

水

处理

技术

陆 柱 陈中兴
蔡兰坤 黄光团 编著

华东理工大学出版社

水 处 理 技 术

陆柱 陈中兴 蔡兰坤 黄光团 编著

华东理工大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

水处理技术/陆柱等编著. —上海:华东理工大学出版社,2000.12

ISBN 7-5628-1090-7

I. 水... II. 陆... III. 水处理-技术
IV. TU991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 48035 号

水处理技术

陆柱 陈中兴 蔡兰坤 黄光团 编著

华东理工大学出版社出版发行 上海市梅陇路 130 号 邮编 200237 电话 (021)64250306 网址 ahdlgpress.com.cn 新华书店上海发行所发行经销 上海长阳印刷厂印刷	开本 850 * 1168 1/32 印张 17 字数 454 千字 版次 2000 年 12 月第 1 版 印次 2000 年 12 月第 1 次 印数 1 - 3500 册
ISBN 7 - 5628 - 1090 - 7/TQ·76	定价: 32.00 元

内 容 提 要

本书根据水处理技术近几年的发展和广大水处理工作者的需要,分别讲述了冷却水处理技术、锅炉水处理技术和饮用水处理技术以及水处理中应用的各类水处理药剂,并对水的预处理技术、清洗技术和水质分析和试验等技术作了介绍。

正确掌握及合理应用水处理技术,对节水节能,延长设备使用寿命,改善水质和保护环境,以实现可持续发展战略具有重要意义。本书在编写中尽可能反映国内外水处理新技术和新进展,并注入了编者多年来从事水处理技术教学与科研实践的心得体会。

本书可供大专院校有关专业师生作为教材或参考书,也可提供与水处理有关的化工、石油、冶金、电力、轻纺、市政、环保等行业的工厂企业、专业公司、研究和设计单位的广大技术人员、科研人员、设计人员和管理人员参考。

序 言

水是生命之源,也是地球上最重要的资源之一,水资源紧缺和水环境污染已成为 21 世纪全球性突出问题,我国也不例外,因而必须对水的问题引起高度重视。而正确掌握和合理应用水处理技术,将在保护水资源,改善水环境,实现可持续发展方面起到积极的推动作用。

本书以工业水处理技术如冷却水处理技术、锅炉水处理技术为主要内容,并介绍了饮用水处理技术、水的预处理技术、水质分析和试验技术、水处理相关的清洗技术以及水处理中应用的各类药剂。本书力求反映国内外水处理新技术和新进展,并结合编者多年来从事水处理教学、科研的心得体会,以形成一些特色。

本书第 1、2、5、7 章由陆柱教授编写,第 3 章由陈中兴副教授编写,第 6 章由蔡兰坤副教授编写,第 4、8 章由黄光团副教授编写,全书由陆柱教授修改定稿。由于我们水平有限和时间仓促,错误和不妥之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

“工欲善其事,必先利其器,器欲尽其利,必先刃其技”。水处理技术涉及众多的学科和专业领域,不可能以一本书回答所有水处理的技术问题,但我们希望本书的出版发行,将在普及和传播水处理知识和技术方面起到积极作用,进而为节约用水,改善水质,保护水资源,改善水环境等方面作出一份贡献。

编 者

2000 年 5 月于

华东理工大学资源与环境学院

目 录

序言

第1章 水处理技术概论	1
1.1 水资源及其重要性	1
1.2 工业用水与冷却用水	3
1.3 直流用水与循环用水	6
1.4 水处理技术的现状与发展方向	7
第2章 水中的杂质与水质标准	11
2.1 天然水中的杂质	11
2.2 水质标准	14
★第1、2章主要参与文献	18
第3章 水的预处理技术	19
3.1 混凝技术	19
3.1.1 混凝剂及其类型	19
3.1.2 无机混凝剂的性能	20
3.1.3 有机高分子混凝剂的性能	22
3.1.4 影响混凝效果的主要因素	23
3.1.5 混凝机理的探讨	23
3.1.6 混凝剂及混凝技术展望	25
3.2 澄清技术	27
3.3 过滤技术	30
3.3.1 概述	30
3.3.2 过滤技术的分析	30
3.3.3 过滤介质	31
3.3.4 过滤速度及其影响因素	33

3.3.5 过滤器的可能组合和选择	35
3.4 软化技术	36
3.4.1 水的软化技术概述	36
3.4.2 冷石灰法	37
3.4.3 石灰-苏打法	38
3.4.4 热石灰法	39
3.4.5 软化器	40
★本章主要参考文献	41

第4章 冷却水处理技术	43
4.1 冷却水系统	43
4.1.1 水作为热载体的性质	43
4.1.2 直流冷却水系统	44
4.1.3 密闭循环冷却水系统	45
4.1.4 接触直接循环冷却水系统	46
4.1.5 间壁敞开式循环冷却水系统	47
4.1.6 水冷却用塔式构筑物	48
4.1.7 冷却水的传热和传质过程	51
4.1.8 冷却水系统的物料平衡分析	54
4.2 冷却水对金属的腐蚀与控制技术	63
4.2.1 冷却水对金属产生腐蚀的原因	63
4.2.2 金属在冷却水中的腐蚀速度和指标	73
4.2.3 金属在冷却水中常见的腐蚀类型	76
4.2.4 冷却水中常用的腐蚀控制技术	108
4.3 冷却水中的污垢及其控制技术	124
4.3.1 冷却水中的污垢表现形式	125
4.3.2 冷却水中污垢的形成	136
4.3.3 污垢的控制技术	153
4.4 冷却水中的微生物及其控制技术	161

4.4.1	微生物在冷却水中繁衍	162
4.4.2	冷却水中微生物运行障碍	171
4.4.3	冷却水中微生物控制技术	172
4.5	循环冷却水管理技术	175
4.5.1	系统流程设计管理技术	175
4.5.2	开车准备管理技术	177
4.5.3	配方设计管理	186
4.5.4	加药管理	194
4.5.5	水质管理	194
4.5.6	检修保养管理	195
4.5.7	不预膜技术	195
4.5.8	不停车清洗管理	195
4.5.9	在线检测管理	197
	★本章主要参考文献	199
第5章	锅炉水处理技术	202
5.1	概述	202
5.1.1	锅炉的类型	202
5.1.2	锅炉的基本构造	203
5.1.3	锅炉的水循环	204
5.1.4	锅炉水处理的必要性	206
5.1.5	锅炉水水质标准	206
5.2	锅炉水的腐蚀及其控制	208
5.2.1	锅炉水的腐蚀	208
5.2.2	锅炉水的腐蚀控制	215
5.3	锅炉水的结垢及其控制	229
5.3.1	水垢的形成与危害	230
5.3.2	锅内加药处理	235
5.3.3	离子交换水处理	246

5.4 锅炉水的汽水共腾及其控制	281
5.4.1 汽水共腾	281
5.4.2 汽水共腾的危害	282
5.4.3 汽水共腾控制方法	283
★本章主要参考文献	285
第6章 水处理中的清洗技术	286
6.1 概述	286
6.1.1 清洗的目的与效果	286
6.1.2 清洗对象	287
6.1.3 清洗方法	288
6.2 清洗药剂	289
6.3 影响清洗效果的各种因素	296
6.4 实施清洗的方法	298
6.5 清洗终点的判断与清洗安全要求	299
6.6 清洗废液的处理	300
6.7 清洗技术的应用	302
6.8 清洗的计划与操作	304
★本章主要参考文献	305
第7章 水处理剂	306
7.1 概述	306
7.2 缓蚀剂	309
7.3 缓蚀阻垢剂与阻垢分散剂	334
7.4 杀菌灭藻剂(杀生剂)	364
★本章主要参考文献	389
第8章 饮用水处理技术	391
8.1 概述	391

8.1.1	饮用水处理技术回顾	391
8.1.2	水对人体的生理功能	392
8.1.3	饮水与健康	393
8.1.4	水污染与健康	394
8.2	活性炭净水技术	397
8.2.1	活性炭的性能	397
8.2.2	活性炭的分类	398
8.2.3	活性炭的应用	399
8.3	膜分离技术	401
8.3.1	膜分离技术应用于水处理的进展	401
8.3.2	膜分离技术及其分类	402
8.3.3	膜材料与膜组件	403
8.3.4	膜分离技术的选用	404
8.3.5	反渗透膜分离技术	405
8.3.6	电渗析膜分离技术	408
8.3.7	超滤膜分离技术	410
8.4	消毒技术	411
8.4.1	紫外线消毒	411
8.4.2	臭氧消毒	412
8.5	饮用水的矿化技术	413
8.5.1	概况	413
8.5.2	麦饭石组成及作用	414
8.5.3	麦饭石的溶出性能	415
8.5.4	麦饭石的吸附性能	415
8.6	饮用水的磁化技术	417
8.6.1	概况	417
8.6.2	磁化水的装置及类型	417
8.6.3	磁化水的作用原理	418
	★本章主要参考文献	419

第9章 水处理中的分析测试技术	420
9.1 水质分析	420
9.1.1 水质分析中常用标准溶液的配制与标定	420
9.1.2 水的一般物理性质检验	425
9.1.3 水中阳离子的分析	436
9.1.4 水中阴离子的分析	448
9.1.5 水中溶解气体的分析	460
9.1.6 水中水处理药剂的分析	468
9.2 污垢和腐蚀产物分析	478
9.2.1 试样采集和制备	478
9.2.2 水分的测定	479
9.2.3 灼烧失重的测定	480
9.2.4 硫酸盐的测定	482
9.2.5 硫化亚铁的测定	483
9.2.6 二氧化碳的测定	485
9.2.7 酸不溶物、磷、铁、铝、锌、钙、镁、铜含量的测定	487
9.3 水处理中的腐蚀、结垢和微生物的测试与现场监测	499
9.3.1 腐蚀测试	499
9.3.2 结垢测试	509
9.3.3 微生物测试	513
9.3.4 综合测试与现场监测	518
★本章主要参考文献	531

第 1 章 水处理技术概论

1.1 水资源及其重要性

水是地球上最重要的资源,水也是生命之源。世界及我国面临水资源既丰富又短缺的矛盾,这是因为地球上的海水占 97.47%,而淡水仅占 2.53%。在这些淡水中,地下水和冰川又占 99.66%,其余剩下的仅 0.34%,约 104 万亿米³ 可供人们生活。然而,随着经济的发展和人民生活水平的提高,水的消耗也与日俱增,在公元前人均每天耗水约 12 升,中世纪提高至 20 ~ 40 升,18 世纪工业革命后上升至 60 升左右,而到了 20 世纪 80 年代后,发达国家城市的人均日耗水量已达 500 升左右。由此可见,水资源的总量有限,可供直接饮用的淡水资源更少,但另一方面水的消耗却增长很快,这样就使得水资源紧缺成为一个全球性问题。

我国也不例外,我国水资源总量约 27 000 亿米³,仅次于美国、前苏联等,占世界第六位,但我国因人口众多,人均水资源占有量不到 2 700 米³,仅占世界人均水资源量的 1/4,世界上排序在 100 位后。而且随着经济的发展,环境污染日趋严重,可供饮用的清洁水源日益减少,尤其是我国北方地区缺水矛盾更为突出。据对 236 个城市的调查表明,每年缺水约 500 亿米³,2000 年后将上升至 850 亿米³,每年因供水不足造成的经济损失超过 200 亿元,因此对水资源紧缺的问题必须引起高度重视。

众所周知,水资源的来源来自若干方面,如当地的降雨量除了少量蒸发和渗入土地外,将归入江河。其次是来自上游水域,通过河网等到达当地。此外就是当地的水源包括江河湖海以及地下水

等。我国城市降雨量见表 1-1:

表 1-1 我国部分城市降水量(单位 mm)

城市	全年降水量	城市	全年降水量
北京	813.2	上海	917.0
天津	708.4	重庆	982.5
石家庄	475.1	南昌	1 754.9
太原	430.0	郑州	718.9
沈阳	893.1	武汉	1 045.5
长春	689.4	长沙	1 657.5
哈尔滨	826.4	广州	1 787.1
南京	647.9	成都	945.6
济南	872.2	贵阳	1 093.3
昆明	1 260.1	杭州	1 399.0
西安	531.3	兰州	318.2
乌鲁木齐	311.4		

目前水资源面临的问题,既有水量问题,也有水质问题。在水质方面水耗过高,节约用水潜力很大。如以日本为例,生产 1 万元人民币产值的工业产品平均耗水约 9m^3 ,而我国约为 92m^3 ;日本水的重复使用率在 90%,而我国约 40% ~ 75%。此外水价偏低和定价不尽合理,也是造成水资源浪费的原因之一。在水质方面,环境污染影响和威胁着水资源的质量。以上海为例,在上世纪初第一个城市水厂就建在苏州河上,但进入八九十年代后,每年河水黑臭的天数有时可超过 200 天,迫使近年来苏州河综合整治进入实质性启动。有的行业和地区,有时以牺牲环境效益来保护经济效益,使水质恶化的矛盾日益突出。

针对上述矛盾,为了解决水资源紧缺和水质恶化的问题,应采取下列措施:

(1) 加强水源建设,保证水源供应。包括兴建大型骨干水利工程如三峡工程、南水北调工程等,开辟新的水源如海水的直接利用,水源的迁移,从上游调水等。

(2) 加快建设节水型社会。包括节水农业,推广滴灌、渗灌、微喷灌技术,逐步改变和代替传统的大量耗水的满灌。大力推行节水工业,实行循环用水、密闭用水、一水多用、污水回用,千方百计提高水的重复使用率。

(3) 加强水污染的控制。包括污染工厂的关停并转和搬迁,强化工业污水和生活污水的治理,加强污水排放系统的建设,加强水污染的监测和控制等。

(4) 强化水资源的管理。改变目前水资源管理涉及部门多、管理过于分散的状况,完善水资源的立法并严格执法;加强对水资源的有关宣传教育,提高全社会节约、保护和利用水资源的意识和观念等。

1.2 工业用水与冷却用水

水的类别很多,从取水的水源可分成地表水与地下水。地表水取自地面,它又可分成江水、河水、湖水、海水等。地下水则取自地下,如深井水、地下矿泉水等。从水的用途上则可分为工业用水、农业用水、生活用水即饮用水等。不同的水有不同的水质要求 and 水质标准,本书以后的章节将详细讨论和介绍。

在工业用水中又可分为冷却用水、锅炉用水、工艺用水、清洗用水等。由于工业用水在整个用水量中占的比重较大,而冷却用水在工业用水中又占有最大的比重,通常为工业用水的 60% ~ 90%,如果不加处理,将对设备和管道产生腐蚀、结垢和微生物粘泥等障碍,为此,人们对工业用水、冷却用水的处理倍加重视。

目前使用的冷却水系统,通常可分为 3 种类型,即直流冷却水系统、密闭循环冷却水系统和敞开循环冷却水系统。它们的示意

图如图 1-1 所示。

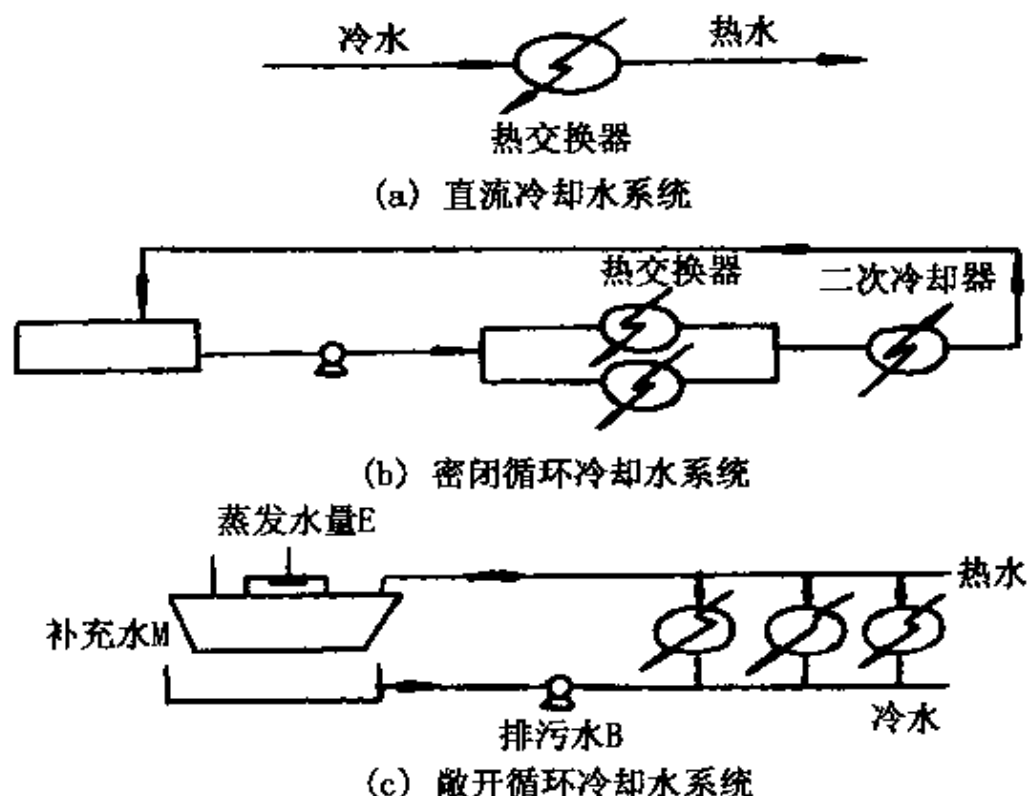


图 1-1 不同类型的冷却水系统示意图

工业循环冷却水的特点归纳如下。

(1) 溶解氧含量高。为使水得到冷却,在冷却塔中需与空气充分接触,致使水中基本上饱和空气和溶解氧。一般敞开循环水中含溶解氧可达 6mg/L 。从这意义上而言,系统中的冷却塔起了一个吸收塔的作用。然而,当水中溶解氧含量增高后将促进与之接触的金属设备、管道和零部件的腐蚀。

(2) 将含有空气中的有关污染物与杂质。在冷却塔中,某种程度上是水洗涤进入空气中的污染物和杂质,即相当于一个洗涤塔,这时周围大气中如含有 SO_2 、 H_2S 、 NO_2 、 NH_3 等组分,则将进入冷却水,尤其当周围空气受到污染或处于化工区时,这方面的问题将会突出。

(3) 循环冷却水将脱除 CO_2 。在天然水中,碳酸盐与重碳酸盐存在如下平衡关系:



因此,水中含有一定的 CO_2 ,而空气中的 CO_2 含量较低,故冷却水在冷却塔中与空气充分接触,水中的 CO_2 会被空气气提而逸入空气,而且这一过程与温度有关。如表 1-2 所示:

表 1-2 水温与水中 CO_2 含量的关系

水温(℃)	10	20	30	40	50
水中余 CO_2 (mg/L)	14.5	7.7	3.5	1.5	0

由此可见,随着温度升高,水中剩余 CO_2 降低,即水中 CO_2 脱除率高,从这一意义上而言,冷却塔又起了脱碳塔的作用。

(4) 冷却水存在溶解固体的浓缩。随着水分的蒸发,水中溶解固体会残留在水中,而且有一定程度的浓缩。理想的情况,对一个冷却水系统而言,应是随补充水带进系统的溶解固体等于排出系统的溶解固体,即从物料衡算的角度以数学公式表示为:

$$Mc_m = (B + L) c_c$$

式中 M ——补充水量(m^3/h);

c_m ——补充水中溶解固体浓度(mg/L);

B ——排污水量(m^3/h);

L ——渗漏水及风吹损失水量(m^3/h);

c_c ——循环水中溶解固体浓度(mg/L)。

如以 E 代表蒸发水量则:

$$K = \frac{c_c}{c_m} = \frac{M}{B + L} = \frac{E + B + L}{B + L}$$

上式中循环水中溶解固体与补充水中溶解固体两者浓度之比称为浓缩倍率 K ,这是循环冷却水运行中控制的重要指标之一。

(5) 悬浮物的积聚。冷却水系统的补充水中本身会含有一定的悬浮物,随着水分的蒸发,悬浮物也会积聚。此外,前面已提及冷却塔也是一个洗涤塔,空气中携带的灰尘或泥土的悬浮物也会

被洗涤到水中并逐渐积累。因此在冷却塔系统中为了控制水中悬浮物的量,常可设旁滤池,通过旁滤池将 5% ~ 10% 的水通过旁路过滤掉,以除去部分水中的悬浮物并限制其积累。

(6) 微生物的繁殖。循环水的水温一般为 $25^{\circ}\text{C} \sim 45^{\circ}\text{C}$, 这个温度正好是微生物生长繁殖的适宜温度。而微生物如细菌、藻类一旦繁殖,常易在冷却水池、冷却塔内和换热设备等处形成微生物的粘泥而影响冷却水系统的正常运行。

1.3 直流用水与循环用水

在上述对循环用水介绍的基础上,如果我们将传统的直流用水与循环用水作一对比,就不难看出:如果我们将直流用水改造成循环用水,那么循环用水与直流用水相比将显出下列优点。

(1) 节约用水量。由于循环用水时补充水量与浓缩倍率之间存在图 1-2 所示关系:

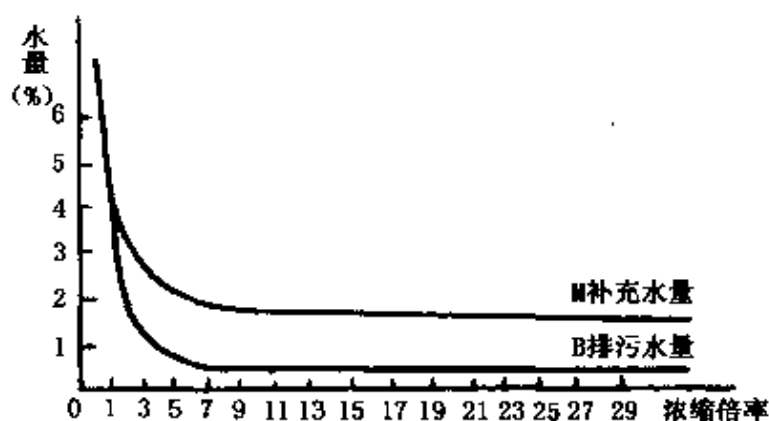


图 1-2 水量 M 与浓缩倍率的关系

由图 1-2 可见,当浓缩倍率为 2.0 ~ 5.0 倍时,补充水量仅占总水量的 3% ~ 5%,因而与直流用水相比可节约大量的水。

(2) 减少排污量。由于直流水系统系一次通过,直流排放,因而随着排放污染周围水域环境的可能性大大增加,而改造为循环

水系统后,由上图 1-2 可见,排污水量也相应地减少为总水量的 2%~4%,因而既减少了环境污染,也可以节约污水处理的费用。

(3) 防止热污染。对于大型工厂,尤其如大型火力发电厂等企业,大量的直流水排放,由于未经冷却或冷却不够,排放后会引引起周围水域水温明显升高,因而导致水生物死亡而破坏生态平衡,而循环用水后可缓解这一弊端。

(4) 提高传热效率。如对循环冷却水系统并采取相应的防垢处理后,水系统由于可避免污垢的生成和积聚,使得传热效率提高,因而系统的污垢热阻一般可控制在小于 $3.44 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$,因而使装置和系统实行长周期正常运行。

(5) 减少设备体积和占地面积。将传统直流水系统改造为循环水系统并采取水质处理,控制污垢热阻后,换热设备的传热面积可减小,因而使设备更紧凑,厂房占地可减少。例如 80 年代新建的 30 万吨合成氨装置,比原先老厂的产量高出许多,但占地反而少。

(6) 降低材质要求和设备投资。采用循环水系统并投加水处理缓蚀剂后,可以有效地控制设备和管道的腐蚀,这样原先采用不锈钢等昂贵特种金属材料的现在可以用普通碳钢等材料代替,这样就可以降低设备的投资和成本。

综上所述,如将传统的直流水系统加以改造成为循环水系统,虽然将增建冷却塔装置,并在正常运行后增加投加水处理药剂的药费支出,但由于循环水系统与直流水系统相比存在上述优点,收益与支出相比仍然可取得显著的经济效益和社会效益,某些工厂的应用实例也充分证明这一点,因而将传统的直流水系统改造为循环水系统并实施相应的水处理,将是今后的发展方向。

