



水流-气泡驱动下电化学反应器的水软化机制和性能

李松洁¹, 毛伟^{1,2}, 康文达¹, 许纪元¹, 于洪涛^{1,✉}

1. 大连理工大学环境学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024; 2. 陶氏化学(张家港)有限公司, 苏州 215635

摘要 电化学软化是一种有效的循环冷却水处理技术, 由于水垢的成核和生长依赖于阴极表面, 因此硬度去除效率受到阴极面积的限制。本研究展示了一种具有实用性的反应器, 通过水流和气泡运动促进 OH⁻扩散, 实现垢晶在液相均相成核, 不再依赖阴极表面。结果表明, 通过 pH 的监控, 阴极室内 pH 在 10 min 内快速达到了 9.0, 并在 100 min 时稳定在 10.5, 表明 OH⁻扩散到液相并积累。阴极室相对于阳极室明显浑浊, 证明了均相成核。XRD 结果及 SEM 电镜图证实均相成核产生沉淀为方解石碳酸钙。该反应器处理能力为 100 L·h⁻¹, 水软化效率达到了 199.5 g·(h·m²)⁻¹, 出水硬度满足循环冷却水系统补充水指标。该反应器设计具备实际应用价值, 可用于工业冷却水系统的软化处理。

关键词 电化学; 循环冷却水; 软化; 均相成核; 反应器

冷却水被广泛用于热电工业、冶金工业、石油化工等行业, 是不可缺少的传热介质, 占总工业用水量的 90% 以上^[1], 其循环利用是重要的节水途径。然而, 在换热器或管道表面, CaCO₃ 以及其他具有高热稳定性的物质的沉淀会导致换热效率下降、管道堵塞、垢下腐蚀^[2]。为了解决上述问题, 研究者们展开了大量的研究。常见的水软化方法包括阻垢剂和离子交换法等。然而, 阻垢剂法只能延缓结垢趋势, 并不能从根源清除水中的 Ca²⁺, 并且随着不断的累积, 水中的硬度会越来越高。离子交换树脂则存在着污染和产生浓水的问题。

电化学水软化作为一种清洁生产的技术, 无需投加任何化学试剂, 且不会产生有害的产品, 相较于上述方法在操作便捷性和投入成本方面具有明显优势^[1]。电化学软化技术可以在阴极上发生水分解反应原位产生 OH⁻^[3], 产生的 OH⁻与冷却循环水中的 HCO₃⁻、Ca²⁺和 Mg²⁺进一步反应, 从而可在根源上清除水中的硬度离子^[4]。由于 OH⁻在阴极表面形成, 随着离子迁移 CaCO₃ 晶体在阴极表面成核生长, 使电化学软化效率受到阴极有效面积减小的限制。目前, 大多数研究均集中在增加阴极有效面积上。LI 等^[5]使用了多层丝网叠加的方式增加阴极表面积, 在 2 层丝网叠加时的水软化效率为 36.75 g·(h·m²)⁻¹, 7 层时则增加到了 46.08 g·(h·m²)⁻¹。RINAT 等^[6]则是将常规碳基底变为多孔碳阴极, 而 SANJUÁN 等^[7]使用三维不锈钢棉阴极, 以此增加阴极的有效反应面积。然而, 由于阴极表面的 CaCO₃ 晶体不断累积成层, 垢层会阻碍电化学反应的进行。因此, 需要通过机械刮除^[8]、超声波清洗^[9]等方式脱垢, 而此过程会打断水软化反应, 增加额外的成本。JIN 等^[10]探讨了一种新型钛电极, 用于极性反转诱导阴极结垢脱落。BA 等^[11]设计了一种集成电解-微滤-离子交换的闭环系统, 使 CaCO₃ 生成在碱性流出物中, 并通过结晶器中的微过滤器拦截, 有效避免阴极结垢。而 KANG 等^[12]提出的夹层电极结构为避免垢层沉积在电极表面提供了新的思路, 通过对 OH⁻离子扩散时间、空间的调控, 强化均相成核过程, 促进了垢颗粒在溶液中的沉积, 因此, 可有效地抑制垢在电极上沉积的发生。

同样, 在本研究之前的工作中, 基于均相成核原理, 设计了一款圆锥形反应器, 利用水流和气泡的运动

收稿日期: 2024-11-20 录用日期: 2025-02-10

基金项目: 国家自然科学基金区域创新发展联合基金重点项目(U22A20241)

第一作者: 李松洁(2005—), 女, 本科在读, 研究方向为电化学水软化技术, 329989734@qq.com ✉通信作者: 于洪涛(1977—), 男, 教授, 博士, 研究方向为电化学水处理技术, yuhongtao@dlut.edu.cn

