

电化学法硬水处理性能的实验研究

邹翼阳, 贾芸*, 邵旭, 赵巨东

内蒙古工业大学理学院, 内蒙古 呼和浩特

收稿日期: 2025年6月17日; 录用日期: 2025年7月9日; 发布日期: 2025年7月17日

摘要

在工业生产中, 换热器壁面结垢会导致能源和水资源利用效率下降, 设备寿命缩短。现有除垢技术存在效率低、能耗高和二次污染问题。本研究开发了一套电化学水处理装置, 利用低压电场控制硬水离子, 实现成垢离子的选择性结晶析出。该技术高效、操作简单、成本低且环保。本研究对处理速率、硬度去除效率以及单位能耗等关键指标展开系统考察, 剖析操作参数发生变化时, 其对电化学水处理工艺综合性能所产生的作用机制, 采用去离子水与CaCl₂、NaHCO₃配制的冷却水, 研究了电化学法处理冷却水时去除硬度的特性以及电流密度、极板间距及停留时间3种影响因素对装置去除硬度效果的影响情况。研究表明, 当运行条件(电流密度、极板间距及停留时间)一定时, 装置连续运行3 h, 硬度去除率基本保持稳定, 即其降低硬度的性能不会随时间的延长而发生明显变化; 当电流密度为30 A/m²、极板间距为4 cm, 装置能较好地降低冷却水的硬度, 且极板腐蚀程度较低。

关键词

硬水, 电化学, 水处理, CaCO₃

Experimental Study on the Performance of Hard Water Treatment by Electrochemical Method

Yiyang Zou, Yun Jia*, Xu Shao, Judong Zhao

College of Science, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot Inner Mongolia

Received: Jun. 17th, 2025; accepted: Jul. 9th, 2025; published: Jul. 17th, 2025

Abstract

In industrial production, scaling on the walls of heat exchangers can lead to reduced efficiency in

*通讯作者。

energy and water resource utilization, as well as shortened equipment lifespan. Existing descaling technologies suffer from low efficiency, high energy consumption, and secondary pollution issues. This study developed an electrochemical water treatment device that uses a low-voltage electric field to control hard water ions, achieving selective crystallization and precipitation of scale-forming ions. The technology is efficient, easy to operate, low-cost, and environmentally friendly. This research systematically examined key indicators such as treatment rate, hardness removal efficiency, and unit energy consumption, analyzing the mechanisms by which changes in operating parameters affect the overall performance of the electrochemical water treatment process. Deionized water mixed with cooling water prepared with CaCl_2 and NaHCO_3 was used to investigate the characteristics of hardness removal during electrochemical treatment of cooling water, as well as the effects of three influencing factors: current density, electrode spacing, and residence time. The study found that when operating conditions (current density, electrode spacing, and residence time) are constant, the hardness removal rate remains stable over continuous operation for 3 hours, meaning its ability to reduce hardness does not significantly change over time. When the current density is 30 A/m^2 , the electrode spacing is 4 cm, the device can effectively reduce the hardness of cooling water, with minimal electrode corrosion.

Keywords

Hard Water, Electrochemistry, Water Treatment, CaCO_3

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

循环冷却水系统是工业生产中不可或缺的重要组成部分,广泛应用于电力、化工、冶金、石油等行业[1]-[3]。然而,水垢问题一直是制约其高效运行的关键难题。水垢的形成不仅降低了热交换效率,增加了能耗,还可能导致设备腐蚀和堵塞,严重影响工业生产的安全性和经济性[4]。循环冷却水系统中的水垢成分主要以 CaCO_3 为主[5],由于碳酸钙的溶解度很小,很容易在水中达到过饱和状态而结晶,在换热设备的表面沉积形成水垢。据统计水垢给工业造成的损失高达工业生产总值的 0.3%,当 CaCO_3 的厚度达到 0.8 mm 时,会导致能耗增加 10% [6]-[8]。此外,随着热交换器表面上沉积物的增加,管道直径的微小变化将大大增加管道中的压降,这将导致显著的设备清洁和维护成本[9]。因此,抑制碳酸钙水垢的形成具有重要的研究价值和实际意义。