1.4 水处理技术的现状与发展方向

本书介绍讨论的水处理技术将以工业水处理技术为主,而且

在工业水处理技术中又以工业给水处理技术为重点。在工业水处理技术的发展历史上,早期曾沿用了水质稳定的概念,这一概念起源于1936年美国朗格利尔(Langlier)教授提出的饱和指数 $S.I$ 及其对水质稳定性的预测和判断。

饱和指数 $S.I = pH_a - pH_s$

式中 pH_a ——水的实测 pH 值;

pH_s ——水的饱和 pH 值,可由公式计算或由图表查得。

如, $S.I < 0$, 水呈腐蚀趋势;

$S.I > 0$, 水呈结垢趋势;

$S.I = 0$, 处于水质稳定。

后经 Ryzna 修改后提出 Ryzna 稳定指数 $R.I$,

$$R.I = 2pH_s - pH_a$$

如, $R.I > 6.0$, 水呈腐蚀趋势;

$R.I < 6.0$, 水呈结垢趋势;

$R.I = 6.0$, 处于水质稳定。

由于以上指数存在一定的局限性:首先,它们的导出是针对水中 $CaCO_3$ 结垢,而事实上水中成垢组分不单纯是 $CaCO_3$,可以包括其他众多的盐类和化合物。其次,当时导出指数的概念是针对城市自来水,而工业水具有温度变化等与自来水不同的特点。此外,上述指数主要考虑水的结垢因素,但对水的腐蚀以及水中菌、藻等引起的微生物粘泥的影响尚未考虑和包括进去。因而以上指数的计算可作为参考但存在较大的局限性,这也同时反映了原先水质稳定概念的局限性。因而近年来已逐渐将原先水质稳定技术改为以工业水处理技术来代替,即在水中投加缓蚀剂、阻垢剂、杀菌剂等化学药剂,以控制水的腐蚀、结垢和微生物粘泥的技术,这样似更为确切。

国内外工业水处理技术中采用的缓蚀剂,60年代以铬酸盐和亚硝酸盐等为主,由于它们的毒性大,至七八十年代由于受到环境的限制而且逐渐为磷酸盐所取代,包括聚合磷酸盐如六偏磷酸钠、

三聚磷酸钠以及有机膦酸盐 HEDP(羟基乙川二膦酸盐)、EDTMP(乙二胺四甲叉膦酸盐)等。然而近年来由于磷的排放将引起水域富营养化而产生“赤潮”公害,各国纷纷开始提出禁磷或限磷要求,因而全有机系列的水处理缓蚀剂以及钼系、钨系、硅系等无公害水处理缓蚀剂相继得到开发并逐步被推广应用。在水处理阻垢剂方面,早期也曾应用天然阻垢剂,如木质素类、淀粉类以及腐植酸类阻垢剂。目前国内外应用最为广泛的阻垢剂则为有机膦酸盐和高分子聚羧酸类,如聚丙烯酸、聚马来酸酐等。在水处理杀菌灭藻剂方面,原先氧化型杀菌剂,如氯、次氯酸钠、次氯酸钙等最为普遍,后来又发展为二氧化氯等,然而加氯消毒后引起产生的副产物 THM(三卤代甲烷)因确认为致癌物质,因而目前应用的杀菌灭藻剂已扩大到臭氧等非含氯的氧化型杀菌剂,以及以季铵盐如十二烷基二甲基苄基溴化铵等为代表的非氧化型杀菌剂。

综观上述水处理技术发展的简史和现状,不难看出,水处理技术尤其是水处理药剂今后将以以下的趋势和方向发展。

(1) 从有毒有公害的药剂向低毒、无毒、无公害药剂方向发展。

早期应用的铬酸盐、亚硝酸盐等水处理,由于它的高毒性,如 Cr^{+6} 的排放标准为 0.05mg/L ,因而在敞开式循环水装置已禁止使用。对磷系水处理剂目前仍在较大范围应用,但有的国家已提出禁磷、限磷措施,要求磷的排放小于 1mg/L ,因此低毒、无毒、无公害的水处理药剂将是一个发展方向。例如钼系水处理剂,其耐受极限值 TLm^{50} 约为铬酸盐的 1 000 倍,说明它的毒性很小。此外钨系水处理剂,因原料取自我国丰富的自然资源,价格较为低廉,缓蚀效果好,低毒无公害,因而具有广阔的应用前景。

(2) 由不易生物降解药剂向易生物降解药剂方向发展。

目前应用的水处理阻垢剂,如聚丙烯酸、聚马来酸酐等聚羧酸,虽有良好的阻垢性能,但它们的生物降解性较差,对生产厂和使用厂的废水处理增加负担,排放于周围水域不易生物降解,从长

远来看,会造成不良的环境影响。近年来,国内外研究开发的新型阻垢剂——聚天冬氨酸等则具有比聚丙烯酸、聚马来酸酐更好的易生物降解性,因而是一种绿色化学品,而且是有发展前途的新型水处理药剂。

(3) 由单一的水处理药剂向复合的多功能水处理药剂方向发展。

过去使用的水处理药剂,一般它们的功能单一,因而在水处理过程中常需分别投加缓蚀剂、阻垢剂与杀菌剂,今后水处理工作者将更多地巧妙利用药剂之间的协同效应(Synergistic effect),研究开发出新型复合配方,以提高其水处理的综合效果。而且将来在进一步研究掌握药剂的结构与性能规律的基础上,从分子结构和官能团结构方面设计出兼具缓蚀、阻垢、杀菌等性能的新型多功能药剂,这将大大提高和促进水处理药剂和技术的水平。当然在这方面深入开展水处理药剂的协同效应及复配机理的研究将至关重要。

第 2 章 水中的杂质与水质标准

2.1 天然水中的杂质

由于水是溶解能力很强的溶剂,又与外界环境如空气、地壳土壤等广泛接触,因而水中必然含有多种杂质,而水的处理或水的净化其实质就是通过各种技术去除水中有关杂质,以获得一定水质标准的纯净水以供饮用或满足工业要求。因此我们在研究各种水处理技术前,应重视了解水中的各类杂质。

天然水中的杂质首先可来自地壳或土壤,地壳的组成如表 2-1 所示。

表 2-1 地壳的组成

地壳组成	百分组成%	地壳组成	百分组成%
O ₂	46.43	Na	2.85
Si	27.77	K	2.6
Al	8.13	Mg	2.09
Fe	5.12	其他	<1.0
Ca	3.63		

地壳中以上组成,可能溶解进入水体,并形成水中的部分杂质。此外已污染的大气中,H₂S、SO₂、NO₂ 等气体也可能溶入水体

构成水中的杂质。

因此水中的杂质可分为 3 类,那就是:① 溶解物,② 胶体颗粒,③ 悬浮物。它们的颗粒大小与外观如表 2-2 所示。

表 2-2 水中杂质颗粒大小与外观

	溶解物	胶体颗粒	悬浮物
颗粒大小	0.1nm ~ 1.0nm	1.0nm ~ 100nm	1 μ m ~ 1mm
外观	透明	光照下浑浊	浑浊甚至肉眼可见

水中各类杂质对工业水的运行和饮用水的安全产生的不同影响,举例如下。

(1) 悬浮物及胶体颗粒类。如水中的细菌会致病或引起设备的腐蚀。水中的藻类会引起水带有臭味并导致水的色度和浑浊度升高。水中的泥沙或粘土也将引起水的浊度提高而产生腐蚀或结垢等。

(2) 溶解物类。溶解于水中的杂质一个大类是各种盐类,例如钙镁盐将促使水的碱度和硬度增高而生成水垢;水中氯化物增高会促进设备和管道的腐蚀,尤其是点腐蚀;水中的铁盐和锰盐过高,则将使水带异味和色度增加,也将促进腐蚀等。溶解物中另一大类则为溶于水中的各种气体。如水中溶解氧浓度增高,将促进金属的腐蚀;水中 CO_2 含量增加将使水的酸性增加而促进腐蚀;而水中 H_2S 含量高则将使水带有臭味,并增加水的酸性,促使设备的腐蚀。

由于各类水和各地水中杂质的种类及含量有较大的差异,使它们构成了不同类型的水,如地表水、地下水、海水等,也构成了各个地区的不同的水质,如表 2-3 所示。

表 2-3 各地区水中杂质的质量

单位:mg/L	地 表 水		地 下 水		海 水
	上海黄浦江	黑龙江松花江	北 京	宁 夏	
Ca^{2+}	27.7	12.0	68.3	217.5	400
Mg^{2+}	9.0	3.8	24.3	170.9	1252
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	28.7	6.8	33.8	——	1 056 + 380
HCO_3^-	70.0	64.4	251.3	260.6	140
SO_4^{2-}	27.0	5.9	62.6	2 174.8	2 650
Cl^-	44.0	1.0	35.5	934.4	18 980
总含盐量	216.0	93.9	475.9	4 944.0	34 450

由表 2-3 可见,由于水中杂质含量不同可使我国南方与北方的水质差异较大,一般说北方地下水的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及重碳酸盐含量高于南方地表水,因而北方地区地下水大多为硬度高的结垢型的水;而南方地区地表水中的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 含量高于北方地区,结垢矛盾相对缓和而腐蚀矛盾相对突出。

水中杂质的影响以及它们可能引起的障碍可以表 2-4 归纳表示。

表 2-4 水中杂质的影响以及可能引起的障碍

产生障碍	A	B	C	D	E	F	G	H
均匀腐蚀	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
局部腐蚀	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
应力腐蚀					✓	✓		
无机沉积物	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
微生物污泥	✓		✓	✓			✓	
汽水共腾					✓	✓		

上表中: A——直流冷却水 B——密闭循环水 C——敞开循环水
 D——空调水 E——低压锅炉水 F——高压锅炉水
 G——工艺用水 H——饮用水

由表 2-4 可见,对于腐蚀障碍如均匀腐蚀与局部腐蚀,几乎对各类工业用水均可能产生。对于沉积物水垢的生成也在各类工业用水系统均可能产生。而微生物污泥则主要在循环冷却水系统产生,而应力腐蚀与气水共腾等特殊的障碍则主要在锅炉水系统产生。

2.2 水质标准

水质标准是对各种水的水质作出的规定,水质标准也是水处理的参考和依据,不同的水有不同的水质标准。此外,水质标准与其他标准一样可分为国际标准、国家标准、地区标准、行业标准和企业标准等不同等级。现将有重点地分别介绍饮用水、工业水和废水的 3 个标准:

(1) 生活饮用水标准(GB5749—85)

感官性状指标

色度:不大于 15 度,不呈异色

浊度:不大于 5 度

臭和味:不含异臭和异味

肉眼可见:不含有

化学指标(mg/L)

pH 值 6.5 ~ 8.5

总硬度(以 CaCO_3 计) 不大于 250

Fe 不大于 0.3

Mn 不大于 0.1

Cu 不大于 1.0

Zn 不大于 1.0

挥发酚 不大于 0.002

阴离子合成洗涤剂 不大于 0.3

SO_4^{2-}	不大于 250
Cl^-	不大于 250
总溶固	不大于 1 000

毒理学指标(mg/L)

氟化物	不大于 1.0
氰化物	不大于 0.05
As	不大于 0.04
Se	不大于 0.01
Hg	不大于 0.001
Cd	不大于 0.01
Cr(Cr^{+6})	不大于 0.05
Pb	不大于 0.1
Ag	< 0.05
NO_3 (以 N 计) < 20	
CHCl_3 ($\mu\text{g/L}$)	< 60
CCl_4 ($\mu\text{g/L}$)	< 3
3,4 苯并芘($\mu\text{g/L}$)	< 0.01
DDT($\mu\text{g/L}$)	< 1
六六六($\mu\text{g/l}$)	< 5

细菌学指标

细菌总数(个/mL)	不大于 100
大肠杆菌(个/mL)	不大于 3
游离余氯(mg/L)	不小于 0.3

放射性指标

总 α 射性(Bq/L)	< 0.1
总 β 射性(Bq/L)	< 1

上述我国饮用水卫生标准系 1985 年制订发表,共有 35 项指标,可分成感官性状指标、化学指标、毒理学指标、细菌学指标和放射性指标 5 大部分。随着对饮用水水质的日益严格,世界卫生组织(WHO)与欧共体(EEC)等已将饮用水水质指标增加至 88 项,我国也正在修订完善新的饮用水水质指标,估计将在日后完成与发布。

(2) 工业锅炉用水水质标准

在工业用水水质标准中,以低压锅炉水水质标准为例,例表 2-5 如下:

表 2-5 低压锅炉水水质标准

项 目	给 水		锅 水	
	锅内加药	锅外化学处理	锅内加药	锅外化学处理
悬浮物,mg/L	≤ 20	≤ 5	—	—
总硬度,mmol/L ^①	≤ 4	≤ 0.03	—	—
总碱度,mmol/L ^②	—	—	8 ~ 26	6 ~ 26
pH(25℃)	≥ 7	≥ 7	10 ~ 12	10 ~ 12
含油量,mg/L	—	≤ 2	—	—
溶解氧,mg/L	—	≤ 0.1	—	—
溶解固形物,mg/L	—	—	< 5 000	< 4 000
相对碱度 (游离 NaOH/溶解固形物)	—	—	—	< 0.2

① 硬度(mmol/L)的基本单元为 $M(1/2Ca^{2+} + 1/2Mg^{2+})$ 。

② 碱度(mmol/L)的基本单元为 $M(H^+)$ 。

表 2-5 因系低压锅炉水质标准(GB1576—96),适用于蒸发量不大于 2 吨/时,以及蒸气压力不大于 1.0MPa 的小型锅炉的锅内加药处理和锅外化学处理。

(3) 废水排放标准

工业废水中有毒有害物质划分为两类,第一类为对人体健康会产生长远影响,在工厂车间排放口必须达标,不得以稀释法代替

必要的处理(见表 2-6)。

表 2-6 第一类废水最高容许排放浓度

第一类废水	最高容许排放浓度(mg/L)
Hg 及其化合物	0.05(以 Hg 计)
Cd ²⁺ 及其化合物	0.1(以 Cd 计)
Cr 及其化合物	0.5(以 Cr 计)
As 及其化合物	0.5(以 As 计)
Pb 及其化合物	1.0(以 Pb 计)
Ni 及其化合物	1.0(以 Ni 计)
多环芳烃	0.003

第二类则长远影响较小,且 pH 值一般在 6~9,可采用稀释法处理(见表 2-7)。

表 2-7 第二类废水最高容许排放浓度

第二类废水	最高容许排放浓度(mg/L)
悬浮物	500
BOD(20℃)	60
COD(Cr 法)	100
硫化物	1
挥发酚	0.5
氰化物	0.5(以游离 CN 计)
有机磷	0.5
石油类	10
Cu 及其化合物	1
Zn 及其化合物	5
F 及其化合物	10
硝基苯类	5
苯胺类	3

由于水质污染主要是水中有毒有害物质引起的污染,因此上述废水排放标准主要规定了各类有毒有害物质在废水排放时允许的含量。总之,水质指标是表征水质优劣的一个客观度量,也是水处理工作者进行水处理的目标和依据。

★ 第 1、2 章主要参考文献

1. 徐寿昌等. 工业冷却水处理技术, 北京: 化学工业出版社, 1984.
2. 陆柱, 郑士忠, 钱滇子等. 油田水处理技术, 北京: 石油工业出版社, 1990.
3. 顾夏声. 水处理工程, 北京: 清华大学出版社, 1985.
4. 许保玖. 给水处理, 北京: 中国建筑工业出版社, 1979.
5. 汤鸿霄. 用水与废水化学基础, 北京: 中国建筑工业出版社, 1979.
6. 杨钦, 严煦世. 给水工程, 北京: 中国建筑工业出版社, 1986.
7. 李圭白. 水的社会循环和水资源可持续利用, 给水排水, 1998, 24(9): 1.
8. 陈家琦. 展望 21 世纪中国水问题及其对策, 科学对社会的影响, 1996(2): 43 ~ 48.
9. W. J. Weber, Jr. : Physicochemical process for water quality control. Wiley and Son, 1972.
10. Walter Rest. Water scarcity sustainable development & intergrated water management in developing countries. New World Water, 1999, Oct: 9 ~ 11.
11. John Rose. The boiling effect: innovation for achieving sustainable chean water. Water 21, 1999, Sep - Oct: 16 ~ 19.
12. Piet Odendaal. Water quality management in developing countries, New World Water, 1999, Oct: 9 ~ 11.
13. James Birkett. Water Reuse-Finding water for a growing world population. World of Water, 2000. 1999: 136 ~ 141.

第 3 章 水的预处理技术

在给水处理和废水处理中,经常需要有一个预处理过程。预处理的目的是:① 减少后段处理和深度处理的负荷;② 延长装置的寿命,减少药剂的消耗;③ 降低总的处理成本和费用。在给水处理和废水处理中通常采用的预处理技术有混凝技术、澄清技术、过滤技术和软化技术。现分述如下:

3.1 混凝技术

3.1.1 混凝剂及其类型

在混凝处理中选择合适的混凝剂至关重要。常用的混凝剂可分为天然混凝剂,如淀粉、树胶等;无机混凝剂,如铝盐、铁盐等;以及有机高分子混凝剂,如聚丙烯酰胺、聚季铵盐等。如表 3-1 所示:

表 3-1 混凝剂的分类

天然混凝剂:淀粉、树胶、动物胶等	
无机混凝剂	铝盐 { 硫酸铝: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
	明 矾: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
	聚合氯化铝 PAC, 聚合硫酸铝 PAS 等
	铁盐 { 硫酸亚铁: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
	硫酸铁: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
有机高分子混凝剂	三氯化铁: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	阴离子型如聚丙烯酸钠
	阳离子型如聚季铵盐
非离子型如聚丙烯酰胺	

各类混凝剂的功能与作用如表 3-2 所示。

表 3-2 各类混凝剂的功能与作用

混凝剂类别与名称		功能与作用
1	铝盐与铁盐 (如 PAC、 FeCl_3 、 FeSO_4)	多价阳离子如 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等中和水中悬浮固体颗粒表面的电荷,并形成金属氢氧化物,如 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等能吸附固体颗粒而引起混凝
2	氢氧化钙 $\text{Ca}(\text{OH})_2$	可起到 pH 值调节剂的作用
3	海水	海水中含大量的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 可起到无机混凝剂的作用
4	阴离子或非离子型高分子混凝剂	可对水中颗粒起架桥絮凝作用
5	阳离子型高分子混凝剂	有中和电荷作用并通过架桥生成大的絮体

现将无机混凝剂与有机高分子混凝剂的性能分别介绍和讨论如下。

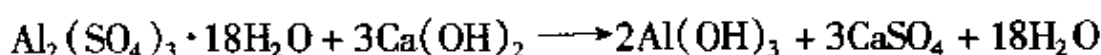
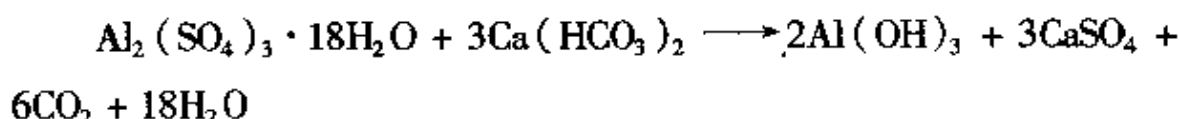
3.1.2 无机混凝剂的性能

某些两价或三价的金属盐如铝盐和铁盐是常用的水处理无机混凝剂。它们的性能,如应用的 pH 值范围以及优缺点如表 3-3 所示。

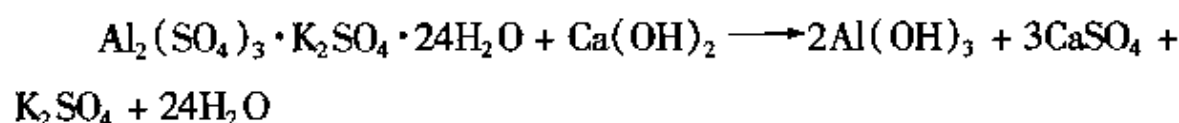
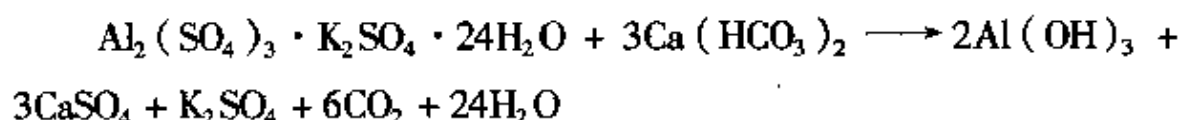
表 3-3 无机混凝剂的类型和特性

类型	有效 pH 值范围	性 能	
		优 点	缺 点
1. 铝盐加硫酸铝	应用范围: pH = 4 ~ 11 优化范围: pH = 5 ~ 7	1. 价格低廉 2. 浊度去除率高 3. 腐蚀率较低	1. 生成絮体较轻 2. 超过 pH 值范围将失效
2. 聚合氯化铝 PAC	应用范围: pH = 4 ~ 10 优化范围: pH = 5.5 ~ 7.5	1. 混凝效果比单一的铝盐好 2. 不需要或很少需要加碱中和	1. 价格比单一的铝盐贵 2. 絮体轻, 超过 pH 值范围效果差
3. FeSO_4	应用范围: pH = 8 ~ 12 优化范围: pH = 9 ~ 11	1. 价格低廉 2. 生成絮体较重	1. 浊度去除较差 2. 有效 pH 值范围较窄
4. FeCl_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	应用范围: pH = 4 ~ 12 优化范围: pH = 5 ~ 11	1. 生成絮体较重 2. pH 碱性范围仍有效	1. 腐蚀性强 2. 有时需用较多的 pH 值调节剂

表 3-3 中的铝盐以硫酸铝为例。其混凝反应如下：

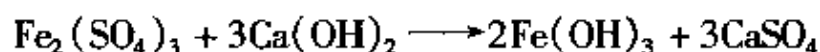
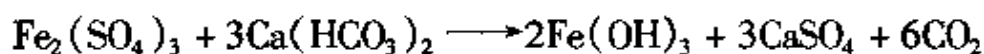


如以明矾为例，则混凝反应如下：

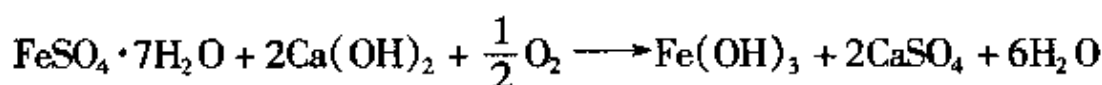
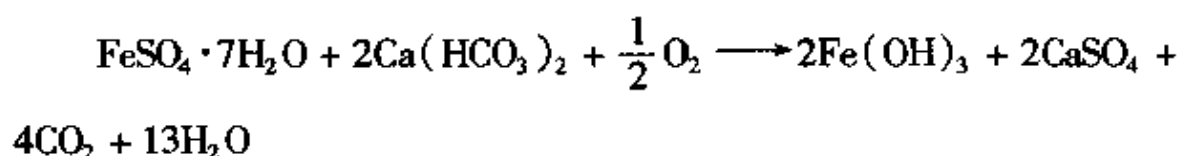


由上述混凝反应可知，在水中投加铝盐混凝剂，之所以能起到混凝作用，是由于通过混凝反应生成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体能吸附水中的杂质，使水中的胶体和浊度物质发生共沉淀反应，导致生成大的颗粒而达到快速沉降的效果。但单一的硫酸铝混凝剂的缺点是使用的水质 pH 值范围较窄，此外在处理低温低浊度水时，硫酸铝的混凝效果较差。而在此基础上发展起来的聚合氯化铝 (PAC) 等，则在水温低时处理仍有效，故更适合北方地区使用。此外聚合铝的有效铝含量较高，可以使投药量较低，而且与硫酸铝相比矾花的形成较快，因而混凝效果更好。

另一类无机混凝剂铁盐以硫酸铁为例的混凝反应则如下式：



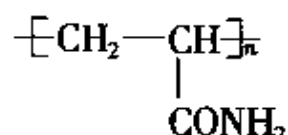
以硫酸亚铁为例，则混凝反应如下所示：



由此可知,铁盐与铝盐有所不同,但类似铝盐生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 而铁盐的反应产物是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。它的作用与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 相似也可以生成矾花起到混凝作用,但总的说来铁盐适用的 pH 值范围较宽。

