

引用格式:胡凯,鲁宁宁,成斌,等.阻垢剂对电解循环水除垢性能的影响[J].北京化工大学学报(自然科学版),2023,50(2):17-25.

HU Kai, LU NingNing, CHENG Bin, et al. Effect of a scale inhibitor on the electrolytic descaling performance of circulating water[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2023, 50(2):17-25.

阻垢剂对电解循环水除垢性能的影响

胡 凯¹ 鲁宁宁² 成 斌¹ 唐世宝¹ 江 裕¹ 梅 刚¹ 肖 宁^{2*}

(1. 国能长源武汉青山热电有限公司, 武汉 430080; 2. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

摘 要:以含有阻垢剂(KURITA ST-8690)的模拟循环水为研究对象,从循环水 pH 值、硬度去除率、碱度去除率以及阴极垢质的微观形貌、元素组成和晶体结构等方面研究了阻垢剂对电解模拟循环水除垢性能的影响。结果表明:添加阻垢剂会降低循环水的 pH 值;阻垢剂可显著降低电解对循环水硬度的去除率,当阻垢剂的质量浓度为 50 mg/L 时,硬度去除率从不含阻垢剂时的 33.6% 降低至 8.4%,实际阴极沉垢量从 23.2 g/(m²·h) 减少至 6.7 g/(m²·h);阻垢剂亦可降低电解对循环水碱度的去除率,当阻垢剂的质量浓度为 50 mg/L 时,碱度去除率从不含阻垢剂时的 44.4% 降低至 4.2%;扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)的表征结果显示,阻垢剂的加入使阴极垢质从有序排列的紧密结构变为无序的疏松结构,垢质中含有阻垢剂元素,证明阻垢剂参与了成垢过程;X 射线衍射(XRD)测试结果显示,与不加阻垢剂相比,循环水中加入阻垢剂后,方解石结构的 CaCO₃ 的结晶性变差,结晶程度降低。

关键词:循环水;阻垢剂;电解;硬度去除率;沉垢量

中图分类号:X788 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2023.02.003

引 言

目前,为了避免开式系统循环冷却水在使用过程中结垢,通常采用添加化学药剂^[1-5]和定期排污^[6-8]的方法来解决这个问题。一般认为,在循环冷却水中添加阻垢剂后,阻垢剂与循环水中的 Ca²⁺、Mg²⁺ 等成垢离子络合形成稳定的螯合物,从而降低 Ca²⁺、Mg²⁺ 离子在循环管路及换热设备中的成垢倾向^[9-11]。但是随着循环水的不断蒸发,其浓缩倍数不断增加,导致成垢倾向逐渐增大,并且对管路的腐蚀作用也越来越强,因此必须通过定期排污的手段来维持循环冷却水系统的正常运行^[12-16],从而造成水资源的大量浪费,且易导致二次污染。通过药剂法处理循环冷却水还会增加碳排放,且处理成本高。因此,开发新的循环水除垢技术已成为我国水处理行业急需解决的重要

课题。

电解循环水除垢作为一种绿色的水处理技术^[17-20],无需添加药剂即可将循环水中的 Ca²⁺、Mg²⁺ 离子以垢质的形式从循环水中沉淀分离出来,同时可以实现对金属管路的缓蚀、杀菌、灭藻等功能。电解除垢的具体过程为:(1)在低压直流电的作用下,阴极表面发生还原反应析出氢气,氢气逸出后,造成阴极区域 OH⁻ 离子的富集,一部分 OH⁻ 与 Mg²⁺ 反应生成 Mg(OH)₂ 沉淀,另一部分 OH⁻ 与 HCO₃⁻ 反应生成 CO₃²⁻,之后 CO₃²⁻ 与循环水中的 Ca²⁺ 反应生成 CaCO₃ 沉淀,从而将 Ca²⁺、Mg²⁺ 以沉淀的形式从循环水中分离出来。(2)阳极表面发生氧化反应,在涂覆钌铱的钛网电极表面,Cl⁻ 失去电子生成 Cl₂,一小部分 Cl₂ 会逸散到空气中,但绝大部分 Cl₂ 溶于水形成 HCl 和 HClO, HClO 的间接氧化作用以及阳极表面上的直接氧化作用均可有效地抑制循环水中菌藻的滋生;此外,阳极反应还可有效控制循环水中的 Cl⁻ 浓度,从而起到一定的缓蚀作用。

目前,基于国内不同地区冷却循环水补水水质的巨大差异以及系统稳定运行的需要,我国大部分

收稿日期:2022-07-14

第一作者:男,1981 年生,高级工程师

* 通信联系人

E-mail: xiaoning@mail.buct.edu.cn

企业仍采用传统的添加阻垢剂的处理方法,从而造成了水资源浪费及碳排放增加^[21-27]。与传统的添加药剂技术相比,电解除垢技术的节水节药效果显著,有望取代传统的药剂处理技术而广泛应用于工业循环水处理。目前,已报道的电解除垢技术更多关注的是安装电解除垢设备后一段时间内循环水的水质指标控制情况^[28-30],而没有对循环水中已经存在的阻垢剂对电解除垢效果的影响进行探究,这使得很多电解除垢设备在实验室对模拟循环水的除垢效果很好,但在现场进行中试时除垢效果较差,甚至没有除垢效果,从而导致工程项目失败。针对上述问题,本研究以含有阻垢剂(KURITA ST-8690)的模拟循环水为研究对象,考察了阻垢剂对电解循环水除垢效果的影响,以期电解循环水除垢项目顺利完成中试验证,并最终实现大规模工业化应用提供理论指导。