目前,阻垢方法可以分为化学方法和物理方法。化学阻垢法不仅成本高、易污染环境,而且可能导致水体含有一些对生物有害的物质[10]。近年来,电磁场、超声波、催化材料、加压和添加无害离子、电化学除垢等物理方法得到了广泛发展[11]-[14]。超声波除垢技术是利用超声空化作用达到除垢效果,磁场处理能够抑制 CaCO_3 颗粒的成核速率,高压静电场改变了污垢晶体形态同时明显减小壁面对污垢颗粒的附着力。然而,这些物理技术的共同缺陷是只能暂时去除附着在换热器壁面上的水垢或是抑制水垢的生长,不能除去水中的成垢离子,当外界条件改变时,成垢离子仍有可能结晶析出并形成水垢。20 世纪 70 年代,电化学阻垢技术开始发展起来[15],此项技术能将水中成垢离子以水垢沉积的方式从水体中析出,有效提取了溶液中的结垢离子从而减轻换热器表面上的水垢,避免因外界条件改变再次生成水垢,是典型的主动式除垢阻垢技术。同时,阳极产生大量强氧化性物质,起到杀菌灭藻、缓蚀防腐的作用,且该技术还可以去除水质中的需氧量,提高浓缩倍数,节水节能,避免了化学药剂法所带来的二次污染等问

题[16][17],是新型“环境友好”型技术。

非均匀电场因其独特的电场分布特性[18],能够更有效地干扰水垢晶体的成核和生长过程,具有显著的技术优势和应用潜力。本文以自制静态电化学水垢处理器为实验装置,以自制实验硬水为研究对象,通过改变电流密度和极板间距测量溶液 Ca^{2+} 浓度、电导率、pH 值等参数,旨在揭示电场强度等因素对阻垢效率的作用规律,为开发高效、环保的阻垢技术提供理论依据和技术支持。

2. 实验部分

2.1. 实验设备

自制电化学水处理装置如图 1 所示。本实验装置主要包括① 极板,② 电极夹,③ 直流稳压电源,④ 反应器部分。其中除垢反应器内部尺寸为:长 × 宽 × 高 = 200×150×120 mm,有效容积为 3 L,材质为塑料。极板面积为 100×100 mm。极板材质为阳极板为钛板,阴极为铜板。在实验硬水中加入电极,并向电极输入低压直流电。