3.1.3 有机高分子混凝剂的性能

在水处理中具有良好效果的高分子混凝剂具备一些性能:① 易溶于水,即高分子混凝剂需能分散和溶解在水中,才能与水中的悬浮颗粒进行混凝反应;② 在分子结构上具有能反应的官能团,这种官能团可以是非离子型、阴离子型或阳离子型;③ 当溶解在水中时有较大的扩展,因而需要有较高的分子量。根据这些要求,近一个时期来,聚丙烯酰胺-PAM 是水处理中最常用的高分子混凝剂。非离子型 PAM 如下式所示:



其中 n 代表聚合度,一般在 20 000 ~ 90 000,而 PAM 的分子量则一般为 1 500 000 ~ 8 000 000。

聚丙烯酰胺的主要性能如表 3-4 所示。

表 3-4 聚丙烯酰胺的主要性能

类型	0.1% 溶液粘度 (cps)	溶解度 %	有效 pH 值范围	在水处理中的应用
1. 非离子型	10 ~ 100	0.1 ~ 0.3	应用范围:3 ~ 9 优化范围:4 ~ 8	可用于造纸、纺织、 印染等废水处理
2. 弱阴离子型	50 ~ 200	0.05 ~ 0.2	应用范围:4 ~ 10 优化范围:6 ~ 9	絮凝速度快,可用于 污泥脱水等
3. 阴离子型	150 ~ 400	0.05 ~ 0.1	应用范围:5 ~ 12 优化范围:7 ~ 11	处理含悬浮固体高的 无机废水
4. 阴离子型 三元共聚物	50 ~ 150	0.05 ~ 0.2	应用范围:1 ~ 10 优化范围:4 ~ 8	生成絮体强,故投加 量可减少

3.1.4 影响混凝效果的主要因素

影响混凝效果的主要因素有水温,水的 pH 值和碱度以及水中的杂质。

3.1.4.1 水温的影响

由于水的温度会影响混凝剂的水解,如水温低,混凝剂的水解反应速度慢,此外水温低时,水的粘度升高,水分子的布朗运动减弱,絮体不易形成。因此低温水的混凝效果一般较差,对同样的混凝剂投加量,热水中产生矾花比低温水来得快,如表 3-5 所示。

表 3-5 不同的水温对混凝效果的影响

温度(℃)	混凝时间(min)
1	1
20	0.33 ~ 0.5

3.1.4.2 水的 pH 值和水的碱度

由于不同 pH 值的铝盐和铁盐水解产物的形态不同,混凝的效果也不一样。具体应用时应通过烧杯试验(Jar Test)测定最佳的 pH 值。此外由于混凝剂水解时产生 H^+ ,为了保持水解速度,水中要求有一定的碱度以中和 H^+ 。如果水中碱度不足,水的 pH 值不断下降,混凝剂的水解就不充分,混凝效果就会降低。

3.1.4.3 水中杂质的性质及其含量

当水中含有二价金属离子 M^{+} 时,对天然水形成压缩双电层是有利的,因此混凝效果较好。如水中杂质含量过低,则因不利于颗粒的碰撞而不利于凝聚,即水中浊度低时往往混凝效果较差。

3.1.5 混凝机理的探讨

对于混凝剂的作用机理目前有一些机理解释已逐渐为人们接受,如对无机混凝剂的双电层压缩机理和对有机高分子混凝剂的

架桥作用机理,现分别讨论如下。

3.1.5.1 双电层压缩机理

根据胶体化学的概念,胶体双电层结构决定胶体表面处反离子的浓度最大,随着胶体颗粒表面向外距离的增大,则反离子浓度降低,最终与溶液中离子浓度相等,即达到溶液主体的浓度如图 3-1 所示。

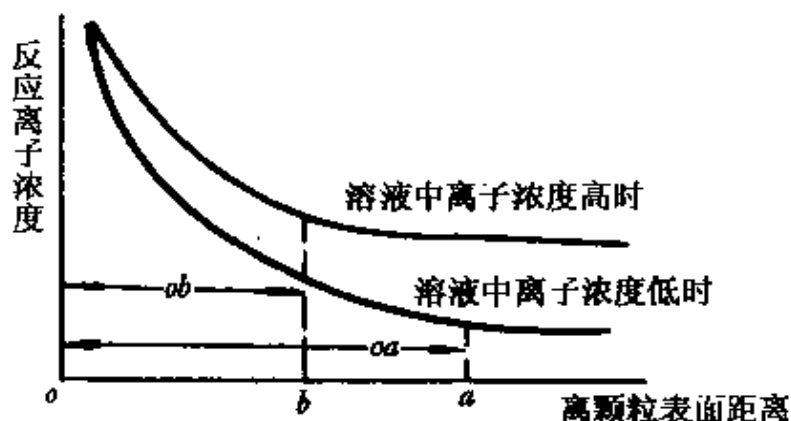


图 3-1 溶液中离子浓度与扩散层厚度的关系

由图 3-1 可见,当向水溶液中投加混凝剂后,会使溶液中的离子浓度增高,即扩散层的厚度将从图上的 oa 降低为 ob 。

当两个胶体颗粒接近时,由于扩散层厚度的降低,使得 ζ 电位响应降低,因而相互之间的斥力降低,而由于扩散层厚度的减薄,相互碰撞间距离降低而使相互之间的引力增加,如图 3-2 及 3-3 所示。

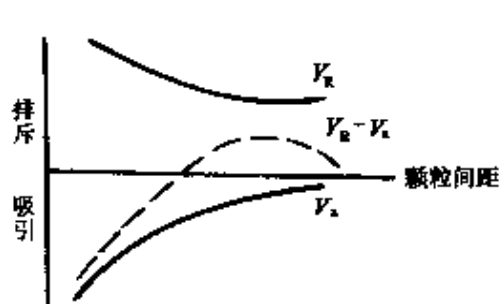


图 3-2 溶液中离子浓度低时

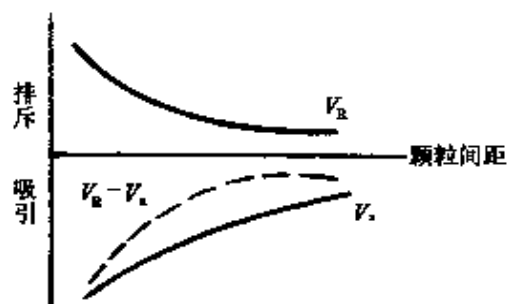


图 3-3 溶液中离子浓度高时

由图 3-2 可见,当未投加混凝剂,溶液中离子浓度低时,其排斥力和吸引力的合力以斥力为主;而当投加混凝剂后,溶液中离子

浓度增高时则如图 3-3 所示,二者的合力可以由原先斥力为主转变成以引力为主。这样水中的胶体颗粒就得以迅速凝聚,即混凝剂的投加促进了上述这一过程,而胶体颗粒间的引力就促进了水中胶体颗粒间的凝聚沉降。

这一机理也可以用来解释一些自然界的现象,如在海港港湾处,由于淡水与海水交界,当海水进入淡水时,由于海水中盐类浓度很高,使得水中离子浓度突然增高,淡水中夹带的胶体颗粒的稳定性迅速降低,因此在港湾处的粘土和其他胶体颗粒很容易沉积。这种自然界河口海岸处沉积的实际情况与以上机理的分析是相符的。

3.1.5.2 架桥作用机理

对于有机高分子混凝剂,大多具有线型结构,即它们都具有能和胶体颗粒表面起作用的化学基团如 $-\text{COONH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 等,这些基团可以吸附胶体颗粒,而高分子聚合体的其余部分则会伸展在水溶液中起到架桥作用。如图 3-4 所示。

首先是发生初次吸附:

其次是聚合体起架桥絮凝作用:

如水溶液中胶体颗粒少,聚合体不起架桥作用,

则胶体颗粒又可处于稳定状态;或当聚合体过量时,架桥的聚合体也可能再脱开其他的反应,在这里不再一一举例。

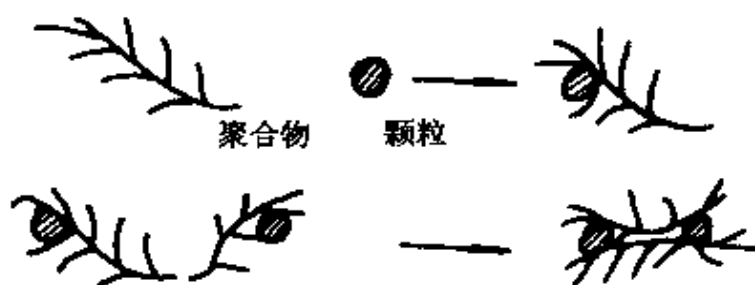


图 3-4 架桥絮凝作用示意图

3.1.6 混凝剂及混凝技术展望

近年来,在混凝剂的发展中,聚合无机混凝剂的研究开发以及有机高分子聚合物与无机混凝剂的复合是值得注意的方向。

3.1.6.1 聚合无机混凝剂

除聚合氯化铝(PAC)外,欧洲等国又开发了聚合硫酸铝(PAS),二者的对比如表3-6所示。

表 3-6 聚合硫酸铝与聚合氯化铝的比较

混凝剂	Al 含量(%)		OH/Al(mol/mL)	Al 在聚合物中的含量(%)
	溶液	固体		
PAS	4~6	15~17	1.3~2.0	60~80
PAC	5	—	1.2~1.9	50~70

由表3-6可见,在PAS中可以达到更高的有效铝的含量,因此使用PAS时其去浊度的效果比单一的硫酸铝ALS为好。如图3-5所示。

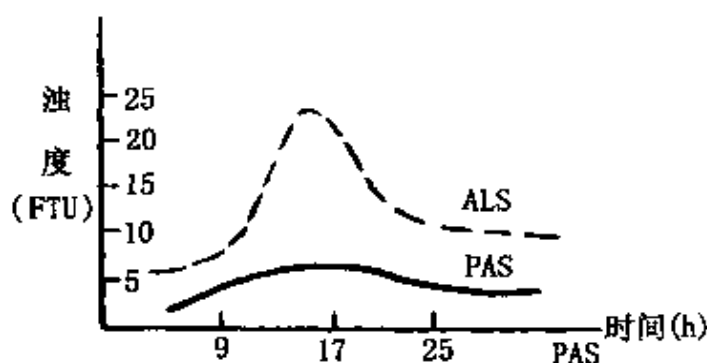


图 3-5 PAS 与 ALS 去浊度效果比较

3.1.6.2 有机高分子混凝剂与无机混凝剂的复合

如果将硫酸铝-铁 AVR 这类无机混凝剂与高分子混凝剂复合 AVR-P 使用,则其去除水中浊度的效果比单一使用硫酸铝-铁时好得多。如图3-6所示。

如3-6图所示,使用有机高分子与无机混凝剂的复合效果更好。如北欧应用这类混凝剂后,废水处理时BOD的去除率可提高25%,因而这也是混凝剂发展的一个方向。

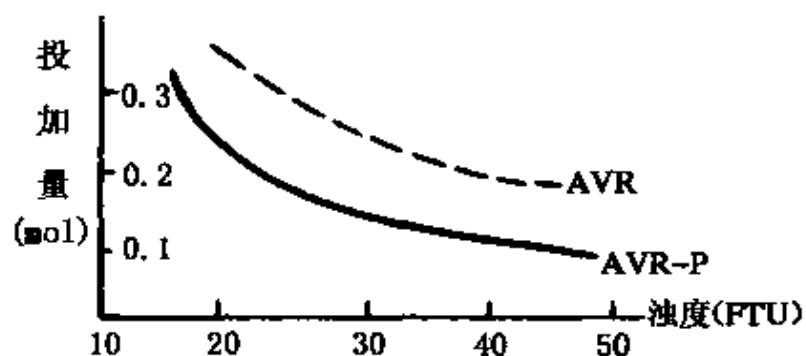


图 3-6 AVR 与 AVR-P 去浊度效果比较

3.2 澄清技术

澄清过程通常也是水的预处理过程之一,澄清过程发生在自然界湖泊、水池和慢流速运动的水体。例如,水池中当下雨后水的浊度升高,经过一段时间后,大的颗粒可以沉降分离出来,各种颗粒如砂、粘土等在水中的沉降速度如表 3-7 所示。

表 3-7 大小不同的颗粒在水中的沉降比较

颗粒直径 mm	类别	水力学沉降速度 (mm/s)	沉降 0.3048m 所需时间
10	重颗粒	1 000	0.3(s)
1		100	3.0(s)
0.4	粗砂	42	38(s)
0.15		15	
0.08		6	
0.04	细砂	2.1	33(min)
0.015		0.62	
0.008		0.098	
0.04	粘土	0.024 7	35(h)
0.0015		0.003 5	
0.001	细菌	0.001 54	230(d)
0.0001		0.000 015 4	
0.000 01	胶体颗粒	0.000 000 154	63(y)

$t = 10^{\circ}\text{C}$ 相对密度 ≈ 2.65

由表 3-7 可见,随着水中颗粒直径的减小,沉降速度明显降低,沉降时间则明显增大。

澄清过程既是给水处理或废水处理中的预处理过程,也通常是继 3.1 节讨论的混凝过程之后,在 3.3 节将介绍的过滤技术之前的一个中间过程,澄清在过滤前,可以为过滤过程创造一个快速过滤的有利条件。

对澄清技术,我们可作如下的分析和讨论,一个典型的澄清槽或澄清池示意图 3-7 所示。

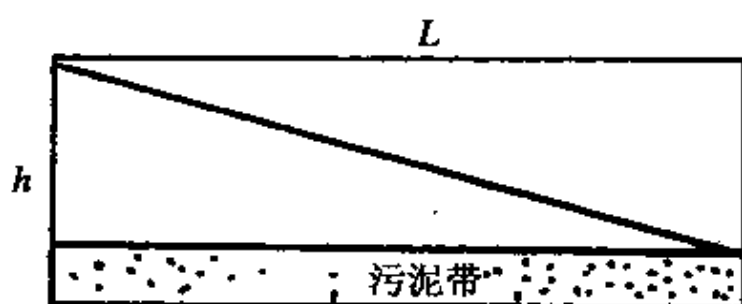


图 3-7 澄清槽示意图

如图 3-7,澄清所需时间和沉降速度之间的关系可如式 3-1 所示:

$$T = h/V = A \cdot h/Q$$

或 $V = h/T = h/(A \cdot h/Q) = Q/A$ (3-1)

式中 T ——澄清所需时间;

h ——澄清池高度;

V ——沉降速度;

A ——澄清池表面积;

Q ——进水流量。

由式 3-1 可知,沉降速度快,则澄清时间短;反之,沉降速度慢,则澄清时间长。而水中颗粒或絮体的沉降速度与前述所选用的混凝剂的种类也有关,如选择铝盐作混凝剂时,因生成的矾花较轻,故沉降速度低;而如选择其他类型混凝剂如铁盐或石灰等,则

颗粒的沉降速度就相对高。此外,在设计澄清池时,为保证澄清效果,在澄清池中除去最小颗粒的沉降速度和水平流速两者之比,一般不大于 20:1 ~ 40:1,如果两者之比大于这一比例,则颗粒往往来不及及时沉降而影响澄清效果。

根据物理学中斯托克斯定律

$$V = 64.4(\delta - \rho) D^2 / \mu \quad (3-2)$$

式中 V ——沉降速度;

δ ——颗粒比重;

ρ ——流体比重;

μ ——流体粘度;

D ——颗粒直径。

由此可见,颗粒直径 D 越大,则沉降速度越高,而且两者呈平方关系。颗粒比重 δ 越大或颗粒与流体两者的比重差越大,则沉降速度也越大。此外流体的粘度 μ 越小则沉降速度越大,因两者呈反比关系。由此可联想到在澄清前投加混凝剂后,一方面可使水中颗粒凝聚成较大的颗粒,使颗粒直径 D 增大,另一方面加入高分子絮凝剂后,常可使水的粘度变小,因而使沉降速度增大。

由此可见,澄清的效果与许多因素有关。在此我们再强调两个方面。

第一,停留时间:停留时间是指单位体积水流经澄清池所需的时间。停留时间取决于澄清池的目的和处理的对象。如主要是去除水中的粗砂、粘土等大颗粒的杂质,则停留时间可短一些。但如果主要是去除水中浊度等小颗粒的杂质,则停留时间宜长一些。例如,对于前者去除粗砂、粘土,如停留时间为几个小时,则对于后者即去除小颗粒时的停留时间可以是几天,对于后续工序将进行过滤的水,则停留时间一般为 2 ~ 4 小时。

第二,污泥的排放和利用:无论是在给水处理或废水处理中,通过混凝沉降处理都会产生一定量的污泥。因此污泥的合理排放

和利用也是水处理工厂必须考虑和解决的一个突出问题。例如,对澄清槽或澄清池的设计中为了便于污泥的排出,一般均设计成锥形底或尖底。又如,通常需考虑污泥的脱水问题,经过板框压滤或离心分离等措施进一步降低污泥中的含水量。此外,污泥的综合利用也是必须考虑的问题。

3.3 过滤技术

3.3.1 概述

过滤技术是利用一些多孔介质,即滤料从水中分离不溶解固体的过程。这些过滤介质可以允许水通过而对固体颗粒起到筛分、截留的作用。

使水通过过滤介质常需要有一定的压力,这种压力可以分别由重力、真空或流体压力来提供,使用压力的大小则取决于过滤的面积、过滤的时间和反冲洗的流量等因素。

根据上述原理,作为完成过滤技术的设备——过滤器可分为恒压过滤和恒速过滤两种。恒压过滤是指在过滤过程中压力保持恒定,随着过滤过程的进行,滤出水的流量将逐渐减小,当达到特定的最小流量时,就需要进行反冲洗。而恒速过滤则指在过滤过程中滤出水的流量维持恒定,随着过滤过程的进行就需要不断增加压力,当达到特定压力时,滤器需进行反冲洗。

3.3.2 过滤技术的分析

我们以恒压过滤为例,通过过滤器的流量方程式如式 3-3 所示:

$$t/V = (\mu \cdot \alpha \cdot rc \cdot V)/(2 \cdot \Delta P \cdot A^2) + (\mu \cdot rs \cdot Ls)/(\Delta P \cdot A) \quad (3-3)$$

式中 t ——过滤时间;

V ——过滤液体积;
 μ ——过滤液粘度;
 α ——每单位滤液体积的滤饼体积;
 r_c ——滤饼的阻力;
 r_s ——滤膜的阻力;
 A ——过滤面积;
 ΔP ——总压力降;
 L_s ——滤膜的厚度。

式 3-3 适用于当滤饼已建立后的稳态过滤。

由于 $r_s \ll r_c$

而 $r_c = K \cdot (\Delta P)^c$

这里的 c 是压缩系数, K 是常数。即 r_c 随着过滤压力 ΔP 的改变而改变。

学者霍德逊提出了应用于常用砂滤的方程式。即在砂滤器中,压头损失在正常流量时为:

$$h = K \cdot Q \cdot D \quad (3-4)$$

式中 Q ——单位时间单位面积过滤水的体积;

D ——过滤器的深度。

3.3.3 过滤介质

过滤介质又称滤料,可以有很多种类型,如砂粒、布、无烟煤、金属丝网、多孔板、微孔塑料、微孔陶瓷,但作为好的滤料应符合一些基本要求:①有足够的机械强度;②有良好的化学稳定性;③外形接近球形,表面粗糙,吸附表面大;④可就地取材,价格低廉;⑤无毒性,对人体和环境不会造成不良影响等。

现以水处理中常用的砂滤为例,典型砂粒性能如表 3-8 所示。

表 3-8 砂粒大小(mm)

细 砂		中 砂		粗 砂	
最小	最大	最小	最大	最小	最大
0.26	0.32	0.34	0.39	0.44	0.45
0.35	0.45	0.45	0.55	0.55	0.65
0.53	0.75	0.68	0.91	0.83	1.08
0.93	1.50	1.10	1.80	1.46	2.00

当要求去除水中不同的杂质颗粒时,则可参照表 3-9 选用不同的过滤材料。

表 3-9 各类过滤材料去除杂质颗粒的大小对比

过滤材料	去除最小粒度
天然及纤维编织布	100 ~ 10 μ m
金属丝编织网	100 ~ 5 μ m
纤维纸	30 ~ 3 μ m
泡沫塑料	10 ~ 1 μ m
玻璃纤维纸	8 ~ 0.03 μ m
素烧陶瓷	100 ~ 1 μ m
硅藻土覆盖膜	10 ~ 0.3 μ m
超滤微滤膜	5 μ m ~ 2nm
混凝后砂滤	10 μ m ~ 1nm

以上我们介绍和讨论的过滤材料偏重于机械过滤即物理作用的滤料,事实上近年来还发展了一些新的过滤材料,如活性炭、KDF 合金及各种类型的膜过滤材料。从广义而言,这些也都是过滤材料,但因这些过滤材料的作用机理往往并不局限于机械过滤和物理作用,还包括其他的化学或物理化学作用,因此对这些水处理材料,我们将在以后有关章节再作介绍和讨论,在这里就不再一

一赘述。

3.3.4 过滤速度及其影响因素

过滤速度或过滤速率是评价过滤效果好坏的重要指标。过滤速度的快慢取决于下列因素:① 未过滤水的性质,即进水水质;② 滤出水的要求,即出水水质;③ 滤床中滤料颗粒的大小;④ 滤床中滤料的深度等。例如,如原水水质差,则一般过滤速度较慢;原水水质好,则过滤速度就快。又如,出水水质要求高,则过滤速度不宜太快,一般合适的过滤速度才能获得低浊度的出水。因此影响过滤速度的因素较多,可补充介绍如下。

3.3.4.1 絮体(矾花)的性质

由于在过滤之前往往伴随着有一个混凝沉降过程。因此是否投加混凝剂,投加混凝剂的种类以及投加混凝剂后生成的絮体(矾花)的性质会直接影响过滤速度。

当弱絮凝作用时

$$K = (V \cdot S^3 \cdot \Delta P) / L$$

而当强絮凝作用时,则

$$K = (V \cdot S^2 \cdot \Delta P) / L$$

上两式中 K 称为可过滤指数,反映过滤的难易程度。

V ——流速;

S ——滤床颗粒的有效尺寸大小;

ΔP ——压力差;

L ——滤床深度。

在上两式中由于 K 为一定值,而 $V \cdot S \cdot \Delta P$ 均为分子,唯有 L 为分母,故要求过滤速度快,则要求通过低的压头损失等措施来达到。此外,上两式中的过滤指数 K 是随着不同的水质而变化的,如表 3-10 所示。

表 3-10 不同水质的过滤指数

水质条件	K
原水凝聚困难	0.4
原水凝聚容易	1.0
原水经预处理	2.0
原水经预处理再经助凝处理	6.0

因为过滤指数 K 反映过滤的难易程度,故由表 3-10 可见,随着预处理条件和水质的改善, K 值可以由 0.4 提高到 6.0,而随着 K 值提高,则过滤更容易。

3.3.4.2 砂粒的大小

常用滤料的砂粒直径大小对压头损失的关系如图 3-8 所示。

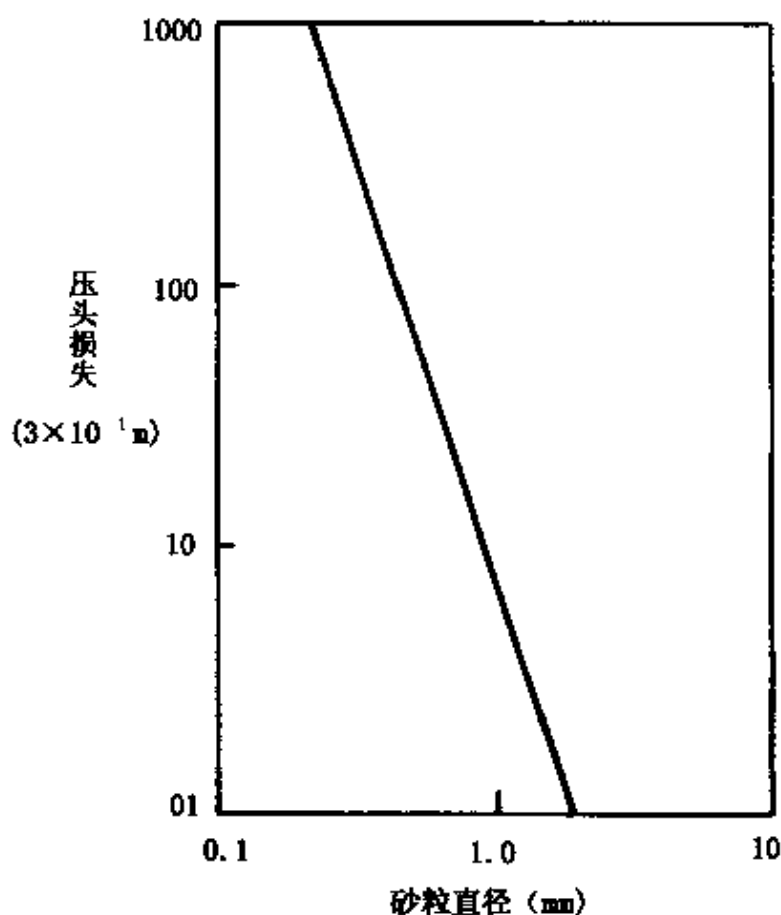


图 3-8 砂粒直径大小与压头损失关系

由图 3-8 可见,随着砂粒直径的增大,压头损失降低;砂粒直径小,则压头损失增加。由于压头损失与砂粒直径两者之间存在如此关系,因而,如知过滤器的压头损失,我们就可以估计采用的砂粒的类型及合适的粒径。