1 实验部分

1.1 实验原料和仪器

1.1.1 实验原料

无水氯化钙、碳酸氢钠、氯化钠、无水碳酸钠、乙醇等,分析纯,福晨(天津)化学试剂有限公司;氯化铵、氨水,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na),优级纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;铬黑 T,指示试剂,罗恩试剂公司;KURITA ST-8690 循环水处理剂(阻垢剂),栗田工业大连有限公司。

1.1.2 实验仪器

离子计(PXSJ-216F)、pH 三复合电极、电导率仪(DDS-307A)、磁力搅拌器(JB-10),上海仪电科学仪器股份有限公司;分析天平(Secura 224-CN),赛多利斯公司;直流稳压电源(eTM-3030),东莞同门电子科技有限公司;蠕动泵(BT300-2J),保定兰格恒流泵有限公司;扫描电子显微镜(SEM)(Gemini SEM 300),德国卡尔蔡司光学集团;能谱仪(EDS)(X-MAX 50),英国牛津仪器集团;X 射线衍射仪(XRD)(Ultima IV),日本理学株式会社。

1.2 实验方法

1.2.1 模拟循环水的配制

参照某厂发电机组循环冷却水的水质参数,通过在自来水中添加无水氯化钙和碳酸氢钠配制模拟循环水,其水质情况如表 1 所示,循环水的浓缩倍数约为 2.0。

表 1 实际循环水、补水与模拟循环水的水质情况				
Table 1 Water qualities of actual circulating water, replenishment and simulated circulating water				
水样	硬度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	碱度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH	电导率/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
实际循环水	640 ~ 700	330 ~ 350	8.8	2 100 ~ 2 200
实际补水	240	200	8.2	670 ~ 680
模拟循环水	650 ~ 660	350 ~ 360	8.8	1 220 ~ 1 350

1.2.2 实验装置

图 1 为电解循环水除垢的实验装置示意图。循环水从储水池中通过蠕动泵进入圆柱形电解池,电解池的直径为 10 cm,高为 35 cm,有效容积为 2.75 L;电解池底部设置布水板,起到承载电极和均匀分布循环水的作用;阳极为钉-铌-钛网,直径 3 cm,浸没在循环水中的有效高度为 30 cm;阴极为钛网,直径 9 cm,浸没在循环水中的有效高度为 30 cm;阴阳极均为网筒,控制极板间距为 3 cm,同心组装,并分别与直流稳压电源的正负极连接。本装置采用下进上出的过水模式,从底部进水,上侧边的出水口出水,通过软管排入出水池。模拟循环水在电解池中一次过水,控制流量为 20 L/h,待电解池出水稳定后开始通电电解,控制电压为 20 V,电解时间 1 h。

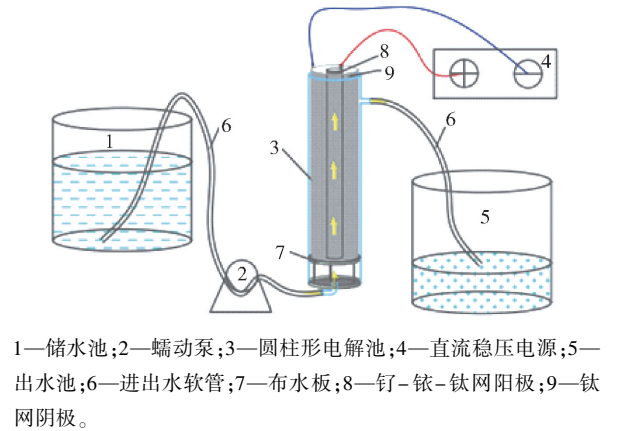


图 1 电解循环水除垢的实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental device for electrolytic descaling of circulating water

1.2.3 水质检测

硬度 根据 GB/T 6909—2018《锅炉用水和冷却水分析方法:硬度的测定》中的要求,采用 EDTA 滴定法测定循环水的硬度。

碱度 根据 GB/T 15451—2006《工业循环冷却

水:总碱及酚酞碱度的测定》中的要求,采用电位滴定法测试循环水的碱度。

pH 使用离子计和 pH 电极测定循环水的 pH。

电导率 使用电导率仪测定循环水的电导率。

1.2.4 阴极垢质表征

回收阴极垢质,采用扫描电子显微镜观察垢质的微观形貌;采用能谱仪分析垢质的元素组成;采用 X 射线衍射仪表征垢质的晶体结构,波长为 0.154 160 nm,扫描范围 $3^{\circ} \sim 90^{\circ}$,扫描速率 $10(^{\circ})/\text{min}$ 。

1.2.5 硬度去除率和碱度去除率的计算

分别按照式(1)和式(2)计算硬度去除率 R_h 和碱度去除率 R_a 。

$$R_h = \frac{c_0 - c_1}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: c_0 和 c_1 分别为电解前和电解后循环水的硬度,mg/L(以 CaCO_3 计)。

$$R_a = \frac{J_0 - J_1}{J_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: J_0 和 J_1 分别为电解前和电解后循环水的碱度,mg/L(以 CaCO_3 计)。