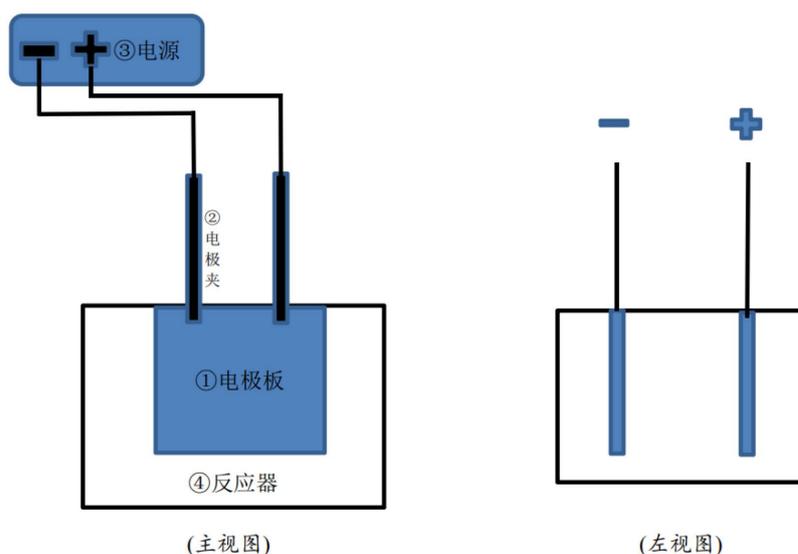


Figure 1. Diagram of electrochemical water treatment device
图 1. 电化学水处理装置图

2.2. 实验方案

由分析纯的无水 CaCl_2 和 NaHCO_3 按照摩尔比 1:2 的比例在去离子水中配制, Ca^{2+} 浓度为 0.015 mol/L, 实验用水的温度为 15℃。设定极板间距为 4 cm, 水处理量为 3000 mL, 通过控制直流稳压电源来改变极板间电流, 从而研究电流密度对电化学水处理性能的影响规律。实验过程中, 分别在不同时间段取样并测量其溶液中 Ca^{2+} 浓度、电导率以及 pH 值, 研究分析电流密度对电化学水处理性能的影响。调节电压使得电流密度输出稳定, 电流密度设置为 4 个水平(10、20、30、40 A/m^2)。在运行过程中, 每 0.5 h 取一次样, 测定 Ca^{2+} 浓度、电导率及 pH 值, 连续测量 3 h, 得到不同电流密度对硬度去除率的影响。

3. 结果与讨论

3.1. 电流密度对电化学水处理性能的影响

电流密度是指单位面积上的电流强度, 在电化学水处理性能研究中是一项重要的指标, 根据法拉第

定律, 电流密度代表着电解过程的强度, 决定电化学处理技术的有效性。调节电压使得电流密度稳定, 电流密度分别设置为 4 个水平(10、20、30、40 A/m²)。在运行过程中, 每 0.5 h 取一次样, 测定 Ca²⁺浓度、电导率, 连续 3 h 测得数据记录作图。

3.1.1. Ca²⁺浓度

不同电流密度下, 电极板面积一定, 其余影响因素相同的条件下, 通过控制直流稳压电源改变极板间电流的大小来研究电流密度对电化学法水处理性能的影响。电流密度为 10、20、30、40 A/m² 电化学法处理后水样 Ca²⁺浓度的数值变化如表 1 所示。

Table 1. Changes in calcium ion concentration at different current densities

表 1. 不同电流密度时钙离子浓度变化

时间(h)	Ca ²⁺ 浓度(mol/L)			
电流密度	10 A/m ²	20 A/m ²	30 A/m ²	40 A/m ²
0	0.0149	0.0154	0.0159	0.0156
0.5	0.0121	0.0109	0.00922	0.00967
1	0.0116	0.00764	0.00536	0.00572
1.5	0.00718	0.00591	0.00429	0.0043
2	0.00582	0.00526	0.00356	0.00378
2.5	0.00559	0.00473	0.00303	0.00329
3	0.00556	0.00469	0.00297	0.00325

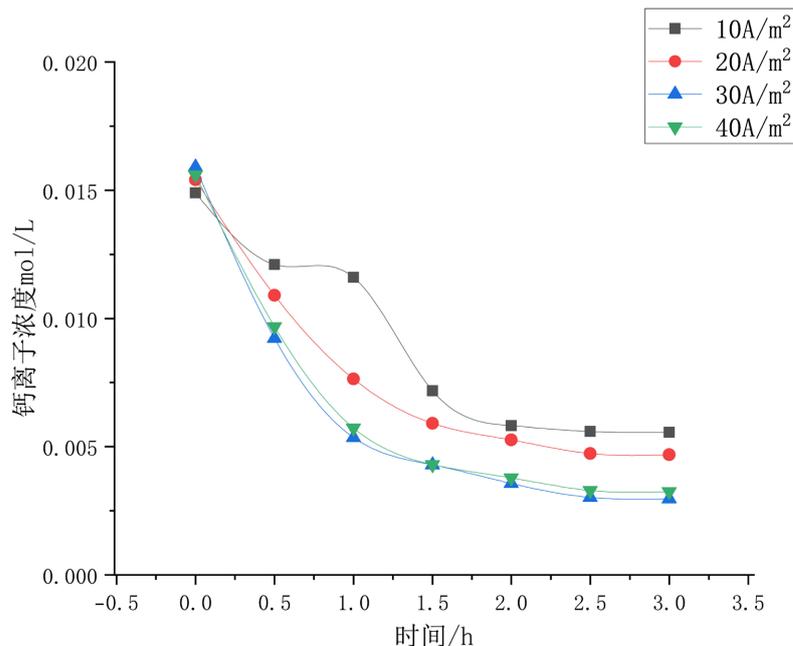


Figure 2. Curve of calcium ion concentration changes

图 2. 钙离子浓度变化曲线

对经电流密度为 10、20、30、40 A/m² 电化学法处理后水样 Ca²⁺浓度的数值变化进行拟合, 各组 Ca²⁺浓度随时间的变化曲线如图 2 所示。由图 2 发现, 各组 Ca²⁺浓度变化趋势基本相同。Ca²⁺浓度在前两个