3.3.4.3 流动状况

水的流动状况对过滤速度和过滤的效果也有明显的影响。图 3-9 表示砂滤器中雷诺数与絮体穿透率之间的关系。

由图 3-9 可见,随着水的雷诺指数的增加,絮体的穿透率增加,即当过滤速度增加导致水进入湍流状态,则絮体的穿透深度也相应增加,这时会引起更多的颗粒进入滤床。因此,在高流速时形成污泥进入滤床会多于低流速时,因而应选择合适的流速和流动状况。

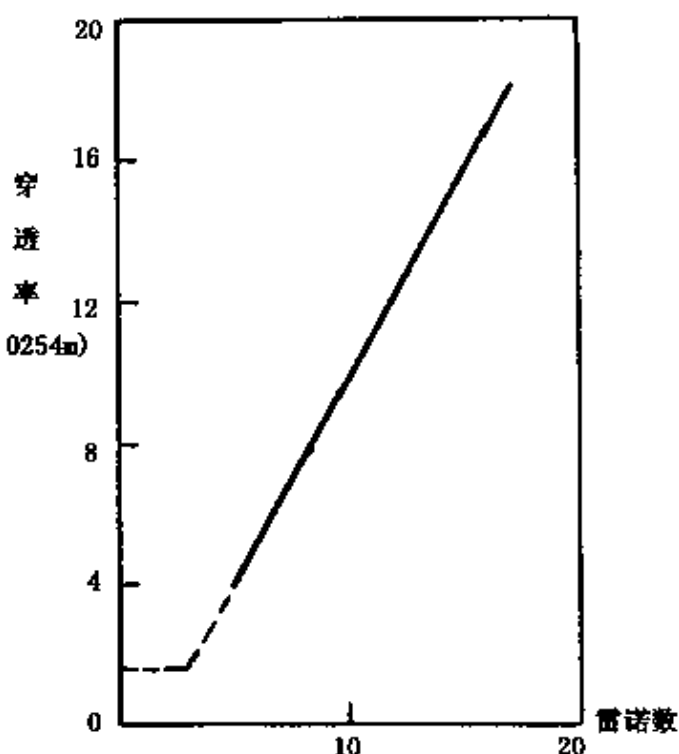


图 3-9 雷诺数与絮体穿透率的关系

3.3.5 过滤器的可能组合和选择

通过以上各节关于过滤技术的介绍和讨论,我们对过滤技术及过滤所采用的主要设备过滤器已经有一个认识 and 了解。

关于过滤技术可能的组合,我们可试用图 3-10 作为小结。

由图 3-10 可见,过滤技术从操作方式可分为手动式和自动式,从工作原理可分为压力式和重力式,从水的流向可分为上流式和下流式,从滤料种类可分为砂、煤以及双重滤料或混合滤料,从

反洗方式可分为水洗和空气水洗,从滤速控制则可分为滤速恒定与滤速衰减。它们之间可以有不同的组合,如图 3-10 中连接线所示,这不同的组合也可以作为我们选择不同类型过滤技术和过滤器的参考。

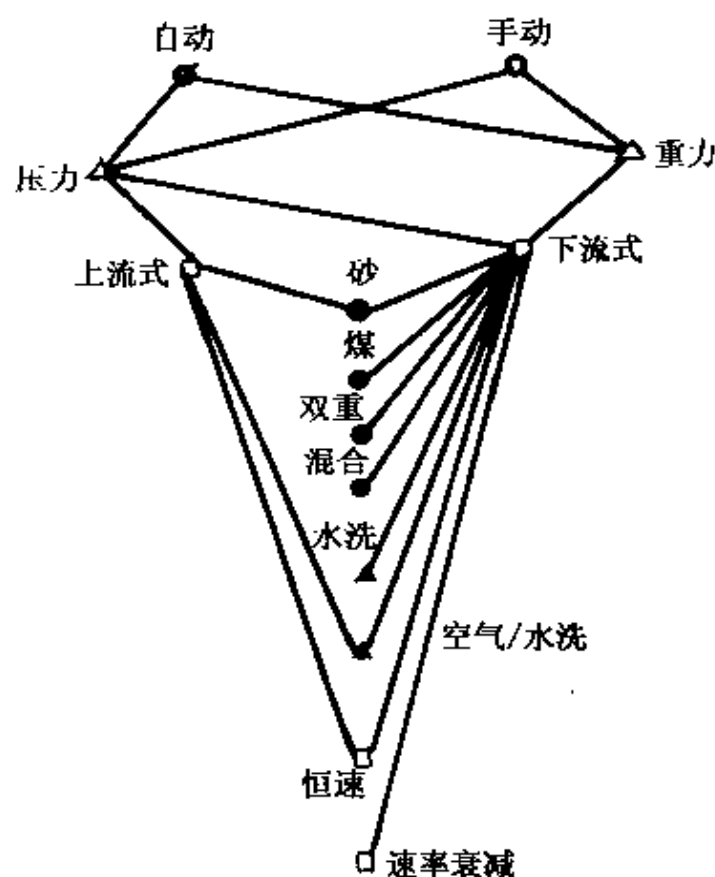


图 3-10 过滤器的选择及可能的组合

3.4 软化技术

3.4.1 水的软化技术概述

水的软化是阻止水中水垢沉积的一种方法,通常应用在锅炉水处理中。含有一定硬度水的软化过程将除去水中溶解的矿物质、钙和镁的重碳酸盐和硫酸盐等。因为它们将使水垢沉积在管道、锅炉等设备中造成障碍或增加能源消耗。

原水软化的方法,可采用软化沉淀法、离子交换法或蒸馏法等。这3种方法可以单独使用也可以复合使用。

影响软化方法选择的因素主要是:①所要求的软化水的水质;②水量大小;③软化的费用;④设备和操作情况。

有关各种软化方法的比较如表3-11所示。

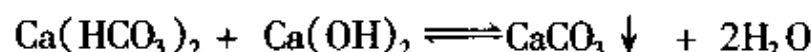
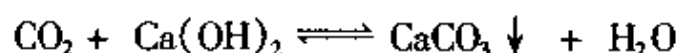
表 3-11 各种软化方法的水质和费用比较

处理方法	对水质的影响	操作费用	装置费用
铝盐澄清	浊度 5, 色度 5, Fe、Mn 0.1 mg/L, SO ₄ ²⁻ 增加到 15mg/L	1.0	2.4
冷石灰法	总硬度 85mg/L, 总碱度 35mg/L Fe、Mn 0.1mg/L	1.3	2.4
热石灰苏打法(污泥效能)	总硬度 26mg/L, 浊度 5, CO ₂ 12mg/L, Si 1mg/L	2.0	2.4
热石灰沸石法	总硬度 3mg/L, 浊度 5, CO ₂ 12mg/L, Si 1mg/L	2.7	2.8
蒸发法	总固体 1 mg/L	133	6.6

由表3-11可见,处理费用随处理水质而增加,即处理费用将影响原水软化的质量,但石灰法软化的费用远低于蒸发法。

3.4.2 冷石灰法

冷石灰法可在室温下操作,其反应为:



这种方法,钙硬度可降低至 35~50mg/L,如图3-11所示:

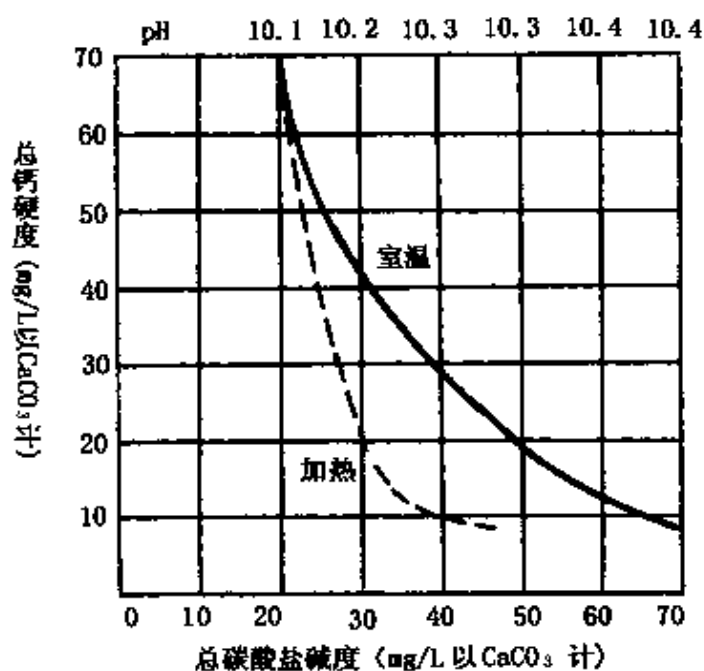
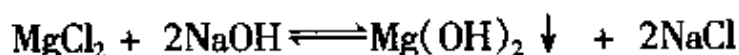
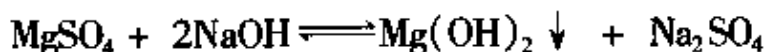
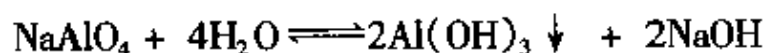


图 3-11 石灰法软化钙硬度的降低

如果有非碳酸盐硬度存在,只用冷石灰处理效果不好。非碳酸镁硬度大于 70mg/L,钙将随镁的降低而增加,例如,冷石灰处理中水含 110mg/L Ca, 95mg/L Mg, 和 110mg/L 碱度,钙可以降低至 35mg/L,镁可以降至 70mg/L。

为了改进降低镁,可以使用铝酸钠,反应如下:

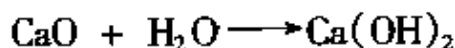


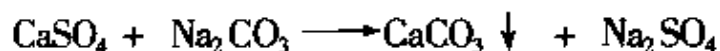
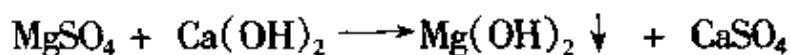
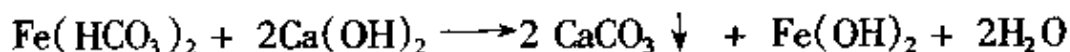
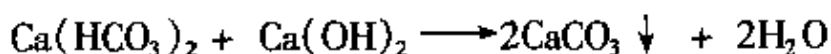
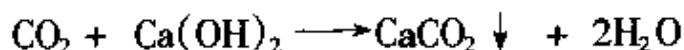
苏打灰 Na_2CO_3 也可改进硬度的降低,后文叙述。

3.4.3 石灰-苏打法

石灰-苏打法是软化最古老的方法之一。这一方法利用氢氧化钙和苏打灰—— Na_2CO_3 除去水中重碳酸钙、镁等。

化学反应如下:





上式反应表明:由于通常水中含有的碳酸盐多于非碳酸盐,因此,要求使用的石灰多于苏打灰,而如果含有非碳酸盐硬度高,则可使用的苏打灰多于石灰。因 Na_2CO_3 比石灰贵,故软化含硫酸盐的水的费用将高于软化含碳酸盐的水。除去重碳酸镁的费用也将高于除去重碳酸钙,因为如上述反应所示,它要求使用两倍的石灰,由于碳酸钙和氢氧化镁的溶解度很小,因此完全消除水中的钙和镁离子是不可能的。理论上,在这一过程中可软化的硬度为 25mg/L (以 CaCO_3 计),但实际上硬度将降到 $50 \sim 60\text{mg/L}$ 。

3.4.4 热石灰法

这一过程一般在 $49^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 的条件下进行,因为温度的提高可以加快反应速率。这种方法较多用于锅炉水的处理。

热石灰法一般在下述情况应用:

① 用于节约能源的废热回收,如锅炉的排污或低压废蒸汽的利用,或回收热量。

② 用于当使用阴离子交换树脂,在最高操作温度下有限制时,用制备去除矿物质的原水。这时可以降低除盐器的设备投资和操作费用。

③ 可应用于冷却水零排污系统。即冷却塔的排污小,可以用石灰和苏打灰(Na_2CO_3)处理降低钙和镁的浓度。为了使排污水可以加用到冷却系统,也可以用这一方法控制循环冷却水中的硅含

量。

值得注意的是在热石灰法或石灰-苏打法中,温度的控制是非常重要的。

3.4.5 软化器

3.4.5.1 冷石灰处理软化器

目前连续的污泥-接能单元已应用在软化器上,它可以提供恒定的流量,处理药剂可加在单元的快速混合区,产生的污泥可在单元内或单元处循环。水在单元混合带流动,在这里生成沉淀,污泥的量与机械搅拌和污泥排污等因素有关。排出水浊度一般小于10,流量通常小于 $0.4\text{m}^3/\text{h}$,并要求有一定的停留时间,使软化反应尽量完全。

其设备如图3-12所示。

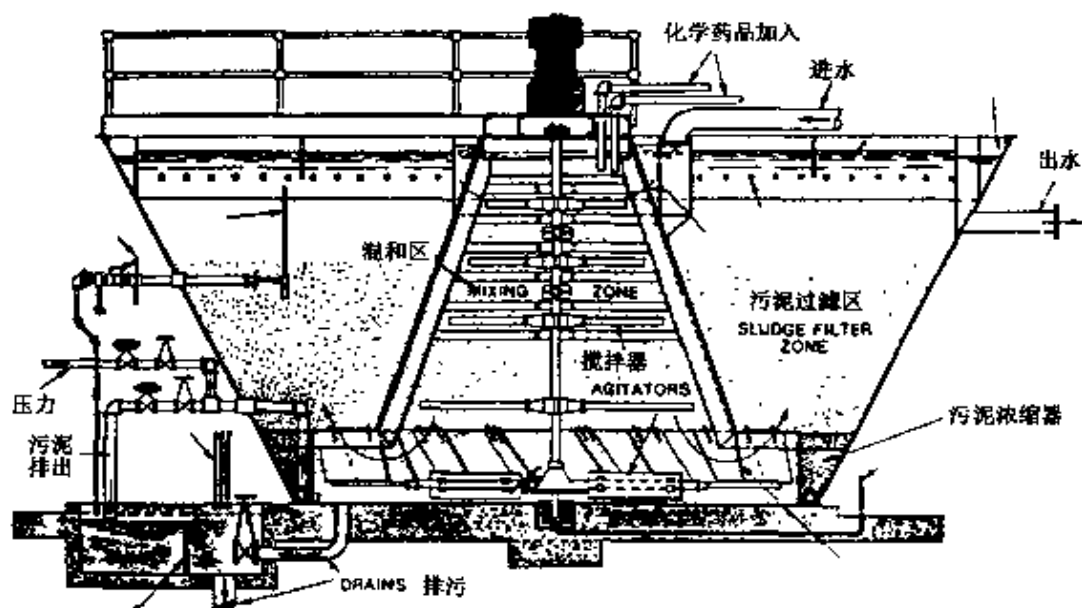


图3-12 冷石灰处理软化器

3.4.5.2 热石灰处理软化器

热石灰软化器一种是下流式热法软化器,如下图3-13所示;另一种则是上流式热法软化器,如下图3-14所示。这两种装置中,操作设计压力为5~15 PSig(约 105°C ~ 120°C)。水喷雾进入装

置的蒸汽空间进行加热,氧和 CO_2 释放出来排放进入大气。如没有脱氧器,热石灰法将使氧降低至 0.3mg/L ,因为残留氧在高温下会引起腐蚀,应考虑使用脱氧剂 Na_2SO_3 。处理的化学药品也进入容器的顶部,流量大致为 $0.46 \sim 0.55\text{m}^3/\text{hr}$ 。

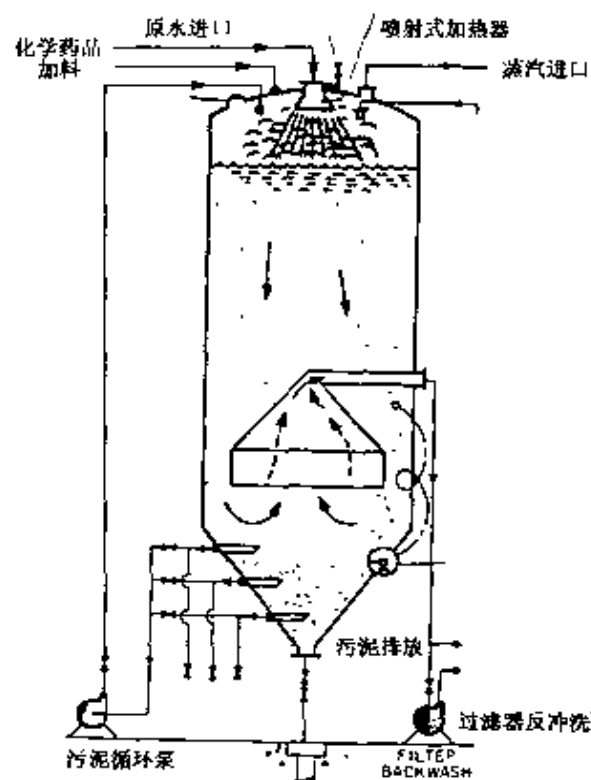


图 3-13 下流式设计的热石灰处理器

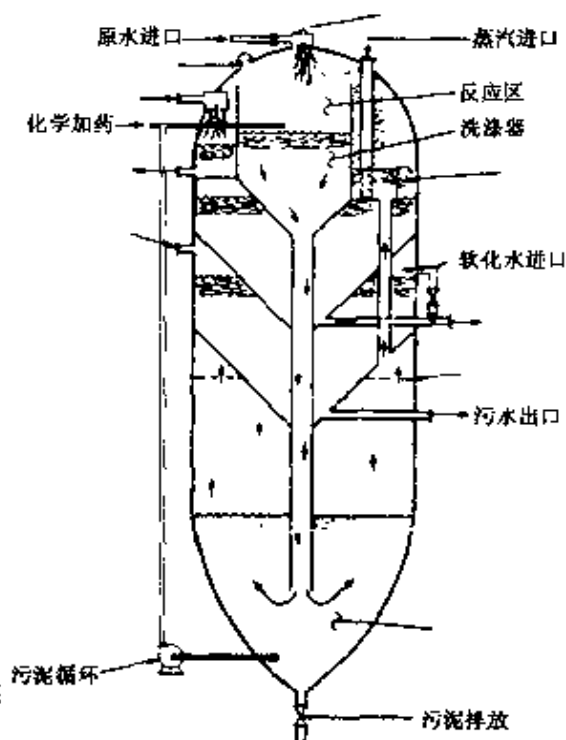


图 3-14 污泥接触(上流式)热石灰处理器

★本章主要参考文献

1. 顾夏声. 水处理工程, 北京:清华大学出版社, 1985.
2. 杨钦, 严煦世. 给水工程, 北京:中国建筑工业出版社, 1986.
3. 许保玖. 给水处理, 北京:中国建筑工业出版社, 1979.
4. 汤鸿霄. 用水与废水化学基础, 北京:中国建筑工业出版社, 1979.
5. 徐寿昌等. 工业冷却水处理技术, 北京:化学工业出版社, 1984.
6. 陆柱, 郑上忠, 钱滇子等. 油田水处理技术, 北京:石油工业出版社, 1990.
7. Drew. Principles of industrial water treatment. 1979.

8. OSTROFE. Introduction to oil field water technology. 1979.
9. BETZ. Handbook of industrial water conditioning. 1988.
10. Kurita. Handbook of water treatment. 1985.
11. Nalco. The Nalco water handbook.

第 4 章 冷却水处理技术

4.1 冷却水系统

在工业生产过程中,当物质和能量在传递、转化时,按照工艺参数设定,需要及时移走过程中产生的热量,使之在确定的温度或最理想的效率范围内运行,如化工单元操作、相变、压缩和磨擦等产生的热量。用水溶液来移走这些热量的系统,称作冷却水系统。

4.1.1 水作为热载体的性质

水溶液是很理想的热载体。水是普遍存在的,江、河、湖、海等地表水或是地下水,甚至是废水处理后的回用水,都可以用作冷却水。水有比较大的热容量,在室温时, 1m^3 的水,在接触传热过程中,温度升高 1°C ,可以吸收约 $4.18 \times 10^6\text{J}$ 的热量。热容大的物质升高温度时需要吸收大量的热能,而本身的温度升高并不明显,因此,水具有良好的贮热性能。水有很大相变热,当水溶液作冷却介质使用时,水与空气界面的饱和蒸汽压大于相同温度下的空气中水蒸气分压的情况下,部分能量较大的表层水分子有可能克服分子间的引力和氢键,从而气化逸入空气中,完成相变过程。水在相变时可以吸收和放出很大热量,如 1m^3 的水,在 35°C 时,由液态变成气态需要吸收 $2.42 \times 10^9\text{J}$ 的热量。空气中含有水蒸气时常称作湿空气,在冷却水系统周围的大气中总有一些水蒸气的含量,而冷却水在冷却塔这类冷却设备中,经过热量交换后排出的空气中的水蒸气是接近饱和的,水在冷却设备中的冷却效果与空气中水蒸气的含量有着密切的关系,所以在夏天,经过冷却塔冷却的水,其

水温有时可以降到大气温度以下。周围空气中的水蒸气含量大时,由于湿空气的热容比干空气大,所以可吸收更多接触传热,具体计算时可以查阅相关的湿空气焓湿图。反之,周围空气中的水蒸气含量小时,冷却水有更大气化相变的动力,产生更好的冷却效果。空气中水蒸气含量可以通过干球温度和湿球温度的差值来表示,干球温度指用温度计测得的气温,湿球温度代表水与空气之间热量传递达到稳定时的水的温度,也是在该气温条件下水被冷却所能达到的最低温度。在这个温度下水停止在其界面上向另一相传递热量,同时也表明了气液二相间热量交换可能达到的最大值。湿球温度是干球温度和水蒸气含量的函数,在数值上与空气的绝对饱和温度值相等。此外,水溶液作为一种冷却用热载体还有它特有的优点:资源丰富,价格相对低廉;化学稳定性好,在高热流密度时受热不易分解;粘度小,在输配时有很好的流动性能;沸点较高,在换热器和管道中不易沸腾,蒸发损失有限;体膨胀系数小等。在 35°C 状态下,水的导热系数只有 0.54W/mK ,但与空气的导热系数 0.021W/mK 相比,要高出 25 倍左右。为了达到相同的传热效果,用水来冷却比用空气来冷却传热面积小得多,设备紧凑得多。像钢铁厂、化工企业、电厂等大型装置都采用水溶液作为冷却介质来使用。水冷却系统可以分成接触直接冷却和间壁间接冷却,也可以分成直流水冷却和循环水冷却,循环水冷却又有敞开系统和密闭系统之分。从节约用水、合理利用能源和环境保护意识出发,冷却水一定要循环使用,在水处理理论的指导下实现高浓缩倍率的安全运行。