以促进 OH⁻ 扩散, 使整个阴极室快速变成碱性区域, 满足 CaCO₃ 析出的条件, 从而减少了垢在阴极表面积^[13]。然而, 圆锥形反应器的反应室体积有限, 处理能力难以满足实际应用需求。为此, 基于上述研究工作, 本研究进一步开发出一款处理能力为 100 L·h⁻¹ 的电化学水软化设备, 对其水软化性能进行了测试, 并且通过监控阴极室 pH 和浊度的变化以及溶液中垢颗粒回收后的微观表征, 阐述了本设备水软化机理。本研究以期作为电化学水软化技术在工程方面的推广与应用提供新思路。

1 材料与方法

1.1 实验材料

反应器和石墨棒电极分别由常州启阔橡塑科技有限公司和天津众诺科技有限公司制作。电化学实验中使用的模拟循环冷却水由分析纯的 CaCl₂、NaCl、NaHCO₃ 和自来水配制, 每升模拟循环冷却水中包含 0.333 g CaCl₂, 0.300 g NaCl 和 0.504 g NaHCO₃。制得的模拟循环冷却水的总硬度为 367 mg·L⁻¹ (根据大连市某厂实际循环冷却水配制), 总碱度为 300 mg·L⁻¹, 所得溶液的 pH 为 8.2, 电导率为 2 500 μS·cm⁻¹。

1.2 实验设置

模拟的循环冷却水经蠕动泵 (Z II/603K, 重庆杰恒蠕动泵有限公司) 打入到反应器中, 控制流量为 100 L·h⁻¹, 电化学反应过程中电流由稳压直流电源 (IDEN RD6018, 杭州睿登科技有限公司) 提供, 施加的总电流为 10.5 A, 阴极室和阳极室内放置 pH 计 (雷磁 PHS-3E, 上海仪电科学仪器股份有限公司) 监控反应过程中的 pH, 出水通过聚醚砜 (polyethersulfone) 滤膜过滤后测试其硬度。反应器底部设有球阀用于收集泥渣, 泥渣经烘干后用扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM, S-480, 日本 Hitachi) 观测微观结构。

1.3 分析方法

采用 X 射线光电子能谱仪、高功率 X 射线衍射仪以及扫描电子显微镜表征分析沉淀物。通过反应器内 pH、溶液浊度的变化及气泡水流促进 OH⁻ 扩散机制分析反应器水软化机理。溶液硬度采用 EDTA 滴定法^[14] 测量。反应器的软化率通过式 (1) 计算。

$$W_{\text{CaCO}_3} = \frac{(c_{\text{in}} - c_{\text{out}}) \times Q}{A_{\text{cathode}}} \quad (1)$$

式中: W_{CaCO_3} 代表极板在单位时间内去除水中的总硬度量, g·(h·m²)⁻¹; c_{in} 、 c_{out} 为进水、出水的总硬度, mg·L⁻¹; Q 为处理流量, m³·h⁻¹; A_{cathode} 为阴极面积, m²。

2 结果与讨论

2.1 水软化反应器的构建

反应器的体积直接决定其处理能力, 为了面向应用, 本研究设计出如图 1 所示的水软化反应器, 具体尺寸为: 长 575 mm、宽 520 mm、高 770 mm。该反应器主要由电化学反应区, 垢颗粒沉淀区以及排渣区组成。在电化学反应区, 本研究对电极的材质及布局做出了改进。由于运行时间的延长, 反应器阴极表面不可避免地产生固体物积累。相比难以将固体物清理干净且会损伤柔性电极的机械清垢, 倒极清垢以其易自动化控制的特点成为一种有效的清垢方式。而铜网做正极时, 会产生氧化反应向水中注入铜离子, 造成二次污染。考虑到石墨电极经济效益较高, 且可同时作为反应器阴阳极, 方便倒极清垢, 因此, 本研究中的反应器使用石墨棒状电极代替为反应器的铜网阴极和钎钛网阳极。

研究设计的反应器基于阴极产生气泡扩散 OH⁻ 的机理, 因此, 以阴极的水力负荷为体量设计核心指标, 阴极的水力负荷根据式 (2) 进行计算。

$$q_{\text{cathode}} = \frac{Q}{A_{\text{cathode}}} \quad (2)$$

式中: q_{cathode} 为阴极的水力负荷, L·(h·m²)⁻¹; Q 为反应器的水流量, L·h⁻¹; A_{cathode} 为阴极面积, m²。

在本研究之前工作中的圆锥形反应器的阴极水力负荷为 795.8 L·(h·m²)⁻¹。图 2 中单组电极室中的阴极的等效宽度为 75 mm, 反应器选用 500 mm 的有效电极长度, 则单组电极室中能提供的等效阴极面积为 0.037 5 m²。在保证反应器阴极水力负荷不变且处理水的流量达到 100 L·h⁻¹ 的情况下, 计算反应器需要的等效阴极

