清楚，适用条件也在摸索中[2].本研究旨在通过系统试验，把这项技术推广运用到存在微电解的工作条件下，并借此加深对静电阻垢机理的理解.

传统概念的静电场中不存在直接的电流，但就对水体施加低压直流电而言，如忽略电极表面建立过电压和析气反应引起的微电解电流，着眼于电场使水中微粒带电和带电颗粒性质的变化，仍可视作静电效应.在高压静电场作用下，水分子的偶极距增大并按正负次序整齐排列，使包围在水体中的离子移动困难而不易在器壁上结垢[5]，而在微电解的条件下，离子定向运动和有效碰撞也能产生类似效果，同时电极表面能催化产生活性水.

1　试验材料及试验方法

1.1　试验用水

为了得到重复性强便于比较的试验结果，以 $CaCO_3$ 垢为主要研究对象，采用了在上海市自来水中溶解 $CaCl_2$ 和 $NaHCO_3$ 的配制水[5].水的硬度在[Ca^{2+}] 100～600mg·L^{-1}(以 $CaCO_3$ 计)，总碱度在 80～500mg·L^{-1}(以 $CaCO_3$ 计)的范围中选择，总硬度与总碱度的浓度比约为 1.2∶1 左右.试药采用分析纯固体制剂.

本文收到日期: 1995年5月24日　　第一作者: 男，1952年生，副教授

* 国家教委留学回国人员科研资助费支持项目

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

1.2 试验装置

试验装置如图1所示.a为－20～100°C 12L恒温水箱(德国制)，内设搅拌器b和辅助加热器c，e为处理器，其阳极为表面有铂系金属氧化物镀层的钛棒，阴极采用内壁电镀钢管(电极制作属专利).钢管的两端套着透明有机玻璃套.直流电场由0～30V稳压直流电源f(上海制)提供.g为黄铜探头，外径30mm长150 mm，内插一根500W电热管l和一支热电偶m (EU－2)，用控温仪h将探头内壁温度控制在250°C左右.黄铜探头外壁上固定有15mm×50mm的薄黄铜片i，用于检测结垢量.循环水流由水泵d提供，并用阀门j控制水流量在350mL·min^{-1}左右.k为控制盒，n为电压表，o为电流表.

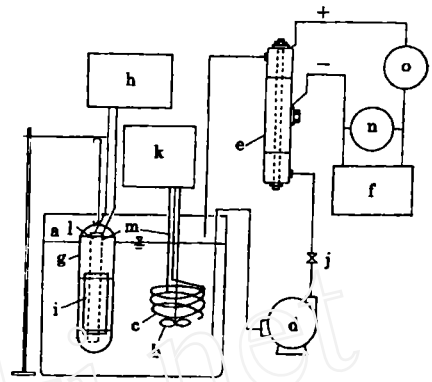

图1 试验装置

1.3 试验方法

基本试验方法如下.在自来水中溶入$CaCl_2$和$NaHCO_3$，将硬度和碱度调整至要求;将配成的试验用水12L加入恒温水箱，调节流量开始水流循环;给处理器施加直流电压预处理2h.然后将铜探头插入水中并接通辅助加热器，使水温升至65°C再恒温4h.高温时分停止处理和持续处理两种方法.恒温过程中测定电导率、pH等参数的变化.试验结束时取下薄铜片称出其上的结垢量.取水底沉淀物样品用显微镜观察其结晶状况.预处理的目的是稳定水质，推迟结晶开始时间和降低垢的增长速度.$[Ca^{2+}]\geqslant 300mg\cdot L^{-1}$(以$CaCO_3$计)的试验用水经用指数法判断，温度达65°C时处于高过饱和状态，难免$CaCO_3$结晶析出，因此考虑增加高温持续处理，使结晶松散，失去附壁的能力.

恒温过程中实测的水中总溶解固体量(S_{TD})与电导率(κ)呈线性关系[4].

$$S_{TD}=a_0+b_0\cdot\kappa \tag{1}$$

式中: a_0, b_0为回归方程的常数.因总溶固体量的变化主要表现为$CaCO_3$的结晶析出，根据式(1)结晶量可以用电导率的变化来表示.据报道，在2 000V·cm^{-1}的静电场作用下电导率的相对变化量仅为1.3%[6]，而温度升高1°C却会引起电导率增加2%，用普通的电导率仪无法区分，因此改为在高温恒温过程中每隔2min或5 min定时测定电导率，用绘制结晶动力学曲线的方法来判断处理水的效果，并用显微镜观察结晶形态加以配合.电导率仪采用DDS－11A型(上海制)，温度增加至65°C使电导率的读数增大一倍以上.