4.1.2 直流冷却水系统

水泵抽取水源的水一次通过换热设备的传热表面,吸收热量后直接排放出来,称为直流冷却水系统,流程如图 4-1 所示。

直流冷却水系统水的利用率很低,用水量大,但配套设备和构筑物简单,工程投资少,操作管理方便。这种冷却系统只适合在水

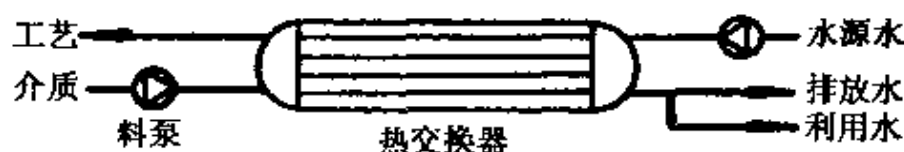


图 4-1 直流水系统流程示意图

源丰富的地区,直接利用海水进行冷却的设备,如建在长江等大水系的大型电厂,它不会对周围环境造成热污染;也适合在需要进行热能综合利用的地区,如需要用工厂排放的热水进行水产养殖,而且经过回流,水体有较好的自净能力,换热设备的污垢热阻设定在 $1 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ K/W}$ 以上。实际上,直流冷却水系统是利用区域水环境进行自然循环的冷却形式,由于这种冷却方式用水量大,不易进行水质控制,如果要对直流冷却水进行投加水处理剂运行,药剂投加量很大,其费用十分昂贵,药剂对周边环境也有一定的累积影响。通常像发电机组的凝汽器的铜管表面使用硫酸亚铁成膜防蚀处理,直流冷却水系统的水源水质的含盐量、悬浮物含量和有机物一定要比较低,再加上水在换热金属表面的温度升高有限,水中各种杂质的含量得不到很大浓缩,辅助提高金属表面光洁度和胶球挤刷维护,维持一定的使用周期。直流冷却水系统也可以看作是广义的敞开大循环系统,它需要很大的水域面积,有时还配置一定的喷淋设施。

4.1.3 密闭循环冷却水系统

密闭循环冷却水系统的水移走换热设备过水表面的热量以

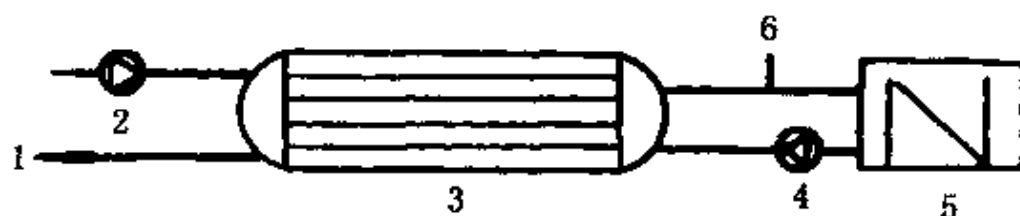


图 4-2 密闭循环冷却水系统流程示意图

1—工艺介质;2—物料泵;3—换热器;4—冷却水泵;5—冷却设备;6—系统压力平衡设备

后,密闭循环回用,如图 4-2 所示。在这个过程中,冷却水温度升

高而成为热水,再通过一定的冷却设备用空气或其他冷却介质来冷却热水,经冷却后循环使用。密闭循环冷却水系统水的损耗很少,如果选用密封性能很好的水泵,可以做到基本上不消耗水,水中各种杂质的浓度变化很少。由于密闭冷却水系统一般用量比较少,可以使用纯水,但不要使用软化水,因为软化水对金属的腐蚀性很强。一个密闭循环冷却水系统由两部分组成:一个是冷却水的循环部分,另一个是对冷却水进行冷却的装置部分,如用空气来进行冷却的散热片,像汽车发动机等内燃机的冷却系统是典型的密闭系统;用其他介质来进行冷却的紧凑换热器,像钢铁厂的连铸结晶器,核工业、发电机的内冷,大功率电路整流和制冷设备等广泛得到应用。密闭循环冷却水也应用于一些特殊要求的行业,为了保持水的高纯度,需要密闭运行;有时为了减少水中杂质的影响而密闭运行。例如,注塑机的冷却水是敞开式循环运行的,但经常发生的运行障碍表明,水中的悬浮物、有机质脱稳后会堵塞细小的管道和模具腔,生产周期短,检修费用大。把原来的敞开式循环冷却水系统可改造成敞开和密闭相结合的二次循环冷却体系,已经连续正常运行数年,改造后的流程见图4-3。密闭循环冷却水系统应该根据水质条件和运行工况选用合适的水处理工艺。

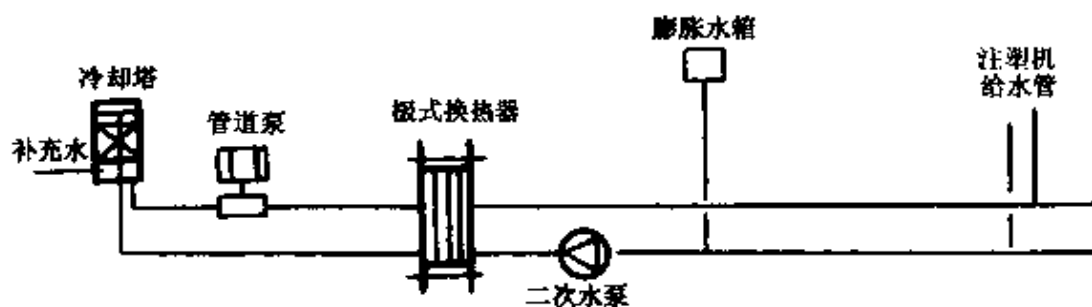


图 4-3 二级循环冷却水流程示意

4.1.4 接触直接循环冷却水系统

接触直接循环冷却水系统是敞开式循环冷却水形式之一。在这种情况下,水既作为冷却介质又作为工艺介质,往往水在移走热

量的同时,冲刷洗涤工艺物料,如炼钢热轧冷却水、化肥厂造气洗涤水、焦化煤气洗涤水等。这种冷却系统常常称为浊循环系统,可列入废水处理循环回用的范围。这种系统由淌水沟、沉淀池和生化处理冷却塔等组成。这种水往往温度很高,不但会对过水金属表面造成严重的腐蚀损坏,而且更易在管道、喷嘴等部位内产生沉积物堵塞。这种水在处理的过程中,由于悬浮物含量高,甚至还有较高的含油量,以及这些物质的吸附作用等原因使药剂消耗量大,处理成本必然也大。

4.1.5 间壁敞开式循环冷却水系统

这是目前应用最广、类型最多的一种冷却系统。系统的基本组成包括补充水的预处理、循环水的输送泵、与工艺介质的热交换、循环水的冷却、药剂的投加、冷却水的旁滤、排污水的处理、控制检测网络和管道等设备,构筑物,装置及仪表等组成。经预处理的水进入冷却系统后,由水泵提升至换热设备吸收热量后,或到冷却塔喷淋冷却,或部分通过旁滤器流回冷水池循环使用。根据工艺的需要或有效利用其他构筑物、地形的高度,可以由一级水泵提升水,也可以由二级水泵提升水;可以分别设置热水池和冷水池,也可以只设一个水池,其流程见图4-4至图4-6。

图4-4适用于换热设备出口的冷却水是释压的,如排管式冷却、夹套式冷却等。这种设计系统保有水量很大,热水池和冷水池的液位控制在操作上有一定麻烦,需要设置液位的信号传输控制。此外,由于采用二级水泵提升,能耗也大。图4-5适用于换热器耐压小的系统。系统的冷却塔建在厂房的顶部或地形高位处,处于高位能的冷却水由重力流经换热器后循环使用。图4-6靠换热器出口的冷却水余压上冷却塔喷淋,有时可用冷却塔的底盘代替冷水池,系统的保有水量可以降低到最小程度。在大多数情况下,冷却塔建在水池上,可实现最紧凑的平面布置。

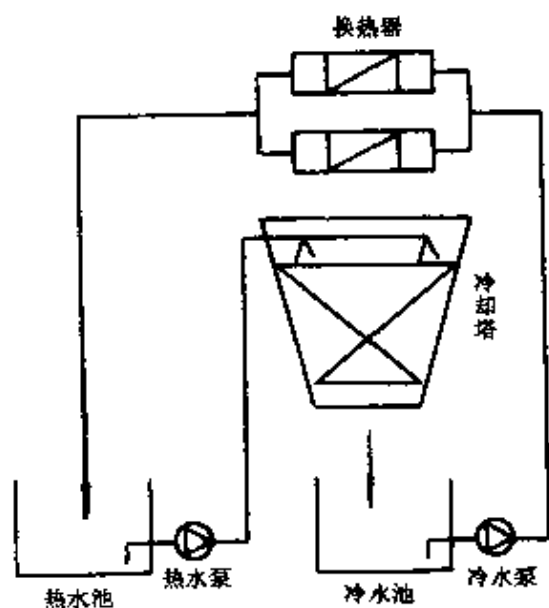


图 4-4 二级水泵循环冷却水流程

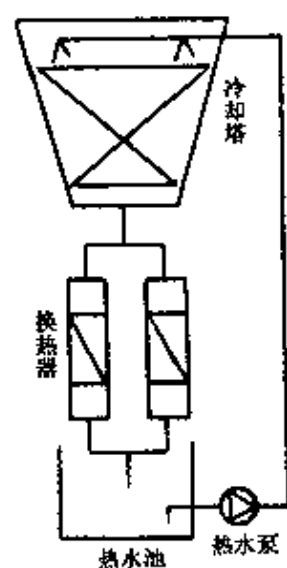


图 4-5 一级热水泵循环冷却水流程

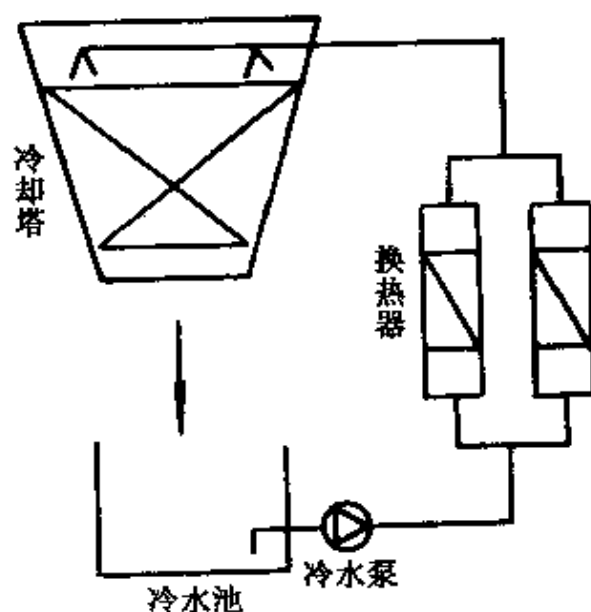


图 4-6 三级冷水泵循环冷却水流程

4.1.6 水冷却用塔式构筑物

循环冷却水系统中用于水冷却的塔式构筑物简称冷却塔。冷却塔的种类很多,按照塔的构造,有框架式和玻璃钢整体成型式;

按照塔内空气流动的动力,有自然通风和机械通风之分;按照空气与水在塔内相对流动状态,有逆流式和横流式;还有干式冷却塔等。

4.1.6.1 开放式自然通风冷却塔

在较高的塔型构筑物的顶部,水经过淋水装置喷淋而下,与从百叶窗中进来的空气垂直交叉相遇,完成热交换过程,实际上是围起来的喷水冷却水池。冷却效果取决于环境风力和气温。只能适用于冷却水量不大,传热要求很低,水温变化不高的系统。

4.1.6.2 风筒式冷却塔

风筒式自然通风冷却塔有很大很高的风筒,因而对空气有很强的抽吸能力。低温状态的空气在风筒的下部进入冷却塔,在填料内与热水进行有效的热交换,设计的淋水密度根据需要可在 $4 \sim 7 \text{ m}^3/\text{hr}$ 范围内选择。这种构造常常使用在冷却水流量很大的系统,虽然工程基建投资大,但日常维护简易,能耗较小,像发电厂的冷却水一般使用风筒式冷却塔。

4.1.6.3 鼓风式冷却塔

鼓风式冷却塔是由安装在冷却塔底部的鼓风机将气温状态的空气压入塔中,与热水逆流通过填料层进行传热和传质。优点是风机的位置较低,维护方便;风机的工作不受湿热空气的影响,温度低,使用寿命长,尤其当水质较差或有腐蚀时,可避免风机的腐蚀。缺点是在相同冷却效果时,要有更高的塔身高度;塔内空气处于正压状态,不利于蒸发,当风机的吸入口受湿热空气回流影响时,冷却效果明显降低。

4.1.6.4 抽风式冷却塔

抽风式冷却塔是机械通风冷却塔中应用最普遍的。风机安装在塔顶,根据水与空气流动方向,可分为逆流式、横流式和并流式3种。从热交换效率来看,逆流式最优越。根据冷幅在 $4^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ 范围内变化,可以制造成低温、中温、高温不同型号的冷却塔。单台冷却塔处理冷却水的能力小至 $3 \sim 5 \text{ m}^3/\text{hr}$,处理能力在 $500 \text{ m}^3/\text{hr}$

以下的冷却塔应用十分成熟,某些特定情况下,单台处理冷却水达 $3\,000\text{ m}^3/\text{hr}$ 时也能稳定运行。其优点是抽风时,塔内空气出负压,十分有利于水的蒸发散热;塔内装填着一定高度的、亲水性能很好的波纹或网格形状的淋水装置填料,使从上而下的热水以细小水珠或极薄的水膜与空气有最大的接触面积和最理想的接触时间,以达到好的传热效果;允许有较大水温差,淋水密度远大于自然通风的冷却塔,因此占地面积小,工程造价低,可用于对冷却后的水温有确定要求的生产工艺,甚至在气温较高、湿度较大的地区也能很好地使用。其缺点是风机消耗较大的电能;塑料制品有一定的老化期需要定期进行维护检修;塔身较低时,由于风机进口的风速较大,排出塔顶的湿热空气容易造成部分回流,影响冷却的效果,如果能形成理想的塔群分布,可克服这一缺点。

4.1.6.5 框架式冷却塔

框架式冷却塔是机械通风冷却塔的一种使用形式。冷却塔呈矩形结构,框架由钢筋混凝土浇注,设计和施工时往往与水池连接成一体,设计的冷却水温差可达 10°C 以上,单框冷却水的处理量为 $500\sim 2\,000\text{ m}^3/\text{hr}$,多框组合施工可节省投资。框架式冷却塔适宜于冷却水量较大的使用场合,对北方寒冷地区有较长的使用寿命;可逐个检修和更换填料而不影响生产的正常运行,但造价高,遇到有腐蚀性的气体或介质进入水体时,要在混凝土表面进行涂层防护处理。

4.1.6.6 玻璃钢冷却塔

壳体由玻璃钢制作的机械通风冷却塔称玻璃钢冷却塔。目前已经有系列化产品,由于这类产品规格齐全,场地安置适应性强,排列灵活,既可以整体运输安装,又可以在现场拼装,价格相对比较便宜,很适合化工、制冷、轻工、制药等行业选用。玻璃钢冷却塔适宜组合使用,单框的处理水量约 $150\sim 600\text{ m}^3/\text{hr}$,可以组合 $2\sim 12$ 台,组合后因通风条件改变,处理水量应重新计算。

4.1.7 冷却水的传热和传质过程

冷却水系统的传热过程发生在冷却水的全流程,但主要过程发生在冷却塔和换热器。在换热器内,高温的工艺介质经间壁把热量传给低温的冷却水,两者温差愈大,传热推动力愈大,冷却效果也愈好。因此,尽可能使冷却水的温度低一些,对生产工艺是有利的。在生产实际中,对一些温度较高的换热器采用部分地下水或冷冻水就是为了满足生产的需要。在换热器的过水金属表面,壁面温度和水温都最高,所以金属发生腐蚀和生成沉积物的可能性及动力也都最大。在冷却塔内,传热有两种情形,一是较高温度的水与较低温度的空气接触传热,在热量传递的过程中,传导和对流都在起作用,以传导为主,冷却水与空气之间直接接触传递的热量 q 由式(4-1)决定:

$$q_{\text{传}} = k_{\text{传}} \cdot A \cdot \Delta t \quad (4-1)$$

热系数 $k(\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 主要由流体的流动状态和物料特性所决定, A 为气液两相真实的传热面积(m^2), Δt 为两相的温度差($^{\circ}\text{C}$), 实际计算时 k 和 A 都很难确定,只能相对地说,在冬季气温低,接触传热的作用占的比例增大;在夏季气温高,接触传热作用占的比例减小。这部分热量的传递通过温度显示出来,称为显热,它还与空气的相对湿度密切相关。二是冷却水在冷却塔中由于气化而从液相带到空气中的潜热量。进入冷却塔的空气其相对湿度一般总小于 100%,而在填料处水膜表面的空气、水蒸气已达饱和状态,水蒸气就不断借湿含量差扩散到空气中去,也就是说,只要水表面的饱和蒸汽压比空气中的水蒸气分压大,水表面的蒸发就必然会存在。蒸发传热的过程使一部分冷却水从液相转移到空气中,所以蒸发传热是水的传质过程。由于水有很高的汽化潜热,因此水汽化从冷却水中带走的热量占冷却塔中总传递热量的极大部分。蒸发潜热传递的热量 q 由式(4-2)计算:

$$q_{\text{汽}} = \gamma \cdot E \quad (4-2)$$

式(4-2)中的 γ (kcal/kg)为该水温下的汽化热, E (kg)为蒸发水量,在工程上蒸发水量 E 无法计量,常用式(4-3)估算:

$$E = (0.001 + 0.000\ 02\ T)(t_1 - t_2)R \quad (4-3)$$

蒸发水量 E (kg/hr)与气温 T ($^{\circ}\text{C}$)、冷却水进出冷却塔的温度 t_1 ($^{\circ}\text{C}$)和 t_2 ($^{\circ}\text{C}$)、冷却水的流量(m^3/hr)相关。蒸发水量 E (kg/hr)也可以经过测定用式(4-4)进行计算:

$$E = W_{\text{空气}} \cdot (m_2 - m_1) \quad (4-4)$$

蒸发水量 E 取决于进入冷却塔的空气质量 W 空气(m^3/hr)和进出冷却塔空气的含湿量 m_1 (kg/m^3)和 m_2 (kg/m^3)的大小。随着水在冷却塔中蒸发过程的进行,蒸汽的不断向气相逸出,与蒸发水量 E 相当的水中溶解物质和固体颗粒杂质仍残留在冷却水中,这些物质的浓度不断提高,水中的杂质浓缩了,习惯上说水质浓缩了。除此以外,冷却塔中还发生着一些相关的传质过程:

(1)冷却塔内热水与空气的逆流传热过程中,同时发生着热水对空气的良好洗涤作用,空气中的飘尘等固体颗粒随之进入冷却水水体。因此,敞开式循环冷却水中,悬浮物的增长速度远快于溶解物质的增长速度,这些悬浮颗粒影响金属表面膜的致密性,损坏保护膜完整性,促进金属腐蚀的速度,加快沉积物的聚集。粘附在填料表面,为微生物滋生提供营养源等。空气向水体传质的量是很惊人的,有时会成为冷却水运行障碍的控制因素。以冷却水量 $1\ 000\ \text{m}^3/\text{hr}$,水温差 5°C 的冷却系统为例, 1kg 的冷却水水温降低 1°C 约需要 0.12m^3 空气,根据 GB 3095—96 环境大气质量标准,二级 TSP 值为 $0.3\text{mg}/\text{m}^3$,全年以 300 个工作日计,进入水体的悬浮物量有 $1\ 296\text{kg}$,当它在冷却水系统中形成含水率为 80% 的粘泥,则有庞大的体积。与此同时进入水体的还有沙粒、树叶、昆虫、微生物及新陈代谢产物和二氧化硫、硫化氢、氨等可溶解气体。

(2)空气对冷却水有类似的气提作用,结果会造成水中二氧化碳的外逸,当水中有一定碱度含量时,二氧化碳的外逸会改变水中的碱度组成,加快重碳酸根向碳酸根的反应速度,表现出循环水的

pH 值比补充水高,必然使碳酸钙等结垢析出的倾向增加。这一变化与下列一些反应式相关:

相转移: $\text{CO}_2(\text{aq}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{atm})$

水相: $\text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_2$

$\text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

$\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$

$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \longrightarrow \text{CaCO}_3$

(3)冷却水中,溶解氧在对金属腐蚀过程中消耗的量会在冷却塔内气液交界处得到充分补充,所以冷却水中的溶解氧总是饱和的,一旦发生的金属腐蚀过程就会不断进行下去。

(4)冷却塔处有良好的光照、适宜的温度、好氧的环境和充足的养料,这些条件十分有利于微生物的繁衍,在水流的冲刷下,部分微生物及其新陈代谢产物夹带着粘泥不断进入水体。

(5)生产过程中产生的固体粉末和气体会随着气流吸入冷却塔内,有的进入水体增加 COD 值,有的会粘附在冷却塔的填料表面,有的还会在填料空隙处发生聚合、交连等反应,形成粘稠糊状物质,阻断水流通道的,减少淋水密度,严重时会使填料压塌,甚至会迁移到冷却水系统的各个部位,堵塞换热器的列管。由于它与微生物粘泥夹杂在一起,常错误判断为微生物粘泥运行障碍。

(6)生产过程物料的泄漏。换热器腐蚀穿孔使压力高的工艺物料进入冷却水中,像氢离子等侵蚀性组分或氧化性物质大量进入冷却水后会快速腐蚀金属,造成严重的后果。如冷却 HCl 和 Cl_2 气体的冷却水,当系统哪怕有一个点蚀穿孔时,立即有大量的气体溶解进入冷却水,使冷却水成酸性介质,整个冷却水系统可以在短时间内腐蚀毁坏;又如,石油化工厂泄漏芳烃抽提溶剂环丁砜后,在水中逐渐降解生成酸性聚合物丙磺酸、醋酸和丙烯酸,最终还能生成一部分二氧化硫,它在水中有一定的潜伏期,不容易被发现,它能使原有的水处理剂失效,生物粘泥大量沉积,运行费用急剧增加。

4.1.8 冷却水系统的物料平衡分析

4.1.8.1 水量平衡

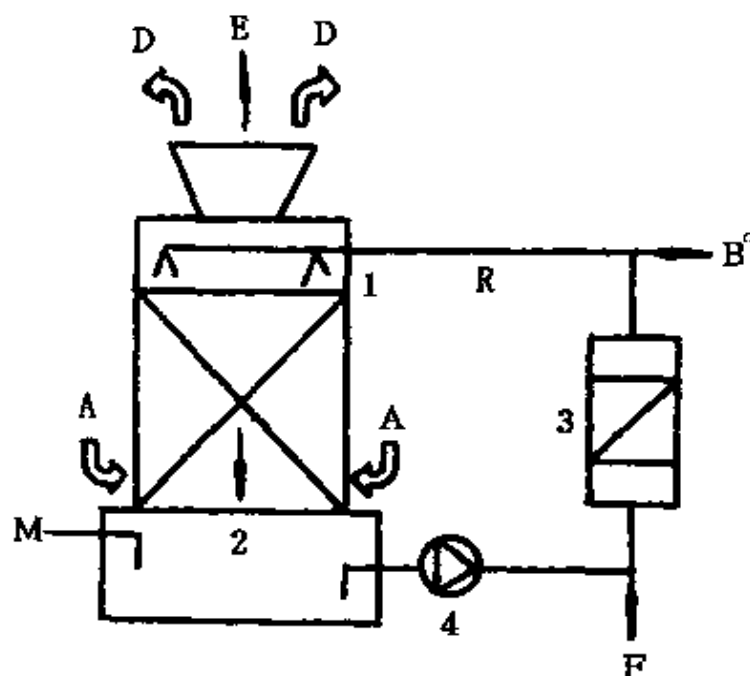


图 4-7 敞开式循环冷却水流程简图

图 4-7 是循环冷却水的流程简图。用补充水充满集水池 2, 启动冷却水泵 4 直至水池水位稳定, 系统流量恒定, 这时系统的全部水容量称 $V(\text{m}^3)$, 冷却水的总流量为 $R(\text{m}^3/\text{hr})$, 冷却水流经换热设备 3 后经冷却塔 1 喷淋冷却后回集水池循环使用。在冷却塔顶部经过风机抽风, 带走蒸发水损失量 $E(\text{kg}/\text{hr})$ 和一部分夹带出的称为风吹损失量 $D(\text{m}^3/\text{hr})$ 的微小水珠, 风吹损失量 D 与冷却塔内空气流量、水气比和塔的性能如收水器的效率等因素有关, 一般为循环水量 R 的 0.01%—0.05%。这部分水不但损耗了冷却水水量, 增加了药剂的消耗, 也造成了环境的不舒适。空气 A 从冷却塔底部的百叶窗进入填料, 百叶窗兼有导风和挡水作用, 因此在百叶窗空隙有水的飞溅损失。在水泵、阀门等处有泄漏水损失量 $F(\text{m}^3/\text{hr})$ 和系统排污水量 $B^\circ(\text{m}^3/\text{hr})$ 。系统的用水需要由经过预处理的水源水提供, 很显然补充水量 $M(\text{m}^3/\text{hr})$ 由式(4-5)给出:

$$M = E + D + B^o + F \quad (4-5)$$

当把风吹损失水 D 、泄漏损失水 F 、排污水 B^o 和飞溅损失水等合并起来,看成是系统的总排污水量 $B(\text{m}^3/\text{hr})$,那么式(4-5)可简化成:

$$M = E + B \quad (4-6)$$

式(4-6)表示了冷却水系统的总水量的平衡。当系统实际上对循环冷却水有二次提升甚至有三次提升时,由一些非正常因素造成水量不平衡,如钢铁厂、化肥厂、空分厂等由于水泵间性能的差异,用户用水量的变化,工程设备的分期投产等因素经常出现水流不稳定、水量不平衡,引起水泵损坏、工艺设备冷却水的水压水量波动,给生产带来混乱。通常通过调节水泵运行状态,选用调速水泵,并实现水位水压水量连锁,采用流量调节阀或旁通阀等。所以循环冷却水的水量平衡有理论数据上的平衡和实际操作上的平衡。