小时均呈下降趋势。当实验时间为0~1.5 h时, Ca^{2+} 浓度下降速率很快, 水中成垢离子被快速去除; 当实验时间在1.5~2.5 h之间时, Ca^{2+} 浓度的下降速率减缓; 当实验时间超过2.5 h之后, Ca^{2+} 浓度趋于稳定。 Ca^{2+} 浓度的下降速率随电流密度的增大而增大。原因是随着电流密度的增大, 水中的氧化还原反应速率增大, 加快了溶液中成垢离子在阴极附近结垢析出, 增大了 Ca^{2+} 浓度的下降速率。

3.1.2. 电导率

电流密度为10、20、30、40 A/m^2 电化学法处理后水样电导率的数值变化如表2所示。

Table 2. Changes in conductivity at different current densities

表2. 不同电流密度时电导率变化值

时间(h)	电导率(ms/cm)			
电流密度	10 A/m^2	20 A/m^2	30 A/m^2	40 A/m^2
0	7.89	7.88	7.92	7.91
0.5	7.56	7.48	7.3	7.35
1	7.33	7.29	7.2	7.21
1.5	7.31	7.21	7.13	7.16
2	7.2	7.12	7.04	7.04
2.5	7.13	7.08	7.04	7.04
3	7.12	7.04	6.98	7.01

不同电流密度下, 各组电导率随时间的变化曲线如图3所示。

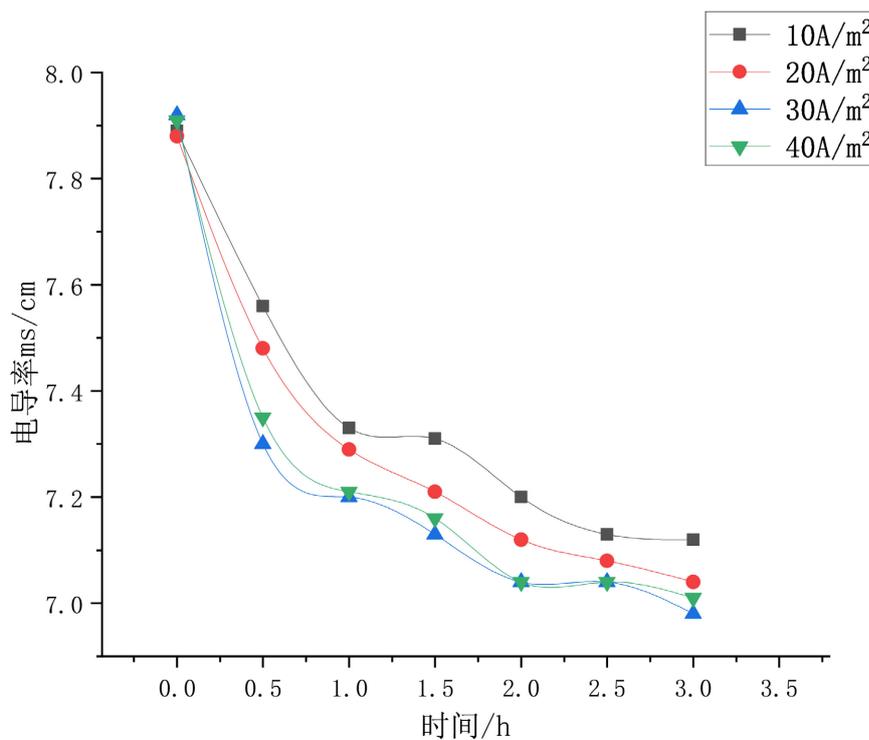


Figure 3. Curve of conductivity change

图3. 电导率变化曲线

由图 3 知, 各组电导率的变化趋势与 Ca^{2+} 浓度变化趋势相似, 由于人工硬水硬度较高, 实验初始阶段化学反应剧烈, 水溶液中离子数量迅速减少, 电导率呈现显著下降趋势。电导率降低说明处理后使溶液离子浓度较小, 脱除垢总量增加。