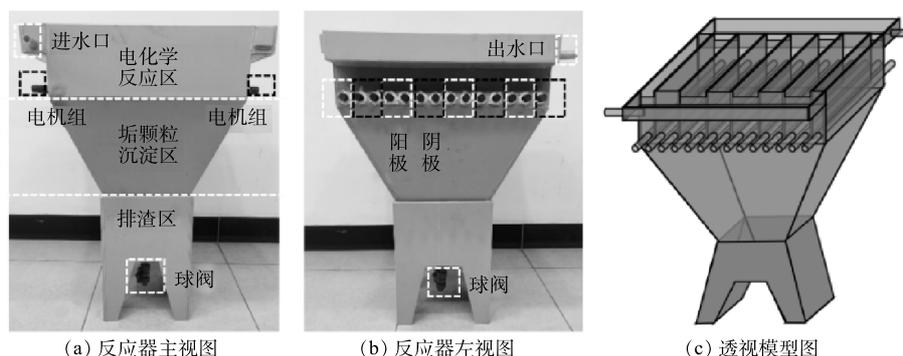


图1 反应器主视图、左视图及透视模型图

Fig. 1 Main, left views and perspective model diagram of the reactor

面积为 0.1257 m^2 ，则反应器共需电极数量为 14 根。

因此，设计电化学反应区包含 3.5 组电极，每组电极由 2 个棒状石墨阳极和 2 个棒状石墨阴极组成，其单组电极槽的示意图与尺寸设计如图 2 所示。同时，阴极室与阳极室间通过 5 mm 的塑料挡板隔离开，阻止阳极室内的 H^+ 溶液进入阴极室与 OH^- 中和，保证阴极室区域的碱性。

在反应器高度方面，本研究分别对电极上侧区域和下侧区域进行了设计。在电极上侧区域，即电化学反应区，其高度应设计在 100~500 mm 内，不能设计过高，否则将限制气泡促进 OH^- 扩散能力。同时也不能设计过低，否则将无法为硬度离子的均相成核提供足够的空间。综合考量，选定其高度为 140 mm。

而电极下侧区域，即垢颗粒沉淀区则设计为“梯形”。为使垢晶在液相中均相成核生长到可依靠重力与溶液分离的尺寸，向下聚拢，便于排渣，应选定较大的高度（本工作选定为 600 mm）。同时兼顾均质的效果，抵御进水硬度变化的冲击。最后，垢颗粒从排渣区排出。反应器的工作体积达到了 73 L，处理能力达到 $100 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

反应器进出水导流采用高矮墙的水路设计，如图 3 所示。进水由反应器阴极室上侧的矮墙进入，在阴极室内向下流动，流经阴极反应后产生的垢颗粒向下聚拢进入垢颗粒沉淀区，剩下的垢-液分离液向上折流入阳极室反应，最后从阳极室上侧的矮墙流出反应器。

此外，反应器侧壁留有棒状电极的插入开孔，可在探出反应器的电极末端进行接电。由于室内电极对称分布，当阴极长时间运行后，会有一些垢颗粒不可避免地沉积在电极表面，此时通过电极的接电方式对调就可以使原来的阴极变为阳极，然后电化学反应产生 H^+ 溶解电极表面覆盖的垢层，并且产生的气泡运动可以推动垢层远离电极，使电极恢复到原始状态，从而为本反应器的长时间稳定运行提供了保障。

2.2 水软化性能分析

本研究选用与前文研究相同的电流密度 $80 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ ，单组阴极室的等效阴极面积为 0.0375 m^2 ，因此单组电极室所需电流为 3 A，则反应器所需总电流为 10.5 A。

反应器的水软化性能在流量为 $100 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ，总电流为 10.5 A 的条件下进行分析。如图 4 所示，