4.1.8.2 冷却水浓缩方程式

从冷却塔顶部逸出的蒸汽 E 是纯水,而把水中的溶解物质和悬浮物颗粒都留在了水中,补充水中含有的溶解物质,随着冷却水的运行,水质在不断浓缩过程中。从系统各个部位排出的水的水质有一些差别,如经过换热器后,结垢使得水中的碱度和硬度有所降低,经过冷却塔喷淋后,水中碱度组成变化了,溶解氧浓度增加了。但对于每一个循环来说其变化是很微小的,在计算时视其浓度相等,以 c_R 表示水中总溶解盐的含量,以 c_M 表示补充水中总溶解盐的含量,则定义冷却水的浓缩倍率 N :

$$N = c_R / c_M \quad (4-7)$$

在实际操作过程中,对循环水进行浓缩倍率计算时,由于测定水中全部溶解的盐很麻烦,因此常选择一些只跟水体的浓缩同步增加,而不受其他因素,如腐蚀、药剂降解、受热、结垢、随药剂组分进入水体等干扰和影响的组分代表水中溶解盐浓度来进行计算,通常选用较多的有 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 SiO_2 和电导率或总溶解固体等。浓缩倍率是一个相对量的概念,不能用浓缩倍率的高低来简单评

定药剂的性能,但能反映冷却水系统运行的管理水平,如一个地方地表水的含盐量很低,运行浓缩五倍以后还比另一个地方的补充水的含盐量低。

冷却水运行稳定后,在一个确定的浓缩倍率时,进入水体盐的量为 $M \cdot c_M$,应该等于排出系统外盐的量 $B \cdot c_R$,由此得到:

$$\frac{c_R}{c_B} = \frac{B}{M} = N$$

代入式(4-6)后得到:

$$M = \frac{N \cdot E}{N - 1} \text{ 和 } B = \frac{E}{N - 1} \quad (4-8)$$

很显然,一个循环冷却水系统的循环水量和冷却水温差设计确定后,控制运行的浓缩倍率就是控制了系统的补充水量、排污水量,也就实现了系统的水量基本平衡。以一个循环水量为 $1\,000\text{ m}^3/\text{hr}$ 系统为例,气温为 28°C ,进出口冷却水温差保持 8°C ,那么根据式(4-3),得蒸发水量 E 为 $12.5\text{ m}^3/\text{hr}$,这个系统补充水量和排污水量与运行浓缩倍率的关系见表4-1和图4-8。

表 4-1 补充水量、排污水量与浓缩倍率对应值

N	1	1.5	2	2.5	3	4	5	10	15	20	25
M	1 000	37.5	25	20.8	18.8	16.7	15.6	13.9	13.4	13.2	13
B	1 000	25	12.5	8.3	6.3	4.2	3.1	1.4	0.9	0.7	0.5

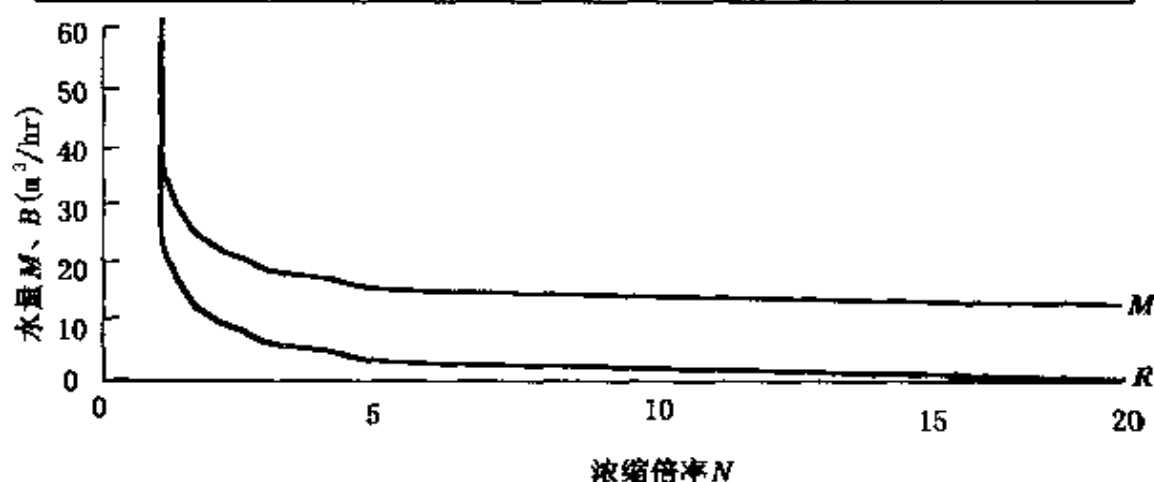


图 4-8 补充水量、排污水量与浓缩倍率的关系

分析表 4-1 和图 4-8 可以充分认识到:

(1) $N = 1$ 是指直流水状态,这时补充水量等于排污水量,式 4-8 不适用。

(2) 冷却水循环运行的节水效应是十分明显的,当 $N = 2$ 时,补充水量不是循环水量的一半,而只有循环水量的 2.5%。

(3) 冷却水循环运行的环保效应也是十分明显的,当 $N = 2$ 时,向环境的排污水量只是循环水量的 1.25%。

(4) 随着浓缩倍率的增大,系统的补充水量和排污水量都下降,但水中溶解盐类等杂质成倍增加,水质条件恶化了。当 $N > 10$ 倍以后, $M \approx E$,说明水的补充主要用于蒸发损失。当冷却塔的风吹损失和系统泄漏损失有一个定量排污值时,系统运行的浓缩倍率是一个有限值。

(5) 设计补充水量和排污水量受运行的浓缩倍率控制,在操作上只要改变排污水量和补充水量就可以改变系统运行的浓缩倍率。当系统刚开车时,为了尽快达到设定的运行浓缩倍率值,可以关闭排污阀;而当浓缩倍率过高时,可以加大排污水量同时加大补充水量,实现浓缩倍率的短时间恢复。当系统设定了操作运行工艺参数后,从一个平衡状态转变到另一个平衡状态需要足够的运行时间,是系统处于稳定状态下的变化,是安全平稳的操作。现以水中一个只依浓缩倍率变化而变化的稳定存在的离子为例,说明离子的浓缩过程方程式:设定系统在水位恒定时的保有水量 $V(\text{m}^3)$,补充水的含盐浓度和组成不变,那么水中某一组分的瞬时变化量为 Vdc_i ,它等于补充水给这一组分的瞬时增加量 $Mc_i dt$ 和排污水对这一组分的瞬时减少量 $Bc_i dt$ 之和,以式 4-8 表示:

$$Vdc_i = Mc_i dt + Bc_i dt \quad (4-9)$$

设初始状态 t_0 时该组分的浓度为 c_0 ,则到 t 时该组分的浓度可对式(4-9)进行变量分离后积分得:

$$\int_{c_0}^{c_i} \frac{1}{\frac{Mc_M}{V} - \frac{Bc_i}{V}} dc = \int_{t_0}^t dt$$

经整理后得到:

$$c_i = \frac{Mc_M}{B} + \left(c_0 - \frac{Mc_M}{B} \right) e^{-\frac{B}{V}(t-t_0)} \quad (4-10)$$

$\frac{M}{B}c_M$ 是 i 组分按浓缩倍率要求设定的运行浓度,当系统保有水量 $V(\text{m}^3)$ 很大时,达到设定值需要运行很长的时间,只有采用开启或关闭排污、补充水阀门的变量操作,才能快速实现。 $\frac{M}{B}c_M > c_0$ 是冷却水的浓缩过程,假设某冷却水系统 $M = 45\text{m}^3/\text{hr}$, $B = 15\text{m}^3/\text{hr}$, $V = 2000\text{m}^3$, $c_M = 100\text{mg/L}$, $c_0 = 100\text{mg/L}$,组分 i 随时间的浓缩过程曲线见图 4-9。 $\frac{M}{B}c_M < c_0$ 是冷却水的稀释过程,上述冷却水系统在运行过程中出现组分 I 的浓度达 500mg/L 时,它随时间稀释过程曲线见图 4-10。像这样的系统,达到运行的设定值约需要无穷长的时间,即使达到设定值的 95%,也要 300 小时以上。水中所有的杂质,只要没有额外的消耗和补充,都遵循这一浓缩规律。同样这个系统,关闭排污阀,只补充蒸发水量的损失,那么不到 90 小时就能达到设定的浓缩倍率。

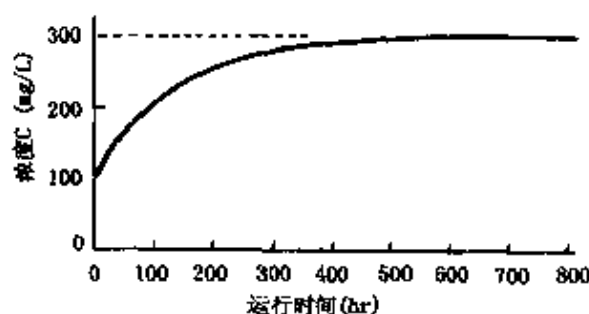


图 4-9 水中组分浓缩过程曲线

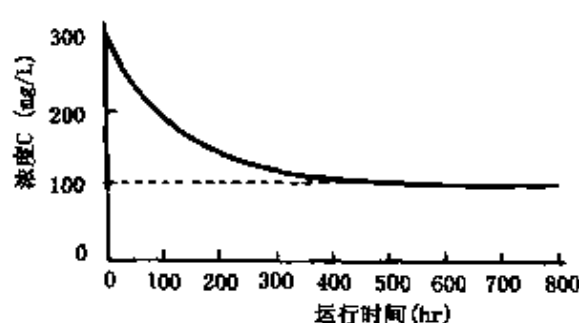


图 4-10 水中组分稀释过程曲线

4.1.8.3 冷却水中药剂浓度和投加方式

冷却水处理技术是针对水中杂质所引起的一系列运行障碍,投加水处理药剂是重要内容之一。投加到水中的药剂其浓缩规律与其他溶解物质一样,随着水的蒸发而浓缩。在实际运行的过程中,水处理药剂可以随补充水同步进入循环水系统,也可以直接投加到水池中或输水管道内。药剂进入系统后会随着排污、泄漏和风吹损失水量等因素离开系统。水处理药剂会在金属表面吸附,会在水中悬浮颗粒上吸附,会与粘泥一起沉积,药剂在水中会水解、反应、挥发、生物降解,这些过程会使水中药剂浓度下降。因此,循环水中的水处理药剂量和浓度随时间而下降。若只考虑药剂随排污等水损失而减少的量,只要系统保有水量保持不变,水池水位恒定,那么系统药剂瞬时变化量 Vdc 等于瞬时水损失带走的药剂量 $-Bcdt$:

$$Vdc = -Bcdt$$

进行变量分离并假定水处理药剂是瞬时全部投加到水中,并且在水中迅速混合溶解均匀,同时设定 t_0 时刻的药剂浓度为 c_0 ,按下式积分:

$$\int_{c_0}^c \frac{1}{c} dc = \int_{t_0}^t -\frac{B}{V} dt$$

整理化简得:

$$c = c_0 e^{-\frac{B}{V}(t-t_0)} \quad (4-11)$$

为了保证水处理药剂作用的可靠性,必须及时投加水处理药剂以补充运行过程中的损失。由于药剂损失的诸多因素,不可能实际计算确切的损失量,通常加药的参照依据有:① 根据一个周期内的补充水量,按配方浓度投加;② 根据一个周期内的排污水量,按配方浓度投加;③ 根据水质药剂浓度分析值与配方设定值的差乘以系统保有水量的数值。

药剂的投加方式有两种:一个运行周期内间隙定时投加,水中

药剂浓度的波动较大,间隔时间愈长,药剂的浓度波动愈大,相应药剂的消耗也较大;整个运行周期内连续投加,包含连续排污、连续补水和连续加药,水中药剂浓度基本稳定,运行平稳效果好,药剂的消耗最省,见图 4-11。由于药剂的取样分析需要一定的时间,药剂的投药操作与水中实际浓度存在着滞后现象,为了改变这一状况,工程技术人员作了很多有效的实践,归纳起来有:① 补充水实施脉冲水表计量,脉冲信号控制加药计量泵运作;② 用单片机把电导率仪或离子电极、排污阀、补充水阀和加药计量泵连接起来自动操作;③ 对水处理药剂实施在线检测,由检测到的浓度信号控制排污阀、补充水阀和加药计量泵动作;④ 加药计量泵定时恒速注入。

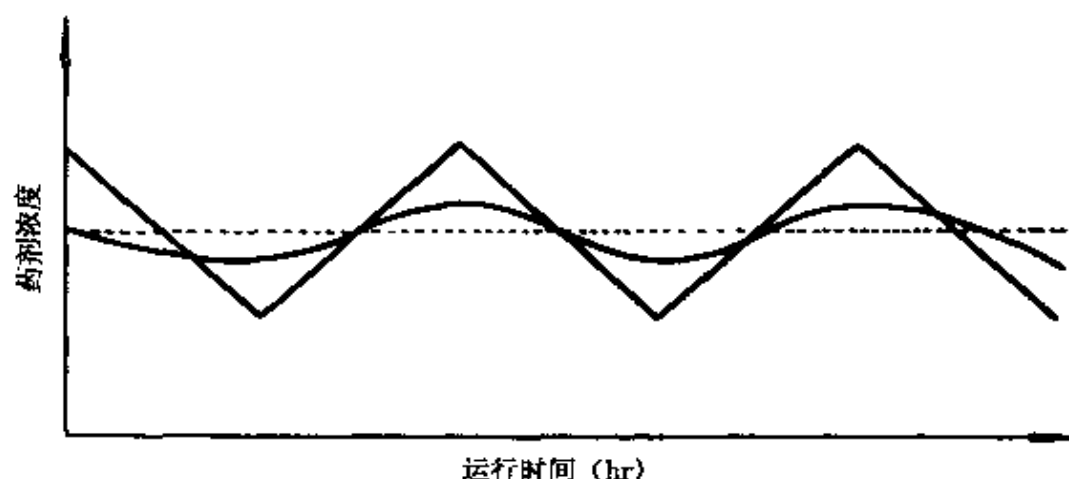


图 4-11 投加方式与水中药剂浓度分布

折线—间歇投加;波线—连续投加;虚线—设定值

冷却水中药剂数量和浓度的变化受多种因素的制约,不管采用哪种加药方法,都要取水样分析药剂浓度后,对加药有关的参数如母液浓度、药液流量、注入时间等进行必要的修正和调节。

4.1.8.4 冷却水中浊度变化和旁滤技术

冷却水在浓缩的过程中,水中实际浊度值大于补充水的浊度乘以浓缩倍率所得值。冷却水中任何一种杂质的含量超过该浓缩倍率下的设定值,在实际操作上都要加大排污水流量,这样会直接

影响到系统浓缩倍率的控制。浊度代表了水中悬浮物颗粒和某些胶体的含量,这些物质除了补充水中带入系统以外,空气中小于0.01mm的尘埃颗粒洗涤进入水中也将是浊度的组成部分,水中某些有机物的聚集或脱稳,腐蚀产物、微生物的新陈代谢物,泄漏的工艺介质等都是浊度的一部分。水中的浊度物质会吸附水处理药剂,水中浊度物质沉积到金属表面以后会造成传热不均匀和产生局部腐蚀,水中的浊度物质会成为难溶解无机晶体的晶核而加快结垢速度,水中的浊度物质也必然会有利于微生物的滋生和繁衍。降低水中浊度的方法是排污和过滤。加大排污的结果降低了运行的浓缩倍率,增加了水和水处理药剂的消耗。对全部循环水实行过滤,无论是工程投资还是运行动力消耗都是不能接受的。通常在循环水系统的管路上引出一部分水进行过滤,过滤后的清水返回循环水系统,截留的浊度组成物质排出循环水系统外,这一过程称为旁滤技术。只要分流出适当量的循环水,水中的浊度就可以与溶解盐类同步增长,甚至可以设定一个运行安全的极限值。总之,循环冷却水在循环过程中受到环境污染或需要较高浓缩倍率运行时,采用旁滤技术既经济又安全。旁滤水可以从循环水泵的出口管上安装支管分流,也可以从热交换器冷却水的出口直至上冷却塔前的管道上均可安装支管分流。旁滤设备一般可选用压力式机械过滤装置或重力式无阀滤池。旁滤分流支管的引出点压力应与选用设备的参数匹配。根据物料平衡的原则,在确定的运行浓缩倍率下,设循环水中的浊度在没有使用旁滤器前为 C_0 (mg/L),为了使循环水在规定的浊度 C_R (mg/L)下安全运行,特设置旁滤器,选用的旁滤器出水浊度为 C_S (mg/L),当系统排污量为 B (m³/hr) 时,很显然排污水中带出的浊度物质质量的差值由旁滤器带走:

$$BC_0 - BC_R = Q_d(C_R - C_S) \quad (4-12)$$

$$\text{系统的旁滤水量: } Q_d = \frac{B(C_0 - C_R)}{C_R - C_S} \text{ (m}^3\text{/hr)} \quad (4-13)$$

根据运行的经验,旁滤水量与循环水量之比(S:R)一般控制在2%~5%。《工业循环冷却水设计规范(GB50050-95)》中考虑了补充水 and 环境空气质量的影响,提出了旁滤水流量的计算公式:

$$Q_{sf} = \frac{Q_m \cdot C_{ms} + K_s \cdot A \cdot C_s - (Q_b + Q_w) \cdot C_n}{C_n - C_{ss}} \quad (4-14)$$

式中 Q_{sf} ——旁滤水流量(m^3/hr);
 Q_m ——补充水流量(m^3/hr);
 C_{ms} ——补充水的悬浮物含量(mg/L);
 K_s ——悬浮物沉降系数,可由试验确定,一般取0.2;
 A ——冷却塔空气流量(m^3/hr);
 C_s ——空气含尘量(m^3/hr);
 Q_b ——排污水流量(m^3/hr);
 Q_w ——风吹损失水量(m^3/hr);
 C_n ——循环水中悬浮物含量(mg/L);
 C_{ss} ——旁滤出水中悬浮物含量(mg/L)。

对于特殊的水质,旁滤技术也可以用来去除循环水中的碱度、硬度、某种离子或其他杂质,其旁滤水流量应根据浓缩或污染后的水质成分、循环冷却水水质标准和旁滤处理后可达到的出水水质等因素按式(4-15)计算确定。

$$Q_{sf} = \frac{Q_m \cdot C_{mi} - (Q_b + Q_w) \cdot C_{ni}}{C_{ni} - C_{si}} \quad (4-15)$$

式中 C_{mi} ——补充水中某项成分的含量(mg/L);
 C_{ni} ——循环水中某项成分的含量(mg/L);
 C_{si} ——旁滤出水中某项成分的含量(mg/L)。

4.1.8.5 循环冷却水的水质标准

循环冷却水的水质标准见表4-2。

表 4-2 循环冷却水水质标准(摘自 GB50050-95)

项 目	单 位	要 求 和 使 用 条 件	允 许 值
悬浮物	mg/L	根据生产工艺要求确定	≤ 20
		换热设备为板式、翅片管式、螺旋板式	≤ 10
pH 值		根据药剂配方确定	7.0~9.2
甲基橙碱度	mg/L	根据药剂配方及工况条件确定	≤ 500
Ca^{2+}	mg/L	根据药剂配方及工况条件确定	30~200
Fe^{2+}	mg/L		< 0.5
Cl^-	mg/L	碳钢换热设备	$\leq 1\,000$
		不锈钢换热设备	≤ 300
SO_4^{2-}	mg/L	$[\text{SO}_4^{2-}]$ 与 $[\text{Cl}^-]$ 之和	$\leq 1\,500$
		对系统中混凝土材质的要求按现行的《岩土工程勘察规范》GB50021-94 的规定执行	
硅酸	mg/L		≤ 175
		$[\text{Mg}^{2+}]$ 与 $[\text{SiO}_2]$ 的乘积	$< 15\,000$
游离氯	mg/L	在回水总管处	0.5~1.0
石油类	mg/L		< 5 (此值不应超过)
		炼油企业	< 10 (此值不应超过)

4.2 冷却水对金属的腐蚀与控制技术

4.2.1 冷却水对金属产生腐蚀的原因

常用的金属材料如碳钢、不锈钢、铜、铝等在冷却水中都会发生腐蚀。取一片碳钢片放在冷却水中,碳钢表面很快生锈了。由于金属和冷却水溶液的作用,使金属材料转化成离子或化合物而遭受损害并且使其使用性能恶化的现象称为冷却水对金属的腐

蚀。冷却水对金属腐蚀的实质是水中的悬浮物、胶体、溶解盐类及溶解气体等杂质中氧化性的物质对金属发生物理的、化学的和电化学反应的结果。

把某金属放在只含这种金属离子组成盐的水溶液中,用标准氢电极作参比电极,可测得二者组成原电池的电动势的存在,这个电动势称为金属电极的相对电极电位。当金属离子活度为 1M 时,测得的电动势称为金属电极的标准电极电位。任何一个金属电极反应在确定的温度和离子活度下都有一个平衡电极电位值,它标志着电极反应的平衡,同时也标志着在金属与水溶液组成的界面上电荷和物质的交换都是可逆的。常见的金属电极反应相对于标准氢电极(SHE)的标准平衡电极电位见表 4-3。金属标准电极电位的大小反映出金属被氧化和还原的能力。把铁放在水溶液中,界面的水原子受到水分子的作用会克服晶格的束缚进入界面水一侧,而把电子留在金属铁上,发生 $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$ 的电极反应,从而使铁在水中带负电,其电极电位为 φ_1 ; 同样金属铜放在含铜离子的水中,水中的铜离子会被吸引束缚在金属铜表面,从而使铜在水中带正电,产生 $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}$ 的电极反应,其电极电位为 φ_2 。有时候水中的某种物质会借助金属表面进行得失电子的过程,金属本体没有直接参加该电极反应。如水中的氧气能在水分子的参与下从金属表面夺取电子而发生 $4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}$ 的电极反应;又如,水中的氢离子在水分子的参与下到金属表面结合电子而发生 $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}$ 的电极反应,其电极电位为 φ_0 。在一定的条件下,每个电极反应都有各自的电极电位值,典型的电极反应的标准平衡电极电位见表 4-3。表中电位值较负的金属容易腐蚀,电位愈负的金属愈活泼,腐蚀倾向愈大。凡电位值低于氢电极反应的,则可能被酸腐蚀;凡电位值低于氧电极反应的,则可能被溶解氧腐蚀。因此,金属铁、铜、铝等在与空气接触的冷却水中都能发生腐蚀。

表 4-3 电极反应标准电极电位值(25℃)