1.2.6 阴极沉垢量的计算

分别按照式(3)和式(4)计算理论阴极沉垢量和实际阴极沉垢量。

$$A_t = \frac{(c_0 - c_1) \times Q}{1\,000 \times S} \quad (3)$$

式中: A_t 为理论阴极沉垢量, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; Q 为流量, L/h ; S 为阴极有效面积, m^2 。

$$A_p = \frac{(m_1 - m_0)}{S \times t} \quad (4)$$

式中: A_p 为实际阴极沉垢量, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; m_0 为电解前的阴极质量,g; m_1 为电解后的阴极质量,g; t 为电解时间,h。

2 结果与讨论

2.1 阻垢剂对循环水 pH 值的影响

图2为阻垢剂的质量浓度对循环水 pH 值的影响。由图2可以看出,随着阻垢剂质量浓度的增加,循环水的 pH 值逐渐下降。当阻垢剂的质量浓度为 50 mg/L 时,循环水的 pH 值由不加阻垢剂时的 8.2 降低至 7.8;当阻垢剂的质量浓度为 200 mg/L 时,循环水的 pH 值进一步从 7.8 降低至 7.2。由此可见,阻垢剂的加入能有效降低循环水的 pH 值。有

研究表明,在总硬度一定时,循环水的 pH 越高,结垢的倾向越大^[31-34],因此适当降低溶液的 pH 有利于防止结垢的发生。

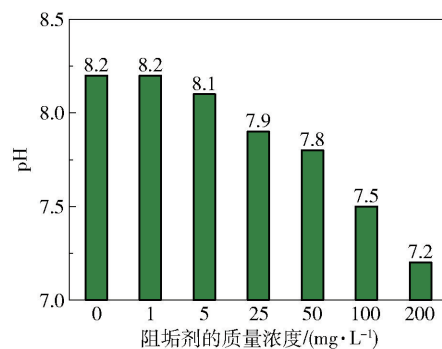


图2 阻垢剂的质量浓度对循环水 pH 的影响

Fig. 2 Effect of the mass concentration of the scale inhibitor on the pH of circulating water

2.2 阻垢剂对电解去除循环水硬度的影响

一般而言,阻垢剂可以与循环水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子形成稳定的螯合物,有效阻止其与 OH^- 和 CO_3^{2-} 等阴离子反应生成垢质。因此,阻垢剂的加入会降低电解去除循环水硬度的效率。图3为阻垢剂的质量浓度对电解循环水除垢效果的影响。由图3(a)可以看出,对于未加阻垢剂的循环水,电解后其硬度去除率可达 33.6%;而加入 5 mg/L 阻垢剂后,硬度去除率大幅下降至 15.0%;阻垢剂浓度继续增加,硬度去除率呈线性下降趋势;当阻垢剂的质量浓度大于 100 mg/L 时,继续增加其质量浓度,硬度去除率的下降趋于平缓。在实际使用时,该阻垢剂的添加量为 40 ~ 50 mg/L,但是在此质量浓度下,电解对该模拟循环水硬度的去除率只能达到 9% 左右。由图3(b)可以看出,随着阻垢剂质量浓度的增加,理论沉垢量和实际沉垢量均显著减少,且实际值与理论值之间的差距有缩小趋势;当阻垢剂的加入量为 50 mg/L 时,阴极上实际析出的垢质量为 6.7 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,仅为未加入阻垢剂时的 1/4 左右。

阻垢剂对电解去除循环水硬度具有显著的影响,这是由阻垢剂在循环水中的作用机制决定的。循环水中加入阻垢剂后,阻垢剂可与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子形成稳定的螯合物,整体荷负电分散在循环水中。电解时,在电场的作用下,荷负电的螯合物不能向阴极区迁移,因此很难与在阴极区强碱性环境下生成的 CO_3^{2-} 反应生成垢质^[35-36]。由于循环水中 Ca^{2+} 离子总量是固定的,当阻垢剂浓度超过 Ca^{2+} 螯合所

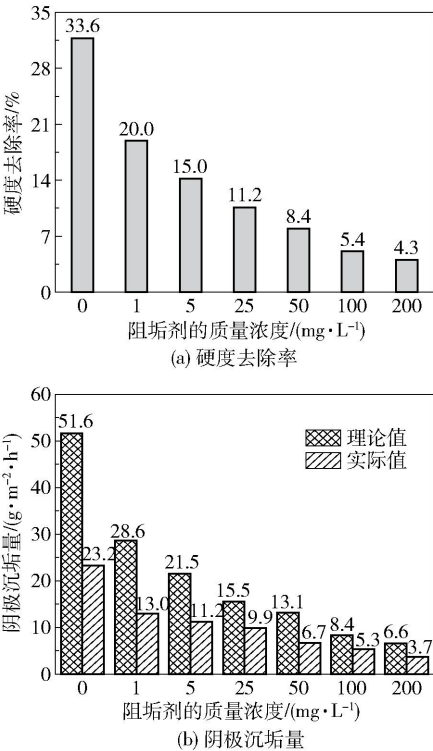


图3 阻垢剂的质量浓度对电解循环水除垢效果的影响

Fig. 3 Influence of the mass concentration of the scale inhibitor on the electrolytic descaling effect of circulating water