极板间距一定时, 钙离子浓度下降水平随电流密度的增大而增大, 但不是越大越好。电流密度为 30 A/m^2 时硬度降低最快, 这是因为随着电流密度的增大, 加速了电极反应, 使得阴极区的碱性增强, 加速了 Ca^{2+} 向阴极的迁移速率, 使得阴极溶液过饱和析出 CaCO_3 沉淀, 大大降低了溶液的硬度。电流密度增大到 40 A/m^2 时硬度减小的上升趋势明显变缓。此外, 电流密度增大时, 观察到阳极有腐蚀的现象, 影响阳极使用寿命, 并且电流密度增大后也增加了能耗。因此, 实际应用时选择电流密度为 30 A/m^2 是最佳的。

3.2. 极板间距对电化学水处理性能的影响

电流密度设置为 30 A/m^2 , 极板间距分别为 4、6、8 cm 和 10 cm 四个水平。

3.2.1. Ca^{2+} 浓度

极板间距设置为 4、6、8 cm 和 10 cm 电化学法处理后水样 Ca^{2+} 浓度的数值变化如表 3 所示。

Table 3. Changes in calcium ion concentration with variations in plate spacing

表 3. 钙离子浓度随极板间距变化值

时间(h)	Ca^{2+} 浓度(mol/L)			
	4 cm	6 cm	8 cm	10 cm
0	0.0159	0.0151	0.0155	0.0148
0.5	0.00922	0.00951	0.01085	0.0114
1	0.00536	0.00618	0.00792	0.009
1.5	0.00429	0.00445	0.00618	0.00738
2	0.00356	0.00378	0.00544	0.00657
2.5	0.00303	0.00337	0.00489	0.00604
3	0.00297	0.00333	0.00485	0.00601

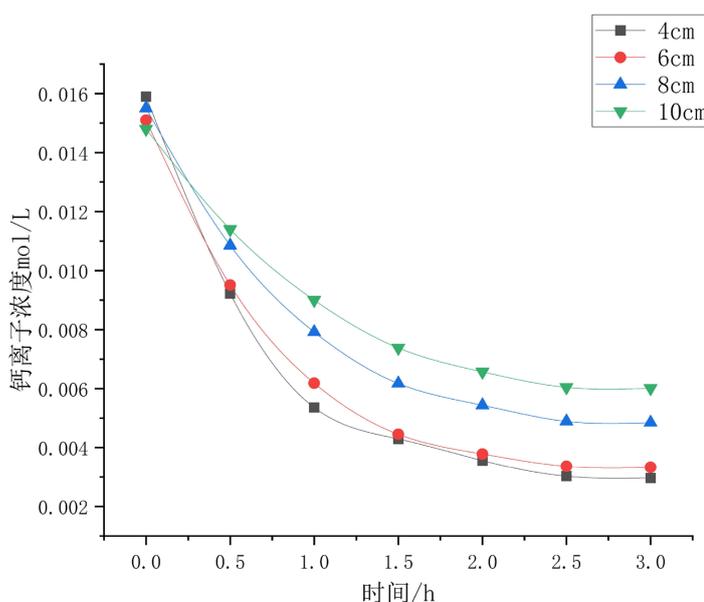


Figure 4. Curve showing the variation of calcium ion concentration with the distance between electrodes

图 4. 钙离子浓度随极板间距变化曲线

不同极板间距下, 各组 Ca^{2+} 浓度随时间的变化曲线如图 4 所示。

由图 4 可知, 各组 Ca^{2+} 浓度变化趋势基本相同。 Ca^{2+} 浓度在前两个小时均呈下降趋势。 Ca^{2+} 浓度的下降速率随极板间距的增大而减小。分析其原因如下: 随着极板间距的增大, 水中的氧化还原反应速率减小, 减慢了溶液中成垢离子在阴极附近结垢析出, 减小了 Ca^{2+} 浓度的下降速率。