2 试验结果

2.1 电导率的变化

升温后停止处理的水在恒温过程中电导率的变化如图2所示.由图2可见，未加处理的对照水进入恒温期后的电导率会立刻开始下降，并且降低速度快，累计降低量大.而处理水在初期有20min左右电导率稳定不变，随后才开始下降，途中再经两次稳定期，90min时的累计降低量仅为对照例的1/4.120min后两例均渐渐趋于稳定，处理水的稳定值为对照水的1/2.5.同类试验中存在着电压升高、稳定期增长、下降速度减慢的倾向.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.2 电压与结垢量

用[Ca^{2+}]≥300mg·L^{-1}(以 $CaCO_3$ 计)的硬水做空白试验结束时，取出铜探头观察，可见壁上有明显白色垢层，增加静电持续处理后探头壁上垢量大为减少.将一组试验的施加电压与薄铜片上结垢量的关系作成图 3，图中结垢量以 mg·cm^{-2} 表示.由图可见在电压 4V 左右结垢量存在着极小值.虽然电压超过 4V 后薄铜片上的结垢量渐渐回增，但置于显微镜下观察可见结晶的结构比较松散.

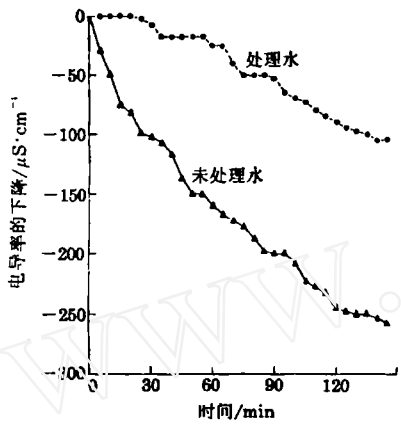

图 2　65°C 恒温条件下电导率的下降

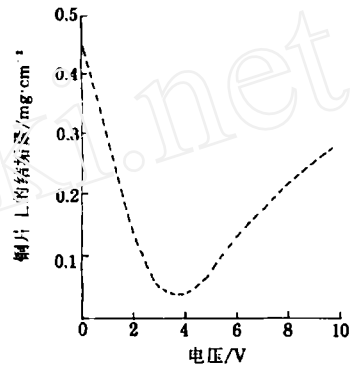

图 3　电压与铜片上的结垢量

2.3 电导率的下降速度

改变施加的电压会使电导率的下降曲线发生较大的变化，尤其在高温下持续静电处理的试验条件下，电导率的下降速度存在着一个极限值.为了调查电压对电导率下降速度的影响，求出了恒温开始后 1h 内各例的电导率随时间变化的回归直线

$$\kappa = a - bt \qquad (2)$$

式中：b 为电导率下降速度的绝对值.利用同上一组试验的不同电压条件下的 b 值作出图 4，由图 4 可见在电压 4V左右存在着电导率下降速度的极小值.电导率下降是因为水中的正负离子结晶析出使导电能力减弱，而电导率下降速度的变化反映出结晶情况有不同.试验结束时在恒温水箱底取出沉淀物置于显微镜下观察，发现随着处理电压的升高，沉淀物的晶形由颗粒状变成树枝状，再变成碎针聚集的球状.如图 4 上部圆形插图所示.试验中还注意到处理后水面上浮物的量也有所减少.

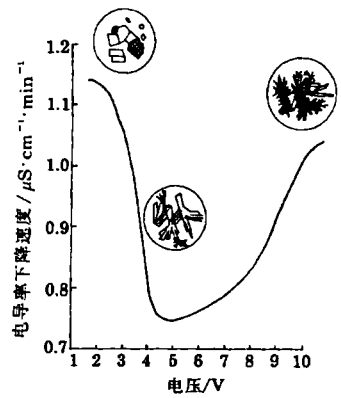

图 4　电压对电导率下降速度和结晶形态的影响

3 讨　论

目前认为静电场能起的主要作用有：① 向水中溶解的离子和极性的水分子施加静电力，使它们定向运动；② 改变水中微小颗粒与水体的界面电位，使粒子的水合程度和相互聚集的状况发生变化；③ 改变水分子自身的状态和水分子间的缔合程度等.由这些作用产生的阻垢机理可以有两种，一种是增加水的溶解能力减少结晶析出，把离子或胶体颗粒稳定在

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

水中;另一种是促进水中的结垢成分析出并聚集成松散的泥渣沉于水底.这两种作用的方向相反,但都能达到防止在换热面上结垢的效果.