需的量时,继续增加阻垢剂浓度,电解除垢效率将不再显著变化。

2.3 阻垢剂对电解去除循环水碱度的影响

图4为阻垢剂的质量浓度对电解去除循环水碱度的影响。由结果可知,随着阻垢剂加入量的增加,循环水的碱度去除率逐渐下降。当阻垢剂的质量浓度为50 mg/L时,碱度去除率从不含阻垢剂时的

44.4%降低至4.2%。这主要有两方面的原因:(1)阻垢剂可以降低循环水的pH值,即降低了循环水的碱度,碱度去除率会随之下降;(2)Ca²⁺、Mg²⁺离子与阻垢剂螯合,抑制了其与HCO₃⁻、CO₃²⁻和OH⁻等阴离子发生反应,因此碱度去除率降低。

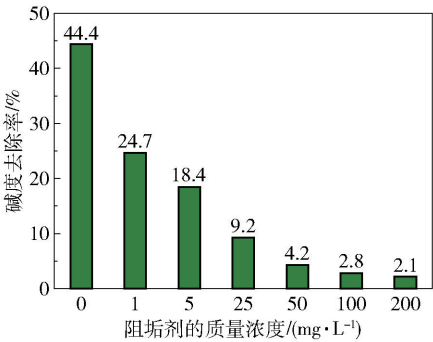


图4 阻垢剂的质量浓度对电解去除循环水碱度的影响

Fig. 4 Effect of the mass concentration of the scale inhibitor on electrolytic removal of alkalinity in circulating water

2.4 阻垢剂对阴极析出垢质的影响

2.4.1 微观形貌

图5为阻垢剂的质量浓度对阴极垢质微观形貌的影响。可以看出,当循环水中不含阻垢剂时,阴极析出的垢质结构紧致,排列有序;当加入50 mg/L阻垢剂时,阴极垢质的微观形貌变化显著,由原来紧致、有序的块状结构变为疏松的颗粒状结构;继续增加阻垢剂的质量浓度至200 mg/L,阴极垢质变得更加疏松,粒径更小,垢质绵软,呈柳絮状。结果表明,随着循环水中阻垢剂质量浓度的增加,阴极垢质变得越来越松软,更容易从阴极表面脱落^[37]。

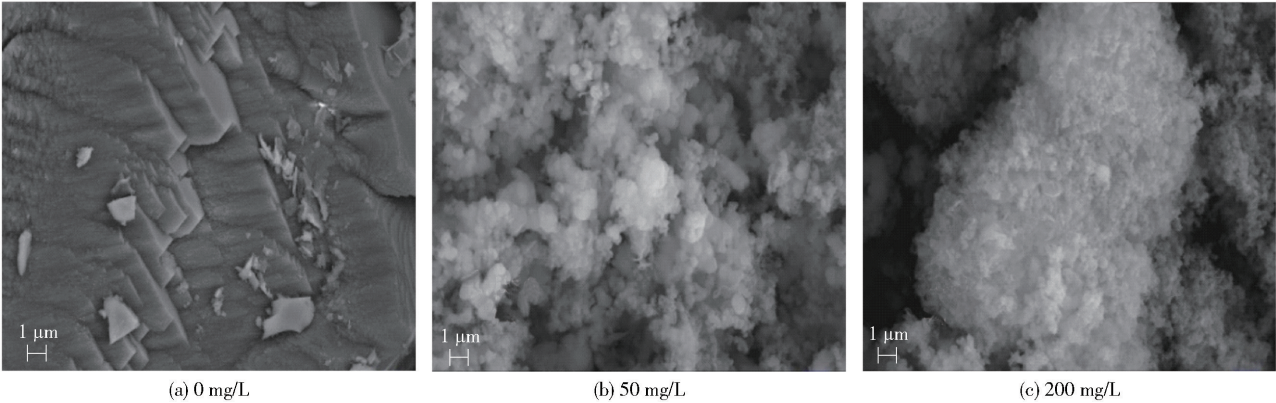


图5 阻垢剂的质量浓度对阴极垢质微观形貌的影响

Fig. 5 Effect of the mass concentration of the scale inhibitor on micromorphology of the cathode scale

2.4.2 元素组成

对含有 50 mg/L 阻垢剂的循环水进行电解,对阴极析出的垢质进行 EDS 扫描,分析阴极垢质的元素分布,结果如图 6 所示。可以看到,阴极垢质中除了含有 Ca、C、O 等垢质元素外,还含有 N、Zn、P 等

元素。表 2 为阴极垢质的元素组成,可以看出,N、Zn、P 元素的质量分数分别为 0.79%、0.74% 和 0.23%。这些元素均来源于阻垢剂,表明阻垢剂直接参与了阴极成垢过程,从而导致阴极垢质的微观形貌发生显著变化。