电极反应式	电位(V)	电极反应式	电位(V)
$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3\text{e}$	1.42	$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}$	-0.140
$2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{e}$	1.358	$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}$	-0.23
$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$	1.229	$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2\text{e}$	-0.27
$\text{Pd} \rightleftharpoons \text{Pd}^{2+} + 2\text{e}$	0.83	$\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}$	-0.402
$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}$	0.799	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$	-0.44
$2\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}$	0.798	$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}$	-0.71
$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}$	0.771	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$	-0.763
$4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}$	0.401	$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{e}$	-1.68
$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}$	0.337	$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}$	-2.38
$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	0.000	$\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{e}$	-2.71
$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}$	-0.126	$\text{K} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{e}$	-2.92

金属浸在冷却水中,金属电极反应和水中存在的氧化性物质的电极反应组成了原电池,即失去电子是靠金属电极反应的过程,而得到是靠水中氧化性物质这一电极反应的过程,它们同时在金属表面发生,因此可以说,这两个电极反应在金属与水的界面上产生了耦合。在耦合着的这一对电极反应中,电极电位低的金属被氧化了,电极电位高的氧化性物质被还原了。不可逆的电极反应过程表明金属在冷却水中以一定的速度腐蚀着。很明显,金属在冷却水中发生腐蚀的推动力来自金属电位与氧化性物质的电位的差值,理论上这两个电极反应组成原电池的工作电流 $I = \frac{\varphi_0 - \varphi_M}{R}$, 式中, R 为两个电极反应不可逆进行过程中的阻力总和。

组成腐蚀电池的两个电极反应之间有电流通过时,起氧化反应的金属电极的电位会向正方向移动,发生阳极极化;起还原反应的另一个电极反应的电位会向负方向移动,发生阴极极化,各自偏离原来的平衡电位。极化是电极反应按某一方向不可逆进行时所遇到的阻力的表现,在数值上等于该电极反应按确定的反应速度不可逆进行时所需要的推动力。极化的结果使两个电极反应之间的电位差缩小,从而使反应速度受到了限制,从这个意义上讲,极化是减

少金属腐蚀的一种有益作用。上述电极反应的机理表明,金属在水中发生腐蚀是一个电化学过程,当两个电极反应间有电荷转移的同时,不可避免发生了物质性质的改变。通常约定,电极电位较低的金属,即电池耦合对中起氧化反应的电极,称为阳极;电极电位较高的电极反应,即电池耦合对中起还原反应的电极是阴极。总之,比水中杂质形成的电极反应的电位更低的金属,在水中都有可能腐蚀。金属在水中发生腐蚀的电化学过程见图 4-12 所示。

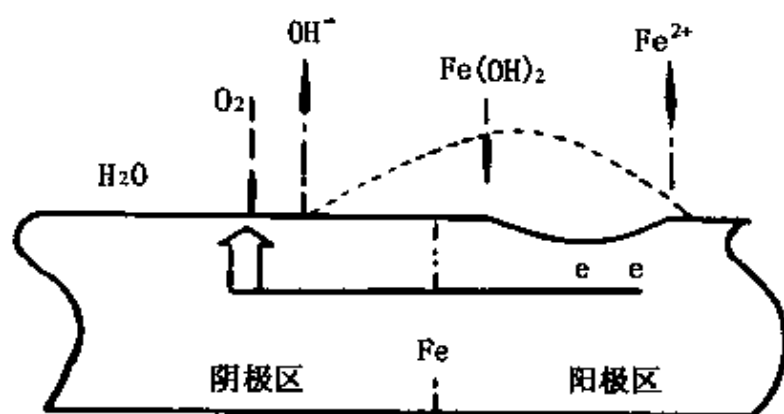


图 4-12 铁在水中电化学腐蚀示意图

电极反应的阻力也会来自参与电极反应的物质在金属水界面迁移扩散过程中所遇到的障碍。例如,阳极反应生成的金属离子来不及迁移扩散到冷却水的主体内而聚集在金属的表面,使得阳极电位升高而发生阳极极化;水中氧化性物质不能及时扩散到金属表面结合电子,使阴极电位降低而极化,这样的极化称为浓度极化。浓度极化的结果会使金属在某些水溶液中的腐蚀速度限制在一定的范围内。例如,不同含碳量的碳钢在同一个冷却水中有很接近的腐蚀速度。

电极反应的阻力还会来自耦合着的两个电极反应间的欧姆阻抗或金属界面的新生成相。例如,电导率很低的水溶液、金属表面在某些因素的作用下生成的钝化膜、缓蚀剂保护膜、化学转化膜、涂料膜层等,这些因素组成了电阻极化的主要内容。

组成腐蚀电池的两个或两个以上的电极反应都在金属水界面

上发生,金属一般是良导体,也是等势体,如果不存在阴阳电极之间的欧姆阻抗,阴阳电极反应最终有一个共同的电位值,称为耦合对的非平衡电极电位,也叫腐蚀电池的自腐蚀电位 φ_c 。在电化学测量时被称为开路电位。自腐蚀电位的客观存在,好像组成腐蚀电池的电极反应间的电位差消失了,腐蚀反应的推动力没有了,这是一种片面的表观现象。在自腐蚀电位 φ_c 下,对于组成腐蚀电池的每一个电极反应而言,阳极反应的不可逆速度 i_{an} 的推动力是 $(\varphi_c - \varphi_m)$, 阴极反应的不可逆速度化的推动力是 $(\varphi_o - \varphi_c)$, 它们都按电化学机制进行:

$$i_{an} \approx i_m^o e^{\frac{(\varphi_c - \varphi_m)}{\beta_a}} \quad \text{或} \quad i_k \approx i_k^o e^{\frac{(\varphi_o - \varphi_c)}{\beta_k}} \quad (4-16)$$

式中: Tafel 常数 β_a, β_k 反映了金属与水界面电荷传递的难易程度, 而电极反应的交换电流密度 i_m^o 和 i_k^o 是各个电极反应所具有的能力。当反应达到稳定时, 金属氧化的阳极反应速度 i_{an} 等于冷却水水中某物质还原反应的速度 i_k , 这时定义:

金属腐蚀反应的速度 $i_c \equiv i_{an} = i_k$

称为金属在冷却水中的自腐蚀电流密度, 见图 4-13。

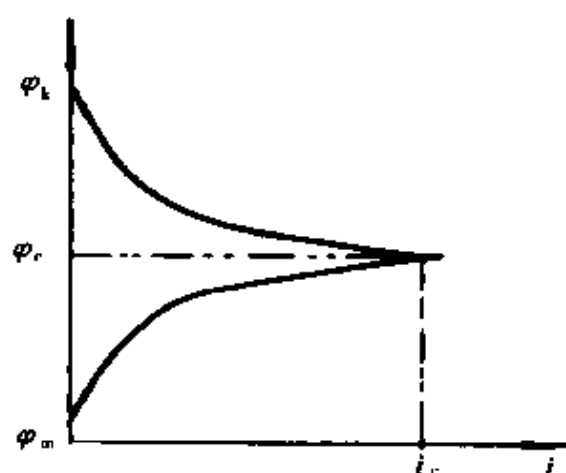


图 4-13 电极反应的耦合

金属在冷却水中很自然地会暴露出它业已存在的电化学不均匀性, 在某个时刻, 阳极反应和阴极反应能在金属表面的不同点上

进行,常常形成了许多人类肉眼无法直接看到的阳极点和阴极点,它们之间无序地构成微腐蚀电池。这种微腐蚀电池不停地进行的结果,形成了金属在冷却水中的全面腐蚀,从统计的结果表现为均匀腐蚀。例如,金属本身化学成分的不均匀性的碳钢,铁素体是阳极点,碳素体(Fe_3C)是阴极点,腐蚀的结果使金属表面失去光泽、重量减轻、厚度减薄。又如,金属晶相组织的不均匀性会使得晶界为阳极,晶粒为阴极,会产生穿晶、开裂等局部腐蚀。再如,金属表面物理状态的不均匀性:受力不均匀、变形不均匀、表面膜不完整和不致密,存在温度差、盐浓度差、氧浓度差等会使阳极反应和阴极反应宏观化,从而形成宏观腐蚀性质的局部腐蚀。

当改变金属在水中所处的条件,如升高温度、增加流速、强制搅拌和添加能把金属氧化的物质时,腐蚀电池中的电极反应的不可逆反应的阻力减少了,这种消除或减弱极化的现象习惯上叫做去极化。去极化的结果必然促进了金属的腐蚀,如及时补充冷却水中的氧气或急剧降低水的 pH 值等,都可能会快速地增加金属的腐蚀速度。

由于腐蚀电池是由相关的电极反应所组成的,从图 4-13 可以看到,腐蚀电池至少有两个电极反应所组成,它们之间存在着电位差,从研究金属在冷却水中的腐蚀基本命题出发,其中必有处于低电位的金属电极。当条件有利于其中任何一个电极反应时,金属在水中的腐蚀速度就加快;反之只要改变条件抑制其中任一个电极反应的速度,金属在水中的腐蚀速度就降低。为了说明这个概念,假定只考虑金属在水中腐蚀过程阳极和阴极极化程度的相对大小,而把腐蚀电

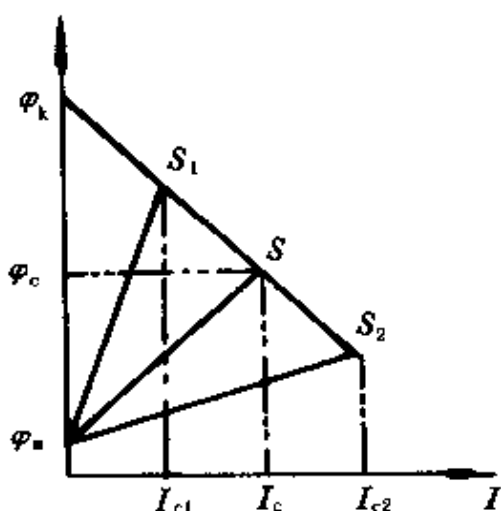


图 4-14 腐蚀极化图

池中电极反应的电流强度与电极电位的关系简化成线性规律,那么图 4-13 就演化成图 4-14,电化学上称腐蚀极化图。图中,腐蚀电池的金属电极反应的平衡电极电位为 φ_m ,相对应的阴极反应的平衡电位为 φ_k ,两个电极反应相互极化的结果相交于 S 点,其中对应的横坐标是腐蚀电流 I_c ,纵坐标是腐蚀电位 φ_c 。当系统中出现有利于阳极反应时,两个反应相交于 S_2 点,腐蚀电流增加到 I_{c2} ;当系统中增加阳极反应的阻力时,两个反应相交于 S_1 点,相应腐蚀电流下降到 I_{c1} 。如果能同时抑制阳极反应和阴极反应的过程,腐蚀电流一定能下降到相对应的程度。

铁基金属在通常的冷却水中的腐蚀表现出自腐蚀电位 φ_c 比较接近金属电极的平衡电极电位 φ_m ,极化图中阳极极化曲线比较平坦,而阴极极化曲线则较陡,如图 4-15(a)。它是阴极控制的腐蚀过程,在这种体系中减少阴极反应的阻力会极大地促进金属的腐蚀,速度由 I_c 增加到 I_1 ;相反,促进阳极反应的因素不会使腐蚀速度明显增加,如冷却水中受硫化物污染和加速氧扩散时,水中二价硫离子能激活催化阳极反应,又使水中 Fe^{2+} 浓度下降,因而使得铁基金属的腐蚀速度极大地加快。

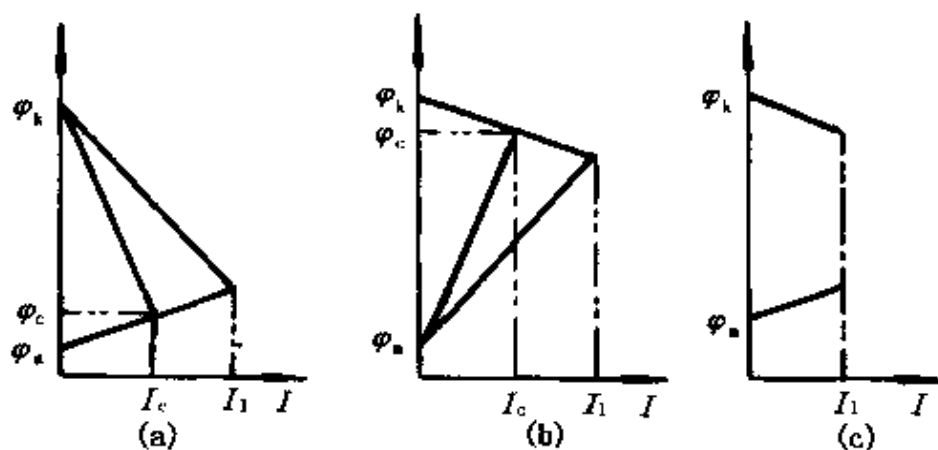


图 4-15 腐蚀控制过程图解

碳钢在较低 pH 值的冷却水中,或投加了阳极型缓蚀剂时,或处于一种钝化状态时,表现出腐蚀电位 φ_c 比较接近于阴极反应

的平衡电极电位 φ_k , 阳极反应极化曲线很陡而阴极极化曲线比较平坦, 见图 4-15(b)。这称为阳极控制的腐蚀过程, 在这种情况下若失去缓蚀剂的保护, 或由于某种原因冷却水的 pH 值突然降低等意外事故而使钝化的金属活化, 阳极反应的阻力减小了, 腐蚀速度由 I_c 很快增加到 I_1 。相反, 单纯促进阴极反应的因素, 一般不会使金属腐蚀速度发生明显的改变。

当金属在纯水或含盐量很低的水中, 或金属表面仅有水膜存在, 或金属表面有树脂类保护层, 或金属表面复合有其他非金属保护膜时, 即使阳极反应和阴极反应都很容易进行, 腐蚀速度也很小, 其大小主要由欧姆电阻决定, 如图 4-15(c) 所示, 称为欧姆电阻控制的腐蚀过程, 此时当水体受到盐类污染或表面保护层的损坏, 金属腐蚀将立即快速地进行。

冷却水的补充水可以使用江河湖泊等地表水, 也有使用含一定矿物质的地下水, 有的甚至直接使用海水作冷却水。金属在含氧化性物质的冷却水中测到的电位是非平衡电位, 它可以有稳定的值, 这种稳定性表示了阳极和阴极反应间电荷交换的平衡, 但各个电极反应物质性能的改变是不可逆的。把不同的金属和合金置于同一冷却水溶液中, 它们会表现出不同的腐蚀电位, 把这些腐蚀电位按大小排列起来成了电耦序表。各种金属在典型海水中和 3% NaCl 中的电耦序表可查阅有关手册得到。在某一种电耦序表中, 电位相距甚远的金属在冷却水中电连接时, 会产生电耦腐蚀, 尤其有较大阴阳极面积比时, 会在短时间内造成腐蚀穿孔破坏。合成氨厂的铜氨液进入冷却水中后, 哪怕水中只有 0.5mg/L 的铜离子, 也能使碳化水箱的铝冷却管在几天内就腐蚀穿孔而整体报废。在工程设计中, 不同金属在冷却水或在潮湿的气体中直接电连接时有发生, 但往往是造成腐蚀破坏以后才引起人们的重视。

不同的金属和合金在同一种水溶液中可以存在电位差, 同一种金属在不同的电解质水溶液中也会存在电位不一样, 甚至同一种金属把它的不同部位置于不一样的环境条件下, 如水的温度有

高低,含氧浓度有大小,溶解固体有多少也会产生电位差。金属与水接触的表面物理化学性质的不一样能明显出现阳极区和阴极区,如表面膜有裂缝和孔隙时,大面积的表面膜上是阴极区,而缝内和孔内是阳极区;金属设备在制造和安装过程中有损伤时,划伤或擦伤的部位是阳极;受力不均匀时,受到拉应力或应力较大的部位是阳极,有时隐性的应力也会造成腐蚀破坏(跨度较大的架空大口径输水管因自重而产生应力);金属受热不均匀时,高温端是阳极;金属表面的位错、滑移等缺陷处是微阳极等。

腐蚀电池的反应需要完整的电流回路。阳极产生的电子要靠金属本体传送到阴极去参加反应,电极反应产物要在离子导体中相互迁移,这要靠水的导电性能来完成,含盐量高的水、经过浓缩的水,从导电性能角度看,一定会加快金属的腐蚀,而使用除盐水作冷却水相对能降低金属的腐蚀。但是用软化水作冷却水时,只能促进金属的腐蚀,因为把高价金属离子置换成一价金属离子后,水的导电性更强,金属的腐蚀反应更容易进行了。有资料表明,金属在软化水中的腐蚀速度比在原水中快 1.5 ~ 3 倍,这一结果对循环冷却水的补充水的选择上应特别引起重视。

把金属放在冷却水中形成腐蚀电池后接上直流外电源,使其电位偏离原来的腐蚀电位 φ_c ,用电位值与产生的相对应的极化电流值作图,称为腐蚀体系的极化曲线图,见图 4-16。当电位从腐蚀电位 φ_c 开始升高时,是对腐蚀电池进行阳极极化;当电位从腐蚀电位 φ_c 开始下降时,是对腐蚀进行阴极极化。在一定的电位和电流范围内,极化电流随电位的变化服从指数关系的电化学机制:

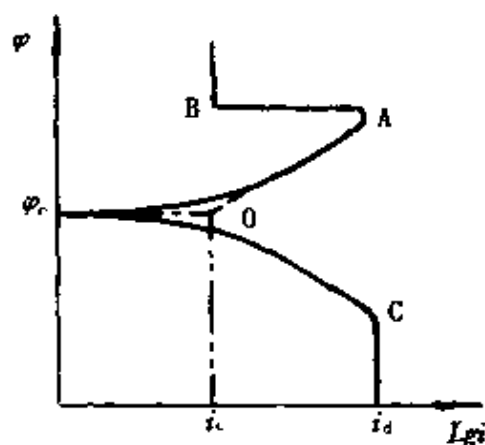


图 4-16 腐蚀电池极化曲线

$$i_A = i_c [e^{\frac{\Delta\varphi}{\beta_a}} - e^{-\frac{\Delta\varphi}{\beta_k}}]$$

或者
$$i_k = i_c [e^{\frac{\Delta\varphi}{\beta_k}} - e^{-\frac{\Delta\varphi}{\beta_a}}] \quad (4-17)$$

式中: i_A 和 i_K 是腐蚀电池的阳极和阴极极化电流值(A/cm²);

$\Delta\varphi$ 为极化电流下的电位与 φ_c 之间的差值。

当电位偏离 φ_c 约 120mV 以上的强极化时, 式中括号内的后一项值小到可忽略不计, 这样在以电流为对数的半对数坐标图上为一条直线。从极化曲线的直线段反推到腐蚀电位 φ_c , 则横坐标上的电流值就等于自腐蚀电流 i_c 。从上面的式子中, 也明显可以计算出, 当 $\Delta\varphi \rightarrow 0$ 时, $i_A \approx i_c$ 或 $i_K \approx i_c$ 。组成腐蚀电池的每个电极反应也可以用同样的方法作出极化曲线。习惯上把腐蚀电池的极化曲线叫做是实测极化曲线, 而把组成腐蚀电池的每个电极反应的极化曲线叫做理论极化曲线。

在作极化曲线时, 有时看到阴极极化曲线 C 点以后(阳极极化曲线也可能发生), 极化电流不再增大, 或增加非常缓慢, 腐蚀电化学测量术语上称为极限扩散电流密度 i_d , 表明在这种条件下, 还原反应的反应物到达金属表面的最大扩散速度, 是反应的控制因素。

在作极化曲线时有时还能看到, 极化曲线到达 A 点后, 极化电流随着电位的正移突然变得很小, 如图 4-16 中 B 点所示, 然后在一段电位范围内, 极化电流与电位的变化几乎无关, 继续保持很小的数值, 这种现象叫做金属的钝化。碳钢在冷却水中是可能发生钝化的。钝化可以分成电化学钝化(图 4-17)和化学钝化。化学钝化可以用组成腐蚀电池的理论极化曲线来加以讨论, 从 φ_m 开始的阳极理论极化曲线有产生钝化的本质。当电位正移过程中产生明显的电化学钝化, 从 φ_k 出发的阴极极化曲线是冷却水中氧化性物质的还原反应, 图 4-17 指出, 随着水中这种物质浓度的增加, 它的平衡电极电位正移, 与阳极理论极化曲线的交点也不

同,当 $\varphi_{k2} > \varphi_{k1}$ 时, $i_{c2} > i_{c1}$,促进了金属的腐蚀,如水中氧气的不断补充,酸度的增加等都会使金属的腐蚀速度加快。图 4-17 也明确指出了冷却水中金属发生腐蚀的根本原因是水中有氧化性物质对金属氧化的结果,它在氧化金属的同时本身得到了还原。水中像氯离子等这一

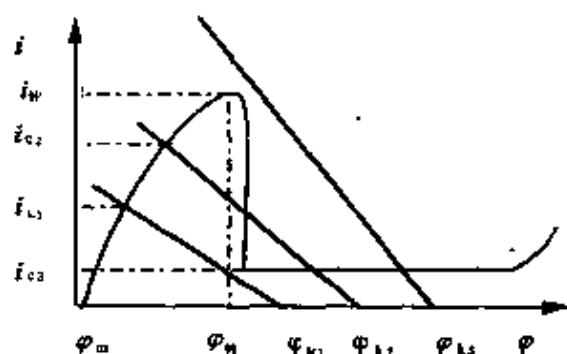


图 4-17 化学钝化的形成

一类阴离子,一般不会直接参加金属的腐蚀反应,但它们可以改变能发生腐蚀的金属的腐蚀过程,加快金属腐蚀的速度和腐蚀发生的形态与类型。当继续加大氧化剂的浓度,其平衡电位升高到 φ_{k3} ,这时在 $\varphi = \varphi_{钝}$ 的地方, $i_k > i_{钝}$,阴极理论极化曲线只能与阳极理论极化曲线相交于钝化区,它们交点的横坐标是腐蚀电池的自腐蚀电位 φ_c ,纵坐标为自腐蚀电流 i_c ,也等于维持阳极钝化状态所需要的电流值。

4.2.2 金属在冷却水中的腐蚀速度和指标

从金属在冷却水中腐蚀的定义出发,它是指金属的损坏和失去金属应有的使用性能,最明显的是从金属原有状态转变成离子或化合物。也就是说,金属在遭受水介质的腐蚀以后,它在重量、几何尺寸、机械性能、表面状态、组织结构、电极过程诸方面都发生了本质的改变。这些物理的、化学的、电化学的、机械的,甚至是力学性能的变化速率都可以用来表示金属腐蚀的程度与速度。

在时间上可以是一段区间变化的结果,也可以是瞬时变化率;在数量上可以是整体重量的变化,也可以是随机抽取的局部面积上发生的变化,还可以是单位面积上平均发生变化的情况;在程度上可以是腐蚀破坏的最终结果,也可以是反映腐蚀进行过程中某

一时刻的实际情况。金属在冷却水中的腐蚀速度经常使用单位面积上和单位时间内的重量变化的重量指标、单位时间内的厚度变化的深度指标和电流指标来表示。

4.2.2.1 重量指标

金属在腐蚀后生成离子或可在水中溶解的物质,则随着腐蚀的进行,金属本体重量减轻了,用腐蚀前后重量的改变量来求出腐蚀速度,称为失重指标 V^- :

$$V^- = \frac{W_0 - W_1}{S \cdot t} = \frac{\Delta W_1}{S \cdot t} \quad (\text{g/m}^2 \cdot \text{hr}) \quad (4-18)$$

式中 W_0 ——腐蚀试验前的金属重量(g);

W_1 ——腐蚀试验后清除了腐蚀产物时的金属重量(g);

S ——过水金属表面(m^2);

t ——腐蚀试验时间(hr)。

表示失重腐蚀速度常用的量纲有:克/米²·小时($\text{g/m}^2 \cdot \text{hr}$),毫克/分米²·天($\text{mg/dm}^2 \cdot \text{day}$ 简称 mdd)。如果金属腐蚀产物是氧化物等难溶于水的化合物,而且能全部聚集在金属表面,则随着腐蚀的进行金属的重量增加了,这时也可用腐蚀的增重指标来表示:

$$V^+ = \frac{W_2 - W_0}{S \cdot t} = \frac{\Delta W_2}{S \cdot t} \quad (\text{g/m}^2 \cdot \text{hr}) \quad (4-19)$$