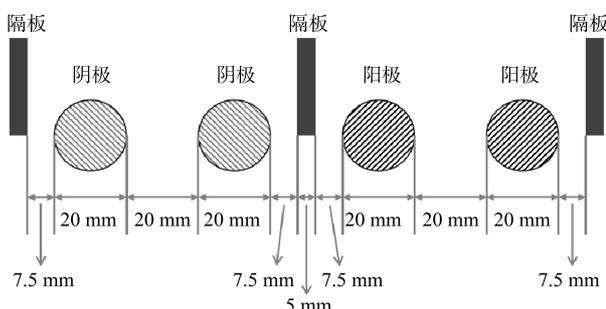
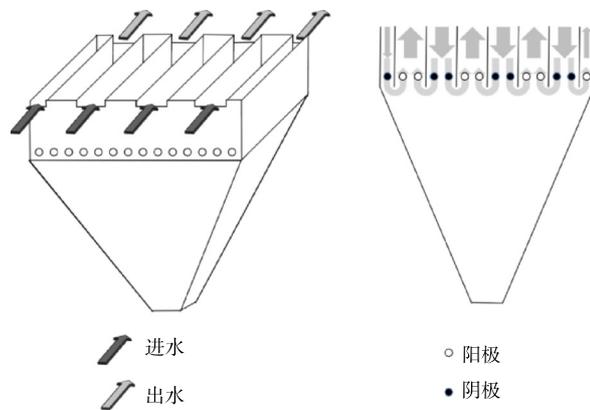


图2 单组电极室的尺寸

Fig. 2 Size of each electrode module



(a) 反应器进出水示意图 (b) 反应器内部水路示意图

图3 反应器水路示意图

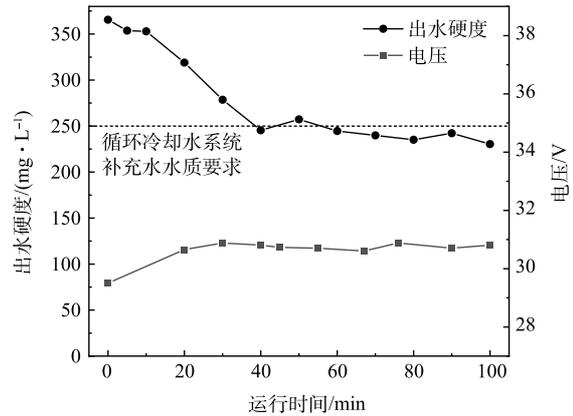
Fig. 3 Scheme of water flow route in the reactor

在电化学反应初期,出水的硬度值逐渐降低,并在一小时后趋于稳定,此时,出水的硬度值低于 $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,满足循环冷却水系统补充水的水质指标^[15]。而反应电压在前期略有提升,在 20 min 后趋于平稳,说明反应器在后 80 min 内的反应处于稳定状态。当出水稳定后,硬度的去除量约为 $135.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,反应器的水软化效率达到了 $199.5 \text{ g}\cdot(\text{h}\cdot\text{m}^2)^{-1}$ 。根据表 1 可知,刘等^[13]设计的反应器的水软化效率高达 $349 \text{ g}\cdot(\text{h}\cdot\text{m}^2)^{-1}$,但其反应过程中需要使用离子交换膜隔开阴极阳反应区,而这种含有膜结构的双池反应器在实际应用中难以推广。根据目前文献中报道的数值,本研究的水软化效率已经超过了绝大部分工作 ($29.9\sim 167 \text{ g}\cdot(\text{h}\cdot\text{m}^2)^{-1}$),并且反应体积也远远高于目前文献中所报道的数值(表 1)。由此可见,本工作设计的水软化反应器具有面向实际应用的前景。

2.3 沉淀物表征

对收集的反应器底部沉淀物进行 X 射线光电子能谱仪分析,结果如图 5 所示,以及高功率 X 射线衍射仪分析,结果如图 6 所示。经谱图结果分析,收集的反应器底部沉淀物主要成分为碳酸钙。

通过扫描电子显微镜观察反应器底收集的沉淀物,结果如图 7 所示。图中观察到沉淀物为形貌规整的立方体,是方解石碳酸钙^[23]。如图 6 所示,收集的反应器底部沉淀物的衍射峰位置与 PDF 卡片中位置一一对应,初步判断未产生晶格畸变。通过计算得到收集的反应器底部沉淀物的 104 晶面衍射峰的半高宽为 0.16649° ,符合标准方解石碳酸钙 104 晶面衍射峰半高宽 $0.15\sim 0.3^\circ$ 的范围。因此未造成晶格畸变,说明这些碳酸钙沉淀来自于均相成核。



注:实验条件:流量为 $100 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$,总电流为 10.5 A 。

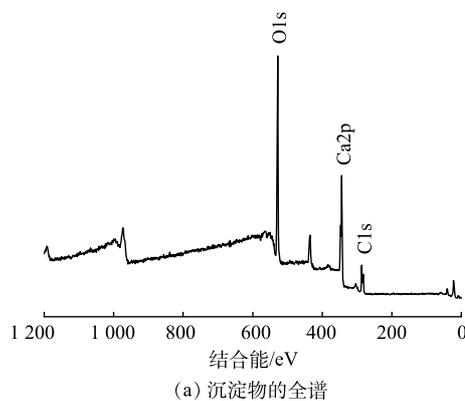
图 4 反应器的出水硬度和电压随时间变化曲线

Fig. 4 Changes in effluent hardness and voltage changes with times in the reactor