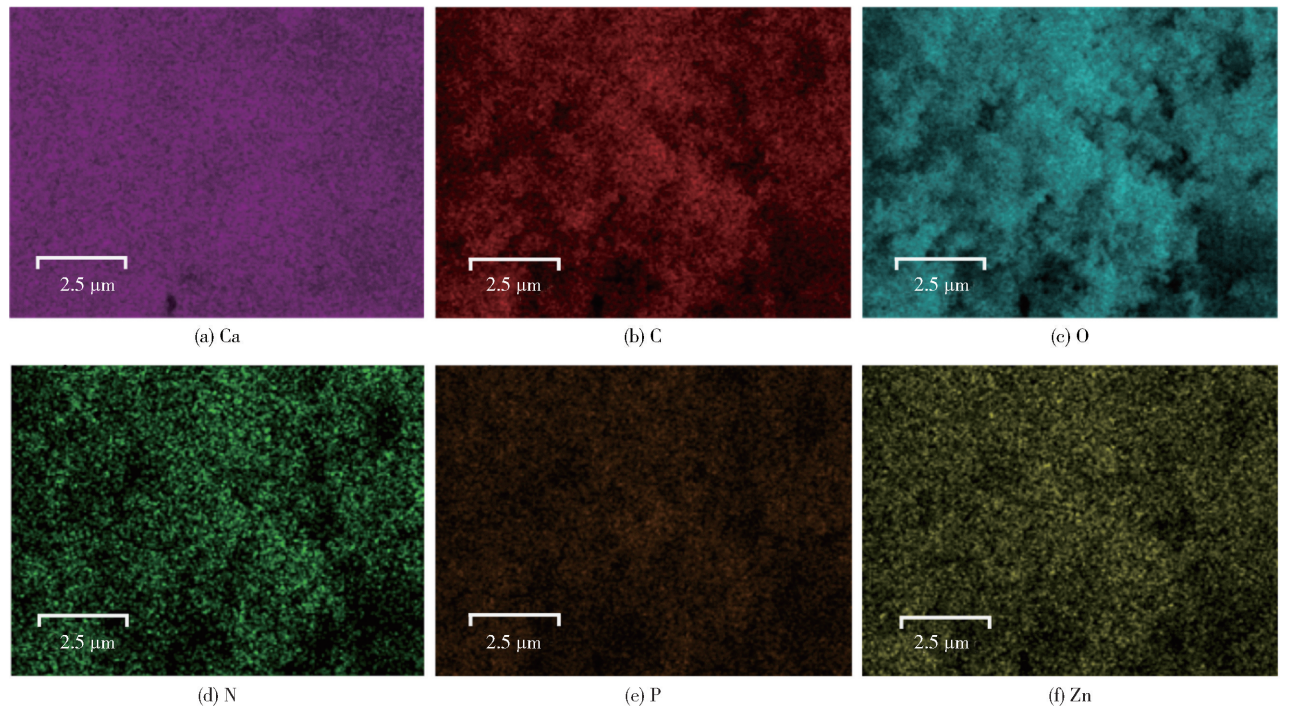


图 6 阴极垢质的元素分布
Fig. 6 Element distribution of the cathode scale

表 2 阴极垢质的元素组成

Table 2 Elemental composition of the cathode scale		
元素	质量分数/%	原子数分数/%
Ca	32.11	15.16
C	13.19	20.79
O	52.94	62.63
N	0.79	1.07
Zn	0.74	0.21
P	0.23	0.14
总量	100.00	100.00

2.4.3 晶体结构

对含有不同质量浓度阻垢剂的循环水进行电解,对阴极析出的垢质进行 XRD 表征,结果如图 7 所示。对于未加入阻垢剂的循环水,在阴极析出的垢质上只检测到方解石型 CaCO_3 (PDF#83-0577) 在各晶面上的衍射峰: $2\theta = 22.9^\circ$ (0 1 2)、 29.28° (1 0 4)、 35.8° (1 1 0)、 39.3° (1 1 3)、 43.04°

(2 0 2)、 47.46° (0 1 8) 等。结果表明,此时阴极析出的垢质为方解石结构的 CaCO_3 ,这与以上垢质微观形貌的表征结果是一致的,这是因为方解石结构的 CaCO_3 是结构紧密、排列有序的。当在循环水中加入 50 mg/L 阻垢剂后,阴极垢质的衍射峰强度显著降低,说明垢质的结晶程度大幅下降;继续增加阻垢剂的质量浓度至 200 mg/L 时, CaCO_3 的特征衍射峰消失殆尽,说明阴极垢质发生了严重的非晶化,这与以上 SEM 的表征结果也是一致的。

通过以上表征结果可以发现,阻垢剂的加入不仅改变了阴极垢质的微观形貌,还改变了垢质的元素组成和晶体结构,这与阻垢剂的晶格畸变作用有关。碳酸钙本身在阴极表面的生长是有特定规则和方向的,其晶核可以吸附周围的成垢离子在其活性位点上生长,形成规则的块状方解石垢质。但加入阻垢剂后,阻垢剂会吸附在碳酸钙生长的活性位点上^[11],从而阻碍其晶核吸附成垢离子,导致硬度去除速率减慢^[2,21,38]。此外,由于抑制了晶格向特定

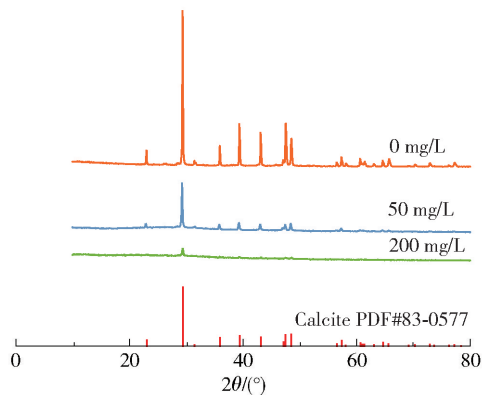


图7 不同的阻垢剂质量浓度下阴极垢质的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD patterns of the cathode scale obtained at different mass concentrations of the scale inhibitor