3.2.2. 电导率

极板间距设置为 4、6、8 cm 和 10 cm 电化学法处理后水样电导率的数值变化如表 4 所示。

Table 4. Variation in conductivity with plate spacing

表 4. 电导率随极板间距变化值

时间(h)	电导率(ms/cm)			
极板间距	4 cm	6 cm	8 cm	10 cm
0	7.92	7.91	7.89	7.92
0.5	7.3	7.34	7.51	7.63
1	7.2	7.23	7.45	7.58
1.5	7.13	7.16	7.4	7.54
2	7.04	7.11	7.36	7.51
2.5	7.04	7.06	7.32	7.49
3	6.98	7.04	7.31	7.49

不同极板间距下, 各组电导率随时间的变化曲线如图 5 所示。

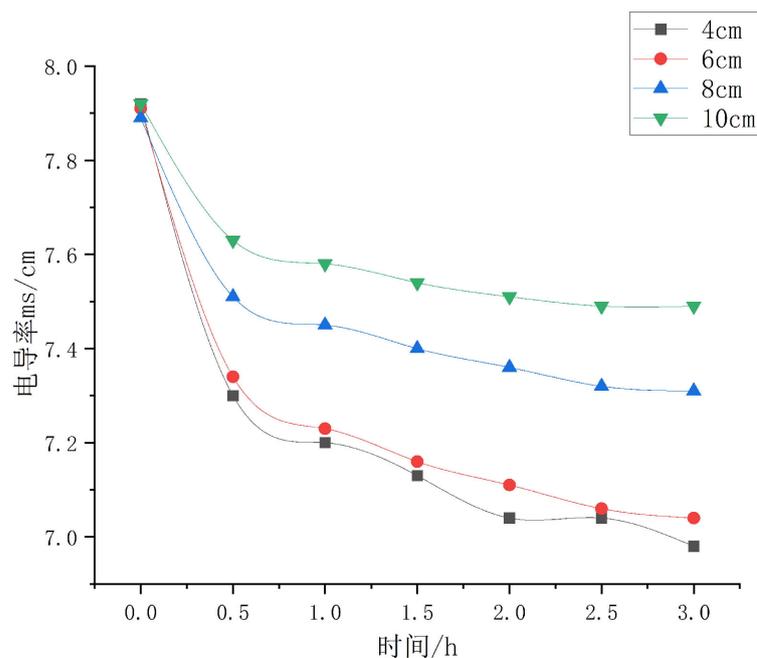


Figure 5. Curve of conductivity variation with plate spacing

图 5. 电导率随极板间距变化曲线

极板间距减小时, 测得的电导值减小, 溶液中离子数减小, 促进水垢成分(CaCO_3)的沉淀, 提升除垢

速率。

4. 结论

硬水中成垢离子的去除速率随电流密度的增大而增大, 当电流密度为 30 A/m^2 时, 溶液中溶解性总固体的去除速率最快, 硬水溶液中电导率随电流密度的增大而减小。综合考虑电流密度对电化学法水处理性能的影响结果, 得出最佳电流密度为 30 A/m^2 。溶液中成垢离子的去除速率随极板间距的增大而增大, 当极板间距为 4 cm 时, 溶液中溶解性总固体的去除速率最快。综上所述, 电化学反应技术可有效去除冷却水中的成垢离子, 降低水质硬度, 达到避免水垢在换热器壁面上结晶析出的目的。