3.1 常温下处理使水质稳定

如图2所示,在常温下用静电处理过的水升温至65°C并开始恒温后,最初的20多分钟内电导率几乎保持不变,即有比较长时间的结晶孕育期,保持离子暂时不结晶析出.电导率的累积下降量也比空白试验成倍地减少.在同一试验中还注意到增加电压后水箱壁和水底沉淀物的量也明显减少.经用显微镜观察发现沉淀物多为不规则六面体颗粒,晶形随电压的变化不明显,但有颗粒的棱角钝化的倾向.这些结果表明处理起到了稳定水质和阻止结垢的效果.推测这里是电场的定向效应和微电解电流在起作用.实测表明常温处理水的电导率略有下降而[Ca^{2+}]等离子浓度几乎不变,说明离子活度被降低.用Zeta电位仪测定,发现经处理后水中微小颗粒的界面Zeta电位有改变,而Zeta电位绝对值的增大意味着颗粒周围水合层的增厚.因此考虑阻垢机理可能有以下几方面.

当水流经微电解电场时,在电场力的作用下水分子有定向排列的倾向,水中的正(负)离子向阴(阳)极迁移.离子的移动速度与淌度和电场强度成正比.由于H^+和HO^-的淌度大、速度快,增加了碰撞机会,促使极性的水分子在电场方向上按正负顺序整齐排列,并让其他离子隔开地位于水分子之间。离开处理器后一段时间内,水体和离子的有规则性仍旧局部保持着,结果造成正负离子相互结合困难和不容易接触壁面.

在电极与水体接触的界面.虽然过电压不很高,但固电极表面形成的双电层很薄,建立起的电位梯度和电场强度极高,如在电极表面镀有催化物层,则可对撞入层中的水分子起活化作用.例如增加水分子的偶极矩,激发外层电子进入更高能级的轨道和改变外层电子数量产生自由基等.这种活化水返回水体后,或吸引其他水分子增加氢键数量形成更大的$(H_2O)_n$缔结体,或粘附在金属离子上增强水合程度.$(H_2O)_n$的n越大说明水分子的范得华力引力越大,相对削弱了正负离子间的库仑引力,使离子聚集起来结晶的速度减慢.

从热力学观点来看,静电场的定向作用会加速结晶中心的形成.先是促进正负离子缔合为离子对,进一步结合为离子群,当长大到临界尺寸才形成晶核.由于$CaCO_3$的溶解度随温度下降反而增加,设想常温下在处理器中仅有准晶微粒生成,并由此降低了溶液的电导率和获得阻垢的能力.这些较晶核更小的离子群具有很高的界面自由能,会选择性地吸引水中离子降低溶液的局部浓度,给均相成核造成困难,使水质在表观过饱和度较高的情况下保持稳定.由于准晶微粒的数量有限,其自身长大造成的沉淀量也不太大.准晶微粒只能在水中存在有限的时间,所以处理水有一定的有效期.如果准晶微粒发展过快,形成大量活性中心诱发形成晶核,反而会加快结晶速度,这可能是造成处理效果不稳定的原因之一.

在试验中有时看到白色漂浮物,如果是会结垢的离子形成了如$CaCO_3^0$,$MgCO_3^0$,$CaHCO_3^+$,$MgHCO_3^+$,$CaOH^+$和$MgOH^+$等配合物,则能增加水的溶解度,使其相对具有溶垢的能力.

3.2 高温时持续处理提供种晶核

对于[Ca^{2+}]≥300mg·L^{-1}(以$CaCO_3$计)的硬水,在试验条件下采用稳定水质的方法来阻垢比较困难,因此考虑改用促进结晶但沉淀于水底的方法来减少铜探头换热面上的结垢量.图3的试验说明用自制处理器,施加4V左右的电压,从常温到高温持续处理水能达到此目的.在同一试验中还发现改变处理电压,水底沉淀物的量增减不多而形态会发生较大变

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

化.结晶过程是晶核的生成和晶粒的长大两方面的综合反映，因此必须从不同侧面来探讨结垢量减少的原因.如上所述，溶液中能通过离子缔合自发形成均相晶核或以外来杂质颗粒为基础形成异相成核.$CaCO_3$ 一般形成菱形晶系的方解石晶核和正交晶系的文石晶核两种.在处理器中，由于电极的析 H_2 反应引起 pH 值上升，水中离子定向运动，并形成有一定规则的排列，会产生某种优势晶种的晶核.产生的这些晶核被循环水带回水箱后，由于体积小、质量轻和比表面积大，悬浮于水中生成比铜探头和箱壁表面甚至大千倍的界面，有很强的争夺吸引水中离子的能力，能抑制水中自发形式的均相成核，让既定结构的晶粒长大沉淀，因此减少了粘附于换热面上成垢离子的数量.