方向的生长,造成阴极垢质在生长过程中发生错位、歪曲、变形等情况^[39],从而减少了垢质中的方解石结构。

3 结论

以模拟循环水为研究对象,研究了阻垢剂对电解模拟循环水除垢性能的影响,得到以下结论:

(1)阻垢剂可以降低循环水的 pH 值,并且阻垢剂的质量浓度越大,循环水的 pH 值越小。

(2)阻垢剂会减弱电解对循环水硬度的去除效果。当循环水中阻垢剂的质量浓度为 50 mg/L 时,硬度去除率从不含阻垢剂时的 33.6% 降低至 8.4%,实际阴极沉垢量从 23.2 g/(m²·h) 减少至 6.7 g/(m²·h)。

(3)阻垢剂会减弱电解对循环水碱度的去除效果。当循环水中阻垢剂的质量浓度为 50 mg/L 时,碱度去除率从不含阻垢剂时的 44.4% 降低至 4.2%。

(4)能谱分析结果表明,阴极垢质中含有阻垢剂元素 N、Zn、P,证明阻垢剂直接参与了成垢过程。SEM 结果表明,加入阻垢剂后,阴极垢质从有序排列的紧密结构变为无序堆积的疏松结构,从而更易从阴极表面脱落。

(5)XRD 测试结果表明,当循环水中不含阻垢剂时,阴极析出的 CaCO₃ 垢质为方解石结构,结晶性较好;加入阻垢剂后,方解石结构的 CaCO₃ 的特征衍射峰强度显著下降,结晶性变差,并且阻垢剂的浓度越高,垢质的结晶程度越低。

鉴于阻垢剂会减弱电解对循环水硬度与碱度的

去除率,建议在实际工程应用中,当循环水补水的水质较好时不加阻垢剂,这样可最大限度地提升电解除垢效果,同时通过适配一定数量的电解除垢设备实现循环水系统的正常运行;当循环水补水的水质较差,同时含有较多的杂质离子(如 SO₄²⁻、NO₃⁻ 等)时,可减少阻垢剂的加入量,将加药量控制在正常加药量的 20% ~ 50%,通过电解与药剂的联合作用保障循环水系统的安全稳定运行。此外,由于在电解除垢过程中,阳极表面发生氯离子失电子生成氯气的氧化反应,因此在减少阻垢剂加入量的同时,可适当减少缓蚀剂与杀菌灭藻剂的加入量。

参考文献:

- [1] 赵彦,章立新,高明,等. 循环冷却水系统除碳酸钙污垢的研究进展[J]. 精细化工, 2020, 37(12): 2447 - 2456.
ZHAO Y, ZHANG L X, GAO M, et al. Research progress of removing calcium carbonate fouling in circulating cooling water system [J]. Fine Chemicals, 2020, 37(12): 2447 - 2456. (in Chinese)
- [2] HAN Y, ZHANG C X, ZHU L, et al. Effect of alternating electromagnetic field and ultrasonic on CaCO₃ scale inhibitive performance of EDTMPS [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019, 99: 104 - 112.
- [3] 崔云峰. 循环水的电化学除硬机理研究[J]. 山西化工, 2019, 39(3): 127 - 128.
CUI Y F. Study on mechanism of electrochemical dehardening of circulating water [J]. Shanxi Chemical Industry, 2019, 39(3): 127 - 128. (in Chinese)
- [4] LI X C, GAO B Y, YUE Q Y, et al. Effect of six kinds of scale inhibitors on calcium carbonate precipitation in high salinity wastewater at high temperatures [J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, 29: 124 - 130.
- [5] ABDEL-GABER A M, ABD-EL-NABEY B A, KHAMIS E, et al. Investigation of fig leaf extract as a novel environmentally friendly antiscalant for CaCO₃ calcareous deposits [J]. Desalination, 2008, 230(1 - 3): 314 - 328.
- [6] 黄河雨,牛犇. 循环冷却排污水深度处理回用研究进展[J]. 应用化工, 2017, 46(11): 2223 - 2226.
HUANG H Y, NIU B. Progress in advanced treatment and reuse of cooling tower blowdown [J]. Applied Chemical Industry, 2017, 46(11): 2223 - 2226. (in Chinese)