基金项目

内蒙古自治区直属高校基本科研业务费 JY20230084。

内蒙古工业大学校级教改项目 2024249。

内蒙古工业大学示范实验项目 SFSY2024007。

参考文献

- [1] Wang, X., Zhao, J., Liu, Z., Zhao, E., Yang, X. and Shao, X. (2018) Effect on the Calcium Carbonate Scale in Circulating Cooling Water: Constant Magnetic and Pulsed Magnetic Fields. *Desalination and Water Treatment*, **124**, 125-133. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22724>
- [2] Lin, L., Jiang, W., Xu, X. and Xu, P. (2020) A Critical Review of the Application of Electromagnetic Fields for Scaling Control in Water Systems: Mechanisms, Characterization, and Operation. *npj Clean Water*, **3**, Article No. 25. <https://doi.org/10.1038/s41545-020-0071-9>
- [3] Hasson, D., Lumelsky, V., Greenberg, G., Pinhas, Y. and Semiat, R. (2008) Development of the Electrochemical Scale Removal Technique for Desalination Applications. *Desalination*, **230**, 329-342. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.01.004>
- [4] Hasson, D., Sidorenko, G. and Semiat, R. (2010) Calcium Carbonate Hardness Removal by a Novel Electrochemical Seeds System. *Desalination*, **263**, 285-289. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.036>
- [5] Zaslavski, I., Shemer, H., Hasson, D. and Semiat, R. (2013) Electrochemical CaCO_3 Scale Removal with a Bipolar Membrane System. *Journal of Membrane Science*, **445**, 88-95. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.05.042>
- [6] Zhang, X.M. and Wang, J.G. (2012) Emf Impact on CaCO_3 Solution Conductivity and pH Value with Different Scale Inhibition Effects. *Control and Instruments in Chemical Industry*, **39**, 587-590.
- [7] Wang, J. and Liang, Y. (2017) Anti-Fouling Effect of Axial Alternating Electromagnetic Field on Calcium Carbonate Fouling in U-Shaped Circulating Cooling Water Heat Exchange Tube. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **115**, 774-781. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.07.097>
- [8] Gao, Y., Zhao, J., Zhao, E., Liu, X., Jia, Y., Ying, C., et al. (2020) Effect of Electric Field and Mg^{2+} Doping on Calcium Carbonate Scaling Shown in Experiments and First Principle Calculations. *Water Supply*, **20**, 3251-3265. <https://doi.org/10.2166/ws.2020.215>
- [9] Kim, W. and Cho, Y.I. (2011) Benefit of Filtration in Physical Water Treatment for the Mitigation of Mineral Fouling in Heat Exchangers. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, **38**, 1008-1013. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2011.05.008>
- [10] Alabi, A., Chiesa, M., Garlisi, C. and Palmisano, G. (2015) Advances in Anti-Scale Magnetic Water Treatment. *Environmental Science: Water Research & Technology*, **1**, 408-425. <https://doi.org/10.1039/c5ew00052a>
- [11] Liu, B., Sun, H., Liu, N., Li, C., Zhang, M. and Jia, W. (2018) Experimental Study on the Influence of Sweep Frequency Electromagnetic Anti-Fouling Technology on Industrial Circulating Water. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, **68**, 1-6. <https://doi.org/10.2166/aqua.2018.004>
- [12] Korchef, A. (2019) Effect of Iron Ions on the Crystal Growth Kinetics and Microstructure of Calcium Carbonate. *Crystal Growth & Design*, **19**, 6893-6902. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00503>
- [13] Cuesta Mayorga, I., Astilleros, J. and Fernández-Díaz, L. (2019) Precipitation of CaCO_3 Polymorphs from Aqueous Solutions: The Role of Ph and Sulphate Groups. *Minerals*, **9**, Article 178. <https://doi.org/10.3390/min9030178>
- [14] Guo, Y., Xu, Z., Guo, S., Chen, S., Xu, H., Xu, X., et al. (2021) Selection of Anode Materials and Optimization of

- Operating Parameters for Electrochemical Water Descaling. *Separation and Purification Technology*, **261**, Article 118304. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118304>
- [15] 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, 47(7): 47-51.
- [16] Lei, J., Xu, Z., Yuan, X., Xu, H., Qiao, D., Liao, Z., *et al.* (2020) Linear Attenuation Current Input Mode: A Novel Power Supply Mode for Electrochemical Oxidation Process. *Journal of Water Process Engineering*, **36**, Article 101305. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101305>
- [17] 李佳宾, 李福勤, 唐佳伟, 等. 电化学法处理钢厂循环冷却水的中试研究[J]. 工业用水与废水, 2021, 52(2): 55-59.
- [18] 王道睿, 王军锋, 王东保, 等. 非均匀交变电场下液滴破碎与分散行为实验研究[J]. 工程热物理学报, 2024, 45(7): 1994-2000.