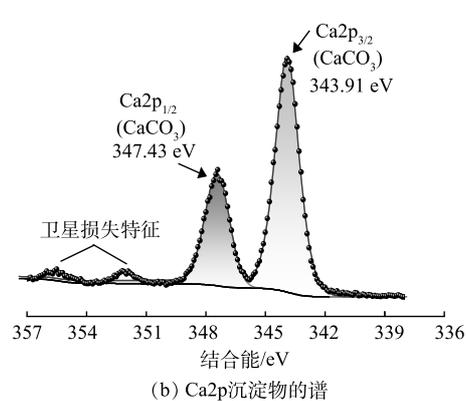
表 1 本工作与已报道文献中水软化性能参数对比

Table 1 Comparison of the parameters of water softening performance between the this work and the reported literatures

电流密度/ ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$)	软化效率/ ($\text{g}\cdot(\text{h}\cdot\text{m}^2)^{-1}$)	工作容积/ L	流量/ ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$)	膜	来源
30.6	42.32	3.2	300	无	[4]
30	46.08	3.2	300	有	[5]
100	349	0.25	1.2	有	[16]
100	71.1	1.4	88	无	[17]
100	40.47	0.1	10	无	[18]
100	73.4	0.1	10	无	[19]
100	74.3	0.8	100	有	[20]
82	167	0.9	6	有	[21]
100	29.9	0.1	10	有	[22]
80	199.5	73	100	无	本研究



(a) 沉淀物的全谱



(b) Ca2p沉淀物的谱

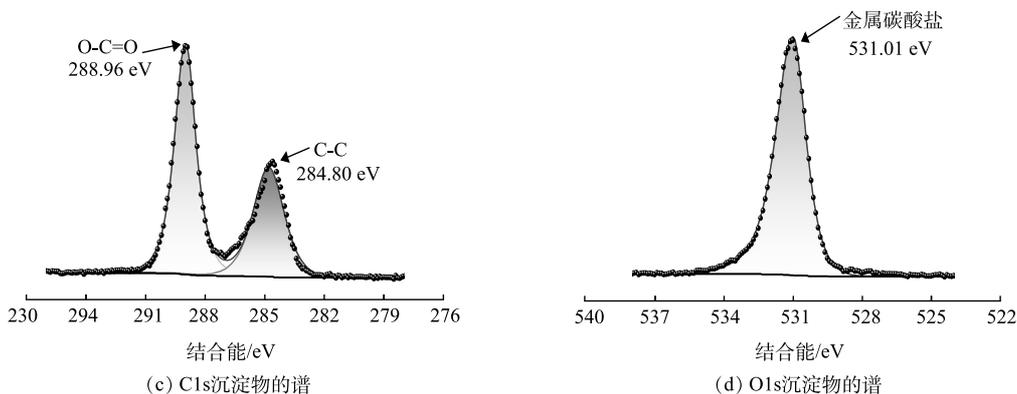


图5 反应器中沉淀物的 XPS 光谱图

Fig. 5 XPS spectra of the sediment in the reactor

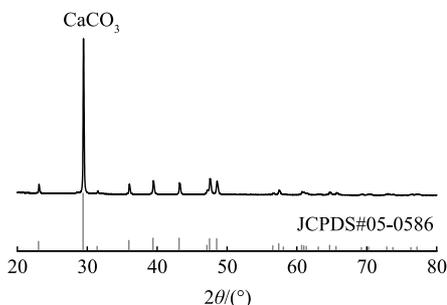


图6 反应器中沉淀物的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD pattern of the sediment in the reactor

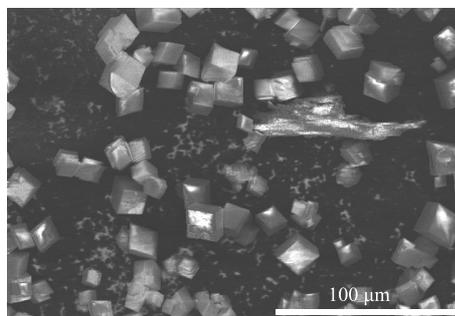


图7 反应器中沉淀物的 SEM 电镜图

Fig. 7 SEM image of the sediment in the reactor

为了检测均相成核和非均相成核的比例，实验测定了在流量为 $100 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ，总电流为 10.5 A 的条件下连续反应 120 min 后，反应器截流的硬度离子的分布。反应器处理水体的总钙硬度为 $1\,609.4 \text{ mg}$ 。反应器截流的硬度离子主要有 3 种分布形式：依附于阴极表面、附着在反应器壁上和反应器底的沉淀。其中，反应器底的沉淀，在前文中论述过，被认为是完全来自于均相成核结晶。来自均相成核的钙硬度为 $1\,324.5 \text{ mg}$ 占总钙硬度的 82.3% ，附着在反应器上的钙硬度为 172.2 mg 占总钙硬度的 10.7% ，依附于阴极表面的该硬度为 112.7 mg 占总钙硬度的 7.0% 。结果表明，在此电化学系统中，大部分钙硬度是通过均相成核产生的。