试验中观察到在铜探头换热面附近有一层上升的水流，随着温度的升高会使流层夹带气泡，并且发现停止搅拌能使换热面上的结垢量减少.可以考虑具有一定大小、形状、质量和动能的微粒才能冲破水流层粘牢在换热面上.由图4可以看出随着电压的增加，析出晶体的形状会从六面体颗粒变成树枝状，再变成碎针聚集的球状.根据 $CaCO_3$ 的结晶特性判断，颗粒状的多为方解石晶体，树枝状和针状的多为文石晶体.电压4V左右结垢较少的例中析出的晶体形状多为树枝状，可以认为是因树枝形的晶粒较大与壁面相碰时接触面积较小的原因，使其较不容易粘牢在换热面上；而菱形颗粒或针球状的颗粒较小、相对接触面积增加，所以结垢量也增加.水中晶粒的长大一般是构晶离子向晶核的聚集过程和离子按一定的晶格规则排列的定向过程的不断组合.从图4可以看到树板状结晶析出时，电导率下降的速度即晶粒成长的速度相对比较缓慢，这说明该种晶核的定向性较强而吸附离子的能力较弱，因此能使垢的增量减少.

$CaCO_3$ 结晶的 C－O 键端能与活性的水分子形成氢键结合，产生多带水的晶体聚合物.同时微电解水生成的 H_2 和 O_2 小气泡，吸附在水中的固体微粒上产生气浮效应，促使小颗粒聚集成不定形的大颗粒再下沉.这些不规则的松散絮状沉淀物能随水流流动.另外在 H_2 和 O_2 生成之前要先形成活性的 H 和 O 原子，其中 H 的寿命比较长，如果进入管道产生还原作用则有可能剥落已结出的垢.

4 结　　语

本研究通过系统试验确认了自制处理器的阻垢效果，讨论了低压静电水处理的阻垢机理及其影响因素.在试验中发现如处理时水温不同，会产生两种相反的阻垢作用.为此根据控制水质稳定的难易程度，对总硬度 $<350mg\cdot L^{-1}$(以 $CaCO_3$ 计)的水在常温下处理，利用微电解电流促使水分子和水中离子形成正负相间的有规律排列体相互结合困难；产生活性水增强自身的缔合度和与离子的水合程度；生成配合物增加水的溶解度等，使水质在较高温度下保持稳定.而对总硬度 $\geqslant 350mm\cdot L^{-1}$(以 $CaCO_3$ 计)的水增加高温持续处理，利用处理器提供优势文石种晶核促进结晶，吸引离子以树枝状结晶析出和呈絮状沉淀于水底，不粘附在换热面上.两种试验都达到了预期的目的.常温下处理有电压升高、水质更加稳定的倾向，虽然同时电流也会不断增加，但消耗功率不大.高温持续处理时调节运行参数确保产生树枝状结晶能提高阻垢效果；水箱底的松散沉淀物可以随排水清除.

参考文献

1　高廷耀.水污染控制工程：下册.北京：高等教育出版社，1989

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2 吴德军.静电水处理现状.工业水处理,1982(2): 17～20
3 窦照英.正确认识磁场电场防垢除垢水处理技术.电力环境保护,1993,9(3): 36～41
4. Snoeyink V L, Jenkins D .水化学.蒋展鹏译.北京: 中国建筑工业出版社,1990
5 徐延陡.静电水垢控制器的实验室试验.工业水处理,1982(2): 21～23
6 曹昌年.在静电场作用下工业水的性能变化与分析.工业水处理,1992,12(1): 11～12
7 陆兆锷.电极过程原理和应用.北京: 高等教育出版社,1992
8 吉村昇.磁気を利用しにスアールとサビの除去.電気评论,1993,12: 50～54
9 Sonneveld P J. The conductance of suspensions with conducting particles. Journal of Applied Electrochemistry, 1992, 22: 935～949

Low Voltage Electrostatic Water Treatment for Scale Inhibition

Wu Xingwu Gao Tingyao

(College of Environment Engineering, Tongji University, Shanghai, 200092)

Abstract The mechanism of low voltage electrostatic water treatment for scale inhibition was examined through systematic experiments using devices made by ourselves. According to the hardness of water, two kinds of treatments were conducted effectively. If the total hardness of water<350mg·L^{-1}($CaCO_3$), the water was treated only at normal atomospheric temperature, to strengthen hydration and to increase coordination compounds for stabilizing water quality at elevated temperature. When the total hardness of water>350mg·L^{-1}($CaCO_3$), treatment was carried out continuously at high temperature, to produce predominat aragonite crystalline nuclei which would induce the heterogeneous nucleation of $CaCO_3$, thus providing competitive sites for $CaCO_3$ precipitating in loose bundles of needle like crystals, and significanlly reducing the amout of scale of the surface of heat exchanger. Stepping up voltage would obtain better effects of the treatment at normal atomospheric temperature. The flocky precipitates produced due to continuous treatment at high temperature could be removed with drainning water.

Keywords Electrostatic water treatment; Slight electrolysis; Scale inhibition

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net