- [7] 张鸿涛, 黄守斌, 李荣毓, 等. 热电厂循环冷却污水深度处理工程设计及调试[J]. 给水排水, 2016, 42(5): 75–79.
ZHANG H T, HUANG S B, LI R Y, et al. Design and commissioning of advanced treatment engineering for circulating cooling sewage in thermal power plants[J]. Water & Wastewater Engineering, 2016, 42(5): 75–79. (in Chinese)
- [8] 张觅, 张萌. 电厂循环冷却污水中水回用工艺路线研究[J]. 电站辅机, 2020, 41(4): 36–40.
ZHANG M, ZHANG M. The study on technical process of water reuse in circulating discharge water of power plant[J]. Power Station Auxiliary Equipment, 2020, 41(4): 36–40. (in Chinese)
- [9] 陈强. 电化学与水处理剂在冷却水系统中的协同作用研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2019.
CHEN Q. Synergistic effect on electrochemistry and water treatment agents in cooling water system[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2019. (in Chinese)
- [10] 於洋. 用于水软化的高性能电沉积反应器研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
YU Y. High performance electro-deposition reactor for water softening[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020. (in Chinese)
- [11] 蔡利民. 冷却循环水系统中采用阴阳极协同作用对有机磷阻垢剂中的磷富集回收[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2020.
CAI L M. The combination of anode and cathode for phosphorus enrichment and recovery from organic phosphorus scale inhibitors in cooling circulating water system[D]. Qingdao: Qingdao University of Technology, 2020. (in Chinese)
- [12] XU J, ZHAO J D, JIA Y, et al. Effect of fouling resistance in heat exchanger and the crystal form of CaCO_3 in hard circulating cooling water with electrostatic field and alternating current electric field[J]. Water Science & Technology, 2021, 84(7): 1608–1622.
- [13] ZHANG B R, ZHANG L, LI F T, et al. Testing the formation of Ca-phosphonate precipitates and evaluating the anionic polymers as Ca-phosphonate precipitates and CaCO_3 scale inhibitor in simulated cooling water[J]. Corrosion Science, 2010, 52(12): 3883–3890.
- [14] HU Y, XU Y Q, XIE M, et al. Characterization of scale and strategies for scaling mitigation in membrane distillation of alkaline concentrated circulating cooling water[J]. Desalination, 2022, 527: 115534.
- [15] 周枫. 影响循环冷却水结垢腐蚀因素及其控制分析[J]. 科技创新与应用, 2016(20): 110.
ZHOU F. Factors affecting scaling and corrosion of circulating cooling water and their control analysis[J]. Technology Innovation and Application, 2016(20): 110. (in Chinese)
- [16] 董超, 赵牧元. 基于改进的LSSVM循环冷却水结垢预测研究[J]. 制造业自动化, 2017, 39(1): 40–43.
DONG C, ZHAO M Y. Study on scaling prediction of circulating cooling water based on improved LSSVM[J]. Manufacturing Automation, 2017, 39(1): 40–43. (in Chinese)
- [17] 马双忱, 马岚, 刘畅, 等. 电厂循环冷却水处理技术研究与应用进展[J]. 化学工业与工程, 2019, 36(1): 38–47.
MA S C, MA L, LIU C, et al. Progress in research and application of circulating cooling water treatment technologies in power plants[J]. Chemical Industry and Engineering, 2019, 36(1): 38–47. (in Chinese)
- [18] LIU Z, LI N, YAN M F, et al. The research progress of water treatment technology on recirculated cooling water[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2020, 508: 012041.
- [19] PEREIRA C A, CORRÊA S M. Water treatment in open recirculating cooling systems[J]. Periodico Tche Quimica, 2012, 9(17): 6–16.
- [20] 何池飞, 肖宁, 李静, 等. 循环冷却水电化学处理技术研究进展[J]. 工业水处理, 2022, 42(12): 26–33.
HE C F, XIAO N, LI J, et al. Research progress of electrochemical treatment technology for circulating cooling water[J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(12): 26–33. (in Chinese)
- [21] CHEN Y, CHEN X S, LIANG Y N, et al. Synthesis of polyaspartic acid/graphene oxide grafted copolymer and evaluation of scale inhibition and dispersion performance[J]. Diamond & Related Materials, 2020, 108: 107949.
- [22] 任大军, 庄梦娟, 张淑琴, 等. 绿色阻垢剂研究进展[J]. 工业水处理, 2021, 41(12): 41–45.
REN D J, ZHUANG M J, ZHANG S Q, et al. Research progress of green scale inhibitor[J]. Industrial