2.4 机理分析

本研究中的电化学反应器具有突出的水软化效率和性能，与其阴极室碱性区域的生成速率和扩散有着直接的关系。如表 2 所示，未通电时，进水的 pH 为 8.19 ，随着反应的进行，阴极室内的 pH 不断升高，阳极室内的 pH 不断降低。 40 min 后，阴极室 CC1、CC2、CC3 和 CC4 的 pH 均超过 9.6 ，并且所有阴极室的 pH 在 100 min 时稳定在 10.5 左右。阴极室溶液 pH 的快速提升至稳定状态，可促进溶液的 CaCO_3 的均相成核与生长。

此外，阳极室 AC2、AC3 和 AC4 的 pH 在实验后期维持在中性附近。可见，阴极室的溶液流经阳极室后被棒状阳极产生的 H^+ 中和，使其出水稳定在弱酸性。在弱酸性水溶液中，碳酸钙晶体难以析出，因此，出水可直接作为循环冷却水系统补充

表2 阴/阳极室内溶液的 pH 随反应时间的变化

Table 2 pH change in cathode/anode chamber at various reaction time

运行时间/ min	pH							
	AC1	CC1	AC2	CC2	AC3	CC3	AC4	CC4
0	8.19	8.19	8.19	8.19	8.19	8.19	8.19	8.19
10	7.34	9.00	7.77	8.85	7.82	8.89	7.68	9.05
20	7.08	9.58	7.35	9.17	7.32	9.35	7.27	9.45
40	4.81	10.40	7.47	9.62	7.45	10.07	7.54	10.21
60	3.68	10.98	6.10	9.84	6.80	10.24	6.31	10.65
80	3.39	11.10	6.06	10.35	6.44	10.27	6.48	10.37
100	2.82	10.87	5.72	10.55	6.75	10.35	6.86	10.54

注：AC和CC分别为阳极室和阴极室。

水使用。

而浊度的变化是验证碱性区域生成速率和扩散的另一有效手段。如图8所示,在0 min时阴极室和阳极室能清楚地看到电极棒,均为澄清状态。在反应开始10 min后,阴极室开始出现浑浊现象,这是因为经过一段时间的反应后,阴极产生的 OH^- 随着气泡运动分散在溶液中,与溶液中的硬度离子反应生成碳酸钙,完成均相成核过程。当反应进行到40 min和80 min时,阴极室浑浊、阳极室澄清的现象依旧保持不变,说明反应器处于稳定运行状态。

综上所述,本研究中反应器的作用机理如图9所示。当溶液进入到反应器的阴极室后,沿着阴极室向下运动,流经棒状阴极和挡板后折流进入到阳极室,之后流经棒状阳极从阳极室上侧出水口流出反应器。为了避免阴极室产生的碱性区域被阳极产生的酸性溶液破坏,在阴极室和阳极室之间设置了挡板结构(图9(a))。挡板使阴极产生的 OH^- 留在阴极室,而在发生电化学反应时,阴极产生的氢气做上升运动带动水流运动,对 OH^- 产生对流作用,使其随水流扩散。同时,气泡的存在将溶液分割成许多小区域,使水体内部压力分布不均,促使 OH^- 从压力高处向压力低处扩散。在气泡和水流两者的共同作用下,使阴极室充满碱性区域(图9(b))。而水流的运动会带动其余的 OH^- 流向垢颗粒沉淀区,因此,阴极室和垢颗粒沉淀区均为碱性区域,可为水软化提供必要的条件。在气泡和水流的双重作用下,碱性区域占据了反应器的大部分空间,对于提高水软化效率至关重要。在碱性区域, OH^- 离子和溶液中的 $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$ 进一步反应生成碳酸钙晶体析出。碳酸钙在重力的作用下自然沉降,因此,流到阳极室的溶液是垢-液分离后的碱性溶液,在经过棒状阳极后,被阳极产生的 H^+ 进一步中和,从而保证了出水pH稳定在弱酸性,满足循环冷却水系统补充水的水质指标。

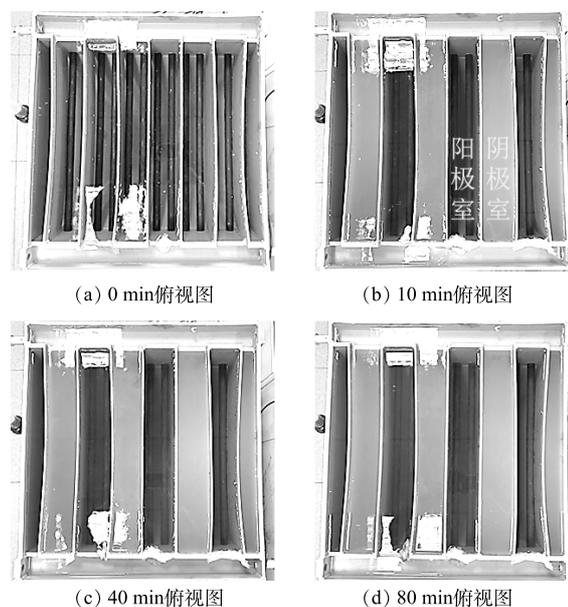
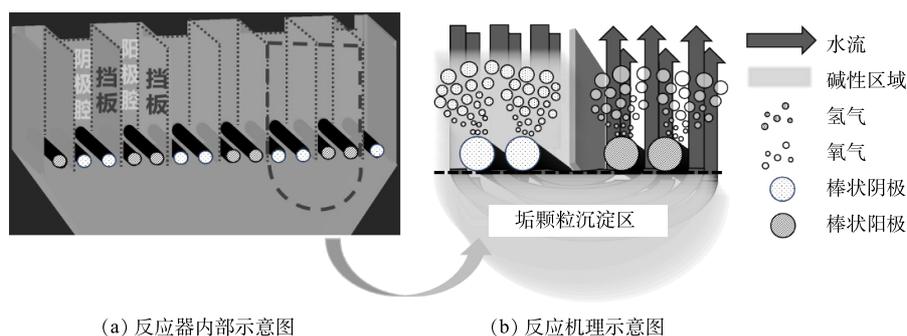


图8 反应过程中反应器的俯视图

Fig. 8 Top views of the reactor during the reaction process



(a) 反应器内部示意图 (b) 反应机理示意图

图9 反应器内部示意图及反应机理示意图

Fig. 9 Schematic diagram of the reactor interior and reaction mechanism

3 结论

1) 本研究开发的电化学软化反应器,其工作容积为73 L,处理能力达到 $100 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$,超过大多其他研究结果。反应器能够将循环冷却水的出水硬度降至 $250.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,满足循环冷却水系统补充水的水质要求。出水硬度和工作电压表现出良好的稳定性,表明该反应器具备较高的实际应用潜力。

2) 反应器通过强化均相成核原理,利用气泡和水流促进 OH^- 扩散,确保阴极室和垢颗粒沉淀区形成碱性区域,从而促进垢晶均相成核生长。均相成核的钙硬度占钙总硬度的82.3%,软化效率达到199.5

$\text{g}\cdot(\text{h}\cdot\text{m}^2)^{-1}$, 显著提升了水软化效率。

3) 采用石墨电极可显著降低设备制造成本且提升经济适用性。在未来的工程应用中, 可通过选用玻璃钢等高性能材料作为反应器外壳, 从而进一步提升设备的使用寿命, 满足工业环境对长周期运行的需求。