- Water Treatment, 2021, 41(12): 41–45. (in Chinese)
- [23] 赵彦生, 孙凤儿, 刘永梅, 等. 我国聚合物阻垢剂的研究新进展[J]. 化学与生物工程, 2007, 24(2): 1–4.
- ZHAO Y S, SUN F E, LIU Y M, et al. The new development of research on copolymer scale inhibitor in China [J]. Chemistry & Bioengineering, 2007, 24(2): 1–4. (in Chinese)
- [24] 张波, 唐星华, 苏玉春, 等. 合成阻垢剂研究现状及展望[J]. 江西化工, 2009(4): 12–15.
- ZHAN B, TANG X H, SU Y C, et al. Circumstance and prospect of synthetic scale inhibitor [J]. Jiangxi Chemical Industry, 2009(4): 12–15. (in Chinese)
- [25] 乔波, 刘莹, 尹洪清, 等. 含磷阻垢剂中磷浓度检测方法比较[J]. 净水技术, 2019, 38(11): 5–8.
- QIAO B, LIU Y, YIN H Q, et al. Comparison of determination methods for phosphorus concentration in phosphorus-containing scale inhibitors [J]. Water Purification Technology, 2019, 38(11): 5–8. (in Chinese)
- [26] YOUNES A A, EL-MAGHRABI H H, ALI H R. Novel polyacrylamide-based solid scale inhibitor [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 334: 1–9.
- [27] ZHU T Z, WANG L D, SUN W, et al. Corrosion-induced performance degradation of phosphorus-containing scale inhibitors at carbon steel–water interface [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(14): 5183–5189.
- [28] 张爱军, 晋银佳, 喻江, 等. 电化学技术处理火电厂循环水的试验研究[J]. 华电技术, 2019, 41(8): 53–56.
- ZHANG A J, JIN Y J, YU J, et al. Experimental study on electrochemical technology for circulating water treatment in thermal power plant [J]. Huadian Technology, 2019, 41(8): 53–56. (in Chinese)
- [29] 段慧萍. 电化学新工艺在循环水处理装置中的应用 [J]. 煤化工, 2018, 46(3): 30–33.
- DUAN H P. Application of new electrochemical process in circulating water treatment unit [J]. Coal Chemical Industry, 2018, 46(3): 30–33. (in Chinese)
- [30] 袁治国, 陶振军, 张典, 等. 电化学技术在冶炼厂循环冷却水处理中的应用 [J]. 中国金属通报, 2020(10): 18–19.
- YUAN Z G, TAO Z J, ZHANG D, et al. The application of electrochemical technology in the treatment of circulating cooling water in smelters [J]. China Metal Bulletin, 2020(10): 18–19. (in Chinese)
- [31] 朱浩然, 岳正波, 王进, 等. SMP 环境下 pH 对 T2 紫铜表面的碳酸钙结垢特性影响 [J]. 功能材料, 2020, 51(10): 10005–10011.
- ZHU H R, YUE Z B, WANG J, et al. Effect of pH on the scaling characteristics of calcium carbonate on the surface of T2 copper under SMP environment [J]. Journal of Functional Materials, 2020, 51(10): 10005–10011. (in Chinese)
- [32] 陈浩. 含盐废水 CaSO_4 结垢倾向及其软化工艺研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2018.
- CHEN H. Study on calcium sulfate scaling tendency and softening process of saline wastewater [D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2018. (in Chinese)
- [33] ZHANG X N, WU W L, LI D M, et al. A new evaluation method of scale inhibitors for controlling CaCO_3 scale in reverse osmosis system based on pH measurement [J]. Advanced Materials Research, 2012, 356–360: 2146–2152.
- [34] CUI K X, LI C X, YAO B, et al. Synthesis and evaluation of an environment-friendly terpolymer CaCO_3 scale inhibitor for oilfield produced water with better salt and temperature resistance [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(11): 48460.
- [35] 王睿, 张岐, 丁洁, 等. 阻垢剂作用机理研究进展 [J]. 化学工业与工程, 2001, 18(2): 79–86, 92.
- WANG R, ZHANG Q, DING J, et al. Survey of researches on scale inhibition mechanism of scale inhibitor [J]. Chemical Industry and Engineering, 2001, 18(2): 79–86, 92. (in Chinese)
- [36] 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 H, YAN W, TANG C L. Technology and mechanism of water scale removal by electrochemical method [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2009, 43(5): 104–108. (in Chinese)
- [37] 郭正贵, 王海峰, 张国豪. 电化学水处理中碳酸钙结晶形态的研究 [J]. 广州化工, 2014, 42(23): 101–103.
- GUO Z G, WANG H F, ZHANG G H. The study of calcium carbonate crystal morphology of the electrochemical water treatment [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(23): 101–103. (in Chinese)

[38] AKYOL E, ÖNER M, BAROUDA E, et al. Systematic structural determinants of the effects of tetrakisphosphonates on gypsum crystallization[J]. *Crystal Growth & Design*, 2009, 9(12): 5145 – 5154.

[39] 毛海英. 循环冷却水系统中缓蚀阻垢剂的缓蚀阻垢机理的量子化学研究及其应用[D]. 上海: 华东师范大学, 2008.

MAO H Y. Quantum chemistry studies on the scale inhibition mechanism of water treatment chemicals used in the cooling water circulation system and its application [D]. Shanghai: East China Normal University, 2008. (in Chinese)

Effect of a scale inhibitor on the electrolytic descaling performance of circulating water

HU Kai¹ LU NingNing² CHENG Bin¹ TANG ShiBao¹ JIANG Yu¹
MEI Gang¹ XIAO Ning^{2*}

(1. CHN Energy Changyuan Wuhan Qingshan Thermal Power Co. , Ltd. , Wuhan 430080;
2. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The effect of a scale inhibitor (KURITA ST-8690) on the electrolytic descaling performance of simulated circulating water has been studied from the aspects of pH value, hardness removal rate, alkalinity removal rate, microstructure, element composition and crystal structure of the cathode scale. The results show that the addition of the scale inhibitor can reduce the pH value of the circulating water. The scale inhibitor can significantly reduce the hardness removal rate of circulating water by electrolysis. The hardness removal rate decreased from 33.6% without any scale inhibitor to 8.4% when the mass concentration of the scale inhibitor was 50 mg/L, and the actual cathode scale deposition decreased from 23.2 g/(m²·h) to 6.7 g/(m²·h). The scale inhibitor can also reduce the alkalinity removal rate of circulating water by electrolysis. The alkalinity removal rate decreased from 44.4% without any scale inhibitor to 4.2% when the mass concentration of the scale inhibitor was 50 mg/L. Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) showed that the addition of the scale inhibitor changed the ordered compact structure of the cathode scale into a disordered loose structure. The scale contains the elements of the scale inhibitor, which confirms that the scale inhibitor is involved in the scale formation process. X-ray diffraction (XRD) shows that the crystallinity of CaCO₃ with a calcite structure becomes worse, and the degree of crystallization decreases after adding the scale inhibitor to the circulating water.

Key words: circulating water; scale inhibitor; electrolysis; hardness removal rate; amount of deposited scale

(责任编辑: 于少云)