参考文献

- [1] 刘展, 闫美芳, 李娜, 等. 环保型阻垢剂对碳酸钙结晶过程的影响[J]. *应用化工*, 2023, 52(2): 476-479.
- [2] JIANG W, HE J, XIAO F, et al. Preparation and antiscaling application of superhydrophobic anodized CuO nanowire surfaces[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(27): 6874-6883.
- [3] CARRÉ C, ZANIBELLATO A, JEANNIN M, et al. Multi-meshes coupled in seawater. A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2020, 18(4): 1193-1208.
- [4] LUAN J, WANG L, SUN W, et al. Multi-meshes coupled cathodes enhanced performance of electrochemical water softening system[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 217: 128-136.
- [5] LI X, WANG L, SUN W, et al. Study on electrochemical water softening mechanism of high-efficient multi-layer mesh coupled cathode[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 247: 117001.
- [6] RINAT J, KORIN E, SOIFER L, et al. Electrocrystallization of calcium carbonate on carbon-based electrodes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, 575(2): 195-202.
- [7] SANJUÁN I, BENAVENTE D, GARCÍA-GARCÍA V, et al. Electrochemical softening of concentrates from an electrodialysis brackish water desalination plant: Efficiency enhancement using a three-dimensional cathode[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 208: 217-226.
- [8] KRZYŻANOWSKI M, YANG W, SELLARS C M, et al. Analysis of mechanical descaling: and modelling approach experimental[J]. *Materials Science and Technology*, 2003, 19(1): 109-116.
- [9] QU Z, YANG J, WU L, et al. Methodology for removing fouling within liquid-filled pipelines based on ultrasonic guided waves cavitation effect[J]. *Applied Acoustics*, 2020, 157: 107018.
- [10] JIN H, ZHANG Y, ZHANG X, et al. High-performance Ti/IrO₂-RhO_x-Ta₂O₅ electrodes for polarity reversal applications[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(11): 4310-4320.
- [11] BA X, CHEN J, WANG X, et al. An integrated electrolysis-microfiltration-ion exchange closed-loop system for effective water softening without chemicals input and spent regenerant discharge[J]. *Desalination*, 2023, 553: 116481.
- [12] KANG W, LI L, YAN L, et al. Spatial and temporal regulation of homogeneous nucleation and crystal growth for high-flux electrochemical water softening[J]. *Water Research*, 2023, 232: 119694.
- [13] MAO W, GU Y, KANG W, et al. Facilitated OH⁻ diffusion via bubble motion and water flow in a novel electrochemical reactor for enhancing homogeneous nucleation of CaCO₃[J]. *Water Research*, 2023, 242: 120195.
- [14] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 中国环境科学出版社, 2002.
- [15] 中华人民共和国住房和城乡建设部, 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 工业循环冷却水处理设计规范[S]. 北京: 中国计划出版社, 2017.
- [16] LIU Y, NIU Q, ZHU J, et al. Efficient and green water softening by integrating electrochemically accelerated precipitation and microfiltration with membrane cleaning by periodically anodic polarization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 449: 137832.
- [17] YU Y, JIN H, QUAN X, et al. Continuous multistage electrochemical precipitation reactor for water softening[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(1): 461-468.
- [18] YU Y, JIN H, JIN X, et al. Current pulsed electrochemical precipitation for water softening[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(18): 6585-6593.
- [19] JIN H, YU Y, ZHANG L, et al. Polarity reversal electrochemical process for water softening[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 210: 943-949.
- [20] JIN H, YU Y, CHEN X. Membrane-based electrochemical precipitation for water softening[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 597: 117639.
- [21] HASSON D, SIDORENKO G, SEMIAT R. Calcium carbonate hardness removal by a novel electrochemical seeds system[J]. *Desalination*, 2010, 263(1/2/3): 285-289.
- [22] YU Y, JIN H, MENG P, et al. Electrochemical water softening using air-scoured washing for scale detachment[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 191: 216-224.
- [23] 于亚杰, 郑强, 刘海利, 等. 方解石制备碳酸钙晶须的影响因素及机理[J]. *人工晶体学报*, 2021, 50(6): 1112-1122.

(责任编辑: 曲娜)

Mechanism and performance of water softening in water flow-bubble coupling-driven electrochemical reactor

LI Songjie¹, MAO Wei^{1,2}, KANG Wenda¹, XU Jiyuan¹, YU Hongtao^{1,*}

1. School of Environment, Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Dow Chemical (Zhangjiagang) Co. Ltd., Suzhou 215635, China

*Corresponding author, E-mail: yuhongtao@dlut.edu.cn

Abstract Electrochemical softening is an effective circulating cooling water treatment technology, due to the dependence of the nucleation and growth of scale on the cathode surface, its hardness removal efficiency is limited by its area. A practical reactor was presented in this study that can promote OH⁻ diffusion through solution regulation and bubble movement, and enable the homogeneous nucleation of scale crystals in the liquid phase without reliance on the cathode surface. The results showed that in cathode chamber, pH quickly reached 9.0 within 10 minutes and stabilized at 10.5 at 100th minute, indicating OH⁻ diffusion and accumulation in the liquid phase. In addition, significant turbidity appeared in the cathode chamber compared to the anode chamber, demonstrating the occurrence of homogeneous nucleation. The XRD results and SEM images confirmed that produced precipitates of homogeneous nucleation was calcite calcium carbonate. The reactor has a processing capacity of 100 L·h⁻¹, and the water softening efficiency reached 199.5 g·(h·m²)⁻¹. And the effluent hardness could meet the water quality indicators for supplementary water in the circulating cooling water system. The design of this reactor has a practical application value and can be used in softening treatment of industrial cooling water systems.

Keywords electrochemistry; circulating cooling water; softening; homogeneous nucleation; reactor