式中 W_2 ——腐蚀试验后带腐蚀产物的金属重量(g)。

4.2.2.2 深度指标

金属在冷却水中遭受腐蚀并且清除腐蚀产物以后,几何尺寸缩小了,对于浸入水体的某一个暴露面而言,它的厚度减薄了,单位时间内厚度的减薄量称为金属腐蚀的深度指标。表示深度指标常用的量纲有:毫米/年(mm/a),密耳/年(mpy),英寸/年(ipy)。这几种腐蚀速度的表示方法相互之间的换算因子见表4-4。

表 4-4 金属腐蚀速度相互换算表

量纲及换算因子	$g/m^2 \cdot hr$	mdd	mm/a	mpy	ipy
克/米 ² ·小时	1	240	$8.76/\rho$	$345/\rho$	$0.345/\rho$
毫米/分米 ² ·天	0.004 2	1	$0.036 5/\rho$	$1.44/\rho$	$0.001 44/\rho$
毫米/年	$\rho/8.76$	27.4ρ	1	39.4	0.039 4
密耳/年	$0.002 9\rho$	0.696ρ	0.025 4	1	0.001
吋/年	2.9ρ	696ρ	25.4	1 000	1

4.2.2.3 电流指标

金属电化学腐蚀过程中阳极反应电流 i_a 的大小可用来表示金属的腐蚀速度,其常用量纲为: A/cm^2 , mA/cm^2 , $\mu A/cm^2$ 。根据法拉第第一定律,电流通过电解质溶液时,在两相界面上发生电变化物质的量与所通过的电量成正比,即:

$$\Delta W = \epsilon Q = \epsilon It$$

式中 ΔW ——电变化物质的量(g);

ϵ ——比例常数,通过单位电量时能变化的物质质量(g/C);

I ——电流强度[A(C/S)];

t ——反应的时间[秒(s)]。

结合法拉第第二定律,在通过相同电量的条件下,相界面上不同物质电变化量与其化学当量成正比,即:

$$\frac{A}{n} = \epsilon F$$

式中 A ——物质是摩尔质量(g);

n ——物质转移是电子数(化合价);

F ——法拉第常数,等于 1 摩尔电子所带的电量,以 $96\,484(C/mol) = 26.8(A/hr \cdot mol)$,结合法拉第第一和第二定律得到:

$$\Delta W = \epsilon Q = \epsilon It = \frac{A}{nF} It$$

等式两边同除以面积 S 和时间 t 后得到金属失重腐蚀速度 V^- 与 i_a 的关系式:

$$V^- = \frac{\Delta W}{S \cdot t} = \frac{A}{nF} i_a$$

代入各参数的量纲后,金属失重腐蚀速度 V^- 与 i_a 的定量关系由式 4-20 给出:

$$V^- = 373.13 \frac{A}{n} i_a \quad (\text{g/m}^2 \cdot \text{hr}) \quad (4-20a)$$

或者
$$i_a = 2.68 \times 10^{-3} \frac{n}{A} V^- \quad (\text{A/cm}^2) \quad (4-20b)$$

4.2.2.4 金属在冷却水中的腐蚀速度标准

根据《GB50050-95 工业循环冷却水处理设计规范》第3.1.6.3条款规定:碳钢管壁的腐蚀率宜小于 0.125mm/a,铜、铜合金和不锈钢管壁的腐蚀率宜小于 0.005mm/a。碳钢在经过水质稳定处理的冷却水中的腐蚀速率小于 0.125mm/a 的指标是比较宽松的,现代处理技术完全可以做到更低的腐蚀率。有很多报道和运转的实际例子表明,碳钢在循环冷却水中的腐蚀速率可以达到小于 0.02mm/a。当然,对于设计时材料腐蚀余量较大的设备,综合节能、节水、工程造价、运转费用等技术经济比较后,允许存在大于 0.125mm/a 的腐蚀速度。在实际操作过程中有时尽管平均腐蚀速率很小,但更要注意防止缝隙腐蚀、点腐蚀、晶间腐蚀等局部腐蚀对设备造成的破坏和对运行造成的影响。有铜等有色金属存在时,还要防止铜离子对其他贱金属的腐蚀影响。

4.2.3 金属在冷却水中常见的腐蚀类型

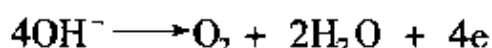
在通常情况下,碳钢、不锈钢、铜和铜合金在循环冷却水中主要发生的是溶解氧的腐蚀。由于水质组成的差异,运行工况条件的特殊,过水金属表面状况不同,除了溶解氧造成的全面腐蚀外,还存在着点腐蚀、缝隙腐蚀、垢下腐蚀、磨蚀、电偶腐蚀、选择性腐

蚀、微生物腐蚀和应力腐蚀开裂等危害极大的局部腐蚀。

4.2.3.1 冷却水中的氧腐蚀特性

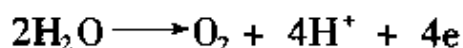
在敞开式循环冷却水系统中,水经过冷却塔以后,溶解氧始终处于饱和状态。即使在密闭的循环冷却水系统中,一般不对水体除氧,因此水中也有较高的溶解氧浓度。金属在循环冷却水中发生最普遍的是氧的去极化腐蚀。

(1) 氧还原电极反应式:氧在不同的水溶液中有不同的电极反应,在中性和偏碱性的水中



其标准电极电位为 0.401V。

氧在酸性水溶液中还原反应的电极反应式:



其标准电极电位为 1.229V。因此氧还原反应可以在比较正的电位下进行,腐蚀发生更普遍。大多数金属在含氧的水溶液中都能发生耗氧腐蚀,少数正电性金属在含氧的酸性水溶液中也能发生耗氧腐蚀。金属在水中的耗氧腐蚀受氧的物质属性和氧在水中的传质特性所决定。

(2) 氧在冷却水中的传质过程:氧气以双原子组成的分子存在于冷却水中,不带电荷。因此它向金属表面的传质过程只能依靠对流和扩散。水的流动、搅拌和冲刷对氧气向金属表面输送极其有利。尽管冷却水与空气有很好的接触,但氧气在冷却水中的溶解度是比较小的,常压室温下氧气在水中的溶解度为 41mg/L。氧气在冷却水中的溶解度受到它在空气中的分压、温度和水中溶解固体等因素的影响,经冷却塔喷淋冷却后,水中氧的溶解度一般约 6~9mg/L,即使这样低的氧气含量也足以对金属产生很大的腐蚀影响。

在静止状态,氧由气相向液相中的金属表面输送过程是比较困难和复杂的,它由四个步骤组成:① 氧气由空气的主体传输到气水交界处;② 穿越气液界面进入水体;③ 传输进入水的主体;

④ 由水的主体扩散到达金属表面。气相传质是比较容易的,空气在流动的状态下,一般认为水面上方氧气的浓度是稳定的;气液界面的氧的溶解过程很容易进行,其阻力很小,因此可以说界面上气水两相中的氧气都满足相平衡的关系,即在界面上总保持着两相的平衡,但传质的量会受到有限的传输面积和水面氧溶解极限的制约。在水中氧气的传递有两种基本过程,一是分子扩散,当水体内部存在着氧气浓度差时,则因氧分子在水中的微观运动使氧气由浓度较高的地方传递到浓度较低的地方,这种现象称为氧分子的扩散;二是对流传质,在流动的水中不仅有分子的扩散,而且水的宏观流动也将导致氧气的传递,这种现象称为氧气随水的对流而传质。

如果有温度差和溶解固体浓度差时,静止的水中也有对流。在完全静止的水中,氧气传递只依靠分子扩散过程,20℃时,氧在水中的扩散系数只有 $1.72 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$,按单向扩散理论计算,离气水界面 30cm 处的溶解氧浓度从 3mg/L 增加到 4mg/L,约需要 12 天时间,这说明在冷却水系统的滞流区域,溶解氧消耗以后要得到补充是很困难的,整个冷却水系统溶解氧分布不均匀是不可避免的,缝隙内、盲管处、沉积物下面、点蚀坑内等只能依靠分子扩散来补充氧气的部位,必然呈现贫氧现象。而流动状况很好的主体水中,氧气几乎始终处于饱和状态,与之接触的金属表面呈现相对的富氧区域。金属的腐蚀在这种氧浓差的条件下很有个性地发生和扩展。

(3) 氧阴极还原电极过程:水中氧气的阴极还原过程是一个复杂的反应,在反应过程中同时获取 4 个电子机会几乎很少出现,因此氧气的还原反应过程中有多种中间价态产物和含氧粒子出现,有的甚至只有很短的半衰期;氧电极反应可逆性很小,表现在氧电极反应的交换电流密度值很低,即使在 Pt、Pd、Ag、Ni 这样一些对氧反应活性很强的电极上,其交换电流密度值也不超过 $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ A/cm}^2$;氧电极过程的极化大,涉及的电位范围宽,特别

在较正的电位区域内,电极上会出现多种价态物质和含粒子的吸附,它们会以各种方式参加反应历程,表面吸附的含氧粒子还会对其他一些反应起阻化作用。

氧的还原反应由分子氧向金属表面扩散、氧吸附在金属表面和吸附氧的离子化还原三步串联组成,其阴极还原反应的极化曲线见图 4-18。

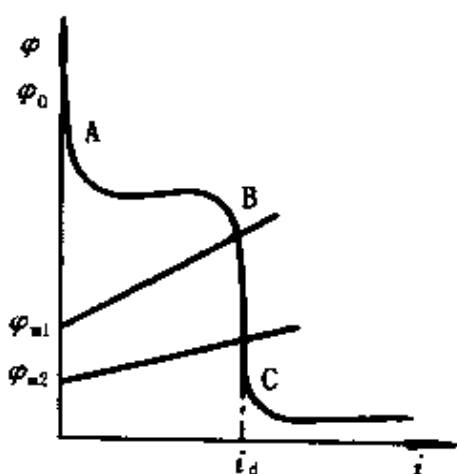


图 4-18 氧腐蚀电极过程

极化曲线上明显反映出电化学极化和浓度极化两个区域。当阴极极化电位值较小时,阴极还原电流还不太大(A点以前),金属表面的氧气能得到充足补充,它的还原反应过电位 η 和阴极极化电流呈半对数关系:

$$\eta = a + b \lg i_k \quad (4-21)$$

电极过程的速度取决于氧还原的电化学步骤。当进一步增大阴极电流,氧向金属表面的扩散速度逐渐跟不上金属表面氧的消耗(A点与B点之间),显示出明显的浓度极化的倾向,金属表面的氧浓度已经小于冷却水主体中溶解氧的浓度,这时氧还原处于电化学极化和浓度极化共同作用的阶段。继续负移电位,阴极电流趋于一个基本稳定的值(图中BC段),称为极限扩散电流密度 i_d ,这时电极表面的氧浓度实际为零,电极过程完全受氧向金属表面的扩散速度所限制。例如,当金属表面静止层厚度为 0.005cm 时,氧还原的极限扩散电流密度为 $93\mu\text{A}/\text{cm}^2$,有报道说,在流动的水中,氧还原的极限扩散电流密度最大也不会超过 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 。从A点开始的氧还原过电位与阴极电流的关系由式 4-22 描述。C点以后,水中又有新的动机反应发生,如氢离子的还原等,总的阴极电流等于新的阴极反应电流和氧还原电流的加和。

$$\eta = b \lg \frac{i_k}{i_0} + b \lg \frac{i_d}{i_d - i_k} \quad (4-22)$$

金属铜电极反应的电位比较正,它在冷却水中与氧电极反应构成原电池时,一般相交于氧还原的离子化区,腐蚀阻力主要来自氧反应的电化学过电位,腐蚀速度不会超过氧极限扩散电流密度的二分之一。因此铜在冷却水中的腐蚀速度相对较小。

碳钢和一些锌合金的电极反应有较负的电位,它们在冷却水中与氧电极反应构成原电池时,一般相交于氧还原极化曲线的扩散控制区,如图 4-18 中 φ_{ml} 和 φ_{ms} 线,在这一范围内,阳极反应的电位变化、阻力大小对腐蚀速度的影响极小,起决定作用的是氧还原的极限扩散速度的大小,即跟金属本身的性质关系不大,但投加缓蚀剂时,与金属的本身性质密切相关。

一些电极电位很负的金属,在中性或偏碱性的水中,它们能被氢离子氧化,因此与氧还原的极化曲线相交于扩散控制的右边,特别当它们的表面处于活性状态时,它们在水中的腐蚀速度很大,镁和镁合金在水中的腐蚀属于这种情况,活化后的铝和铝合金有时会表现出类似的腐蚀行为。当循环冷却水由于工艺介质泄露或加酸操作失控而造成水的 pH 值急剧降低时,碳钢在水中由于氧腐蚀和氢去极化腐蚀的加和与相互促进而使腐蚀速度大大加快。

(4) 溶解氧浓度与金属腐蚀速度:凡能在冷却水中发生氧去极化腐蚀的金属,从通常意义上说,随着水中氧浓度的增加,金属腐蚀速度加快,这可从图 4-19 中看到。氧浓度增加后,氧电极反应的电位正移;氧还原的极限扩散电流密度与水中氧浓度成正比,所以图 4-19 中 $i_{\text{L2}} > i_{\text{L1}}$;无论阳极反应的极化曲线与氧还原的极化曲线相交于何处,腐蚀电流总是增加的,而且腐蚀电位也有一定的正移。碳钢在淡水

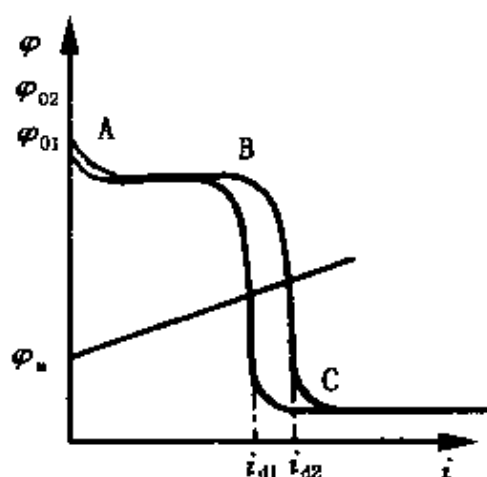


图 4-19 氧浓度的影响

中溶解氧由 4mg/L 增加到 7mg/L 时,腐蚀速度可增加约一倍,当水的温度增高至 40℃ 以上时,碳钢在冷却水中的腐蚀速度增加得更快。对于可在冷却水中钝化的金属,水中溶解氧浓度超过一定值时,腐蚀速度上升到一定的数值后会下降,腐蚀速度开始下降的溶解氧浓度称为氧的临界浓度,又称溶解氧的钝化浓度。在 20℃ 的去离子水中,碳钢可钝化的溶解氧临界浓度为 12mg/L。在通常情况下的冷却水中,饱和溶解氧浓度都低于临界浓度,所以碳钢在冷却水中不会被溶解氧所钝化。但是水中含有其他氧化剂和升高水的 pH 值,可以降低溶解氧的临界浓度,如水的 pH 值等于 10 ~ 11 时,氧的临界浓度下降到 6mg/L 左右,饱和的溶解氧可使碳钢的腐蚀速度有较大的下降。改变气相中氧的分压就可以调整水中的溶解氧浓度,在敞开系统的淡水中,碳钢的电位约为 $-0.3 \sim -0.5V$ (SHE),当水中溶解氧增加到 8mg/L 时,其电位可升高 0.1 ~ 0.4V,很显然碳钢能够进入该条件下的钝化区。在一定范围内,氧的临界浓度随流速的增加 pH 值的升高而降低,随水温的升高而增加。对于那些不具有氧化性的溶解盐类,随着它们的浓度增加,氧的临界浓度也增加;而对于那些极性很强的阴离子,如水中的氯离子等,它们的存在会阻碍碳钢等金属在水中的钝化,当这些阴离子的浓度增加到一定值时,即使升高电位和增加溶解氧的浓度,也很难建立钝化状态,相反只会加速金属的腐蚀,有时勉强建立了钝态,腐蚀发生得很不均匀,随时都会产生局部腐蚀的危害。

(5) 循环水流动状态与金属腐蚀速度:冷却水的流动状态可强烈影响氧的扩散速度,水中溶解氧浓度为一定值时,氧还原的极限扩散电流密度与金属表面的扩散层厚度成反比。冷却水的流动状态与雷诺数有关,当输水管道直径不变时,水的流动状态主要由流速来决定。在不同的流速下,氧还原阴极极化曲线由图 4-20 中的一组曲线 2 表示,随着水流速的增加,氧的极限扩散电流密度明显加大。在图 4-20 中 AB 段,水流动处于层流区,随着水流速的增加,金属表面的滞流层厚度逐渐减薄,因此金属的腐蚀速度也

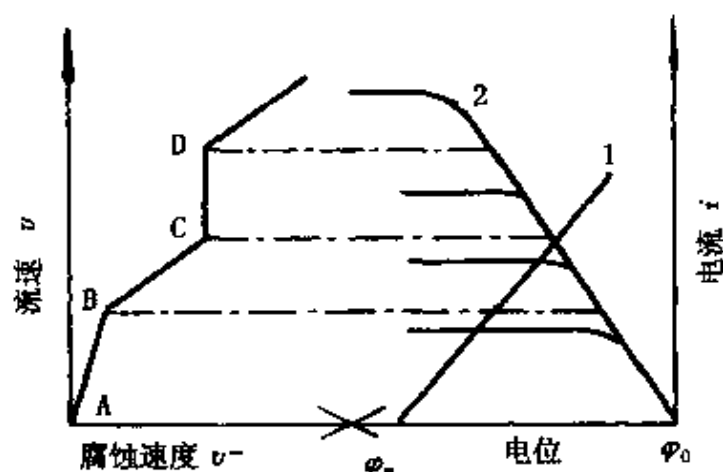


图 4-20 水流速对氧腐蚀影响

缓慢地上升。图中 B 点开始,水的流动状态转变为湍流了,氧的传递变得更容易,致使氧还原的极限扩散电流密度迅速增加,金属的氧腐蚀速度会出现突变,这一切都发生在金属阳极极化曲线 1 与氧还原的阴极极化曲线相交于扩散控制区所致。在图 4-20 中还能看到一个现象,金属在水的湍流区里腐蚀速度也只能上升到某个极限值,如图 4-20 中 C 点所对应的横坐标的数值。这是因为随着极限电流密度的增加,阳极极化曲线 1 不再与曲线 2 在扩散控制区相交,而是与氧还原的离子化区相交。电化学反应的理论认为,离子化区的电极过程只与水中的氧浓度有关,而与水的流速无关。因此在图中 CD 段流速范围内,金属的腐蚀速度基本保持不变。当流速进一步增大到很大程度时,在高速水流的作用下,水中的固体颗粒会冲刷和不断更新金属表面,在氧腐蚀的联合作用下,金属的腐蚀速度又会因磨蚀的产生而急剧增加。在这种情形下,不规则的金属表面将可能发生空泡腐蚀,对于耐冲刷强度较差的铜、铜合金和铸铁等要特别注意高流速造成的磨蚀和空泡腐蚀。设计时循环冷却水的流速一般小于 3.5m/s。必须指出,金属在水中的腐蚀速度随流速增加而增大的结论,只适用于没有使用缓蚀剂和金属不发生钝化的情形。冷却水中使用了缓蚀剂后,如果水的流速加快有利于药剂向金属表面扩散传质,那么水流速的

增加完全可以降低金属的腐蚀速度,甚至可以适当降低药剂的投加量。在水中可钝化的金属,流速加快以后,能使金属表面的氧浓度达到钝化所需的临界值,那么流速从临界值起,金属的腐蚀速度开始下降。水流速的增大,也有助于降低污垢的沉积速度,有利于金属表面的清洁状态,从这个意义上说,较高的水流速可减轻金属的局部腐蚀。因此在设计时,冷却水的流速最好能大于 1m/s 。

(6) 金属表面状态与氧腐蚀速度:金属的表面状态对氧腐蚀速度有着密切的关系。金属的表面状态包括表面的粗糙程度、覆盖的表面氧化物膜、表面缺陷和表面阴极性杂质。

粗糙的金属表面实际上加大了氧扩散层的厚度,因此会减少氧还原的极限扩散电流密度,一定程度上限制了金属的腐蚀速度;但是另一方面对于组成腐蚀电池的阳极反应,粗糙的金属表面实际上加大了腐蚀反应的面积和参加腐蚀反应的金属粒子浓度。研究表明,金属表面完整的原子三维结构在冷却水中是很稳定的,只有那些二维结构甚至一维结构的原子才是真正参加腐蚀反应的反应物,这些粒子的数量组成了反应物的浓度。金属表面粗糙,阳极反应的反应物浓度大,粒子活泼,阳极反应的速度必然加快。粗糙的表面还有利于水中微生物着床繁衍,会引起微生物腐蚀和粘泥下的腐蚀。粗糙的表面也有利于水中沉积物的形成,会加剧金属的局部腐蚀。有资料表明,若采用不同的表面精整处理方法而使金属表面的粗糙程度有差异,其点蚀电位差则可超过 0.4V 。

在冷却水中使用的金属,在实际使用时其表面都已经存在氧化物,表面氧化物在气相生成的往往量少厚度薄,在含氧的水中生成时往往量大堆积不均匀。冷却水中的不锈钢和铝等金属表面覆盖的厚度各异的氧化物膜,碳钢表面覆盖和堆积的是腐蚀产物铁锈。碳钢表面的铁锈是很复杂的,往往是多种价态的氧化铁、氧化铁的水合物、羟基氧化铁及其其他沉积物的混合物。由于铁的氧化态物质首先是从铁基体表面生成的,而粘泥只能沉积在最表层,

因此铁的表面氧化物层中最内层的是黄绿色的氧化亚铁 $\text{FeO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 接着是黑褐色的比较紧密的 Fe_3O_4 的水合物层, 最外层的是性能稳定的羟基氧化铁, 它呈红棕铁锈色, 比较疏松, 夹杂着灰黑色的粘泥或灰白色的水垢。表面有时还存在另一种三价氧化铁 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 它同样呈棕色, 但有磁性, 在铁表面生成时有保护作用。碳钢表面有氧化物层以后, 尽管水和氧气能透过氧化物层到达金属表面, 但氧化物层能阻滞氧向碳钢表面扩散的速度, 而且氧在穿越氧化物层的过程中, 对低价的氧化铁继续氧化, 这样必然会消耗一部分氧气, 真正到达碳钢表面的氧浓度低了, 量少了。这个过程可称为氧向金属表面扩散的势垒。刚浸入水中洁净的金属表面, 腐蚀速度最大, 随着碳钢表面氧化物层的生成和增厚, 碳钢的平均腐蚀速度下降了, 并且可以保持一个相对稳定的腐蚀速度。待整个碳钢表面受到一定厚度的锈层比较完整地覆盖时, 腐蚀速度可降低到最初的 $1/2$ 到 $1/3$ 。但应当指出两点: 表面氧化物能降低碳钢的整体平均腐蚀速度, 但会出现局部的不均匀腐蚀; 一旦氧化物中没有氧气通过时, 锈层中的三价铁离子能成为氧化剂, 夺取碳钢表面的电子, 使碳钢的腐蚀反应保持一定的速度继续进行下去, 表现出表面氧化物层中各物质的相互转化。

有报道指出, 不同含碳量的碳钢在用淡水作水源的冷却水中, 它们的腐蚀速度是很接近的, 碳钢中的含碳物质是阴极性的杂质, 因此含碳量的增加, 碳钢发生氧腐蚀时表面微阴极的数量也随之增加, 这些分散性的含碳物质在接受氧扩散来获取铁氧化时留在碳钢表面的电子, 其过程如图 4-21 所示。当碳钢表面的微阴极达到一定数量后, 氧在水中的扩散通道已经占据了整个过水金属表面的空间, 再增加含碳量即增加微阴极的数量, 不可能使氧扩散的过程得到加强, 因此也就不会明显加快碳钢在冷却水中的腐蚀速度。但必须指出, 当冷却水的 pH 值下降到 3 以下时, 碳钢的腐蚀速度又会快速地增加。这是因为氢离子在水中的扩散迁移比氧容易得多, 而且氢离子到碳钢表面夺取电子的速度十分依赖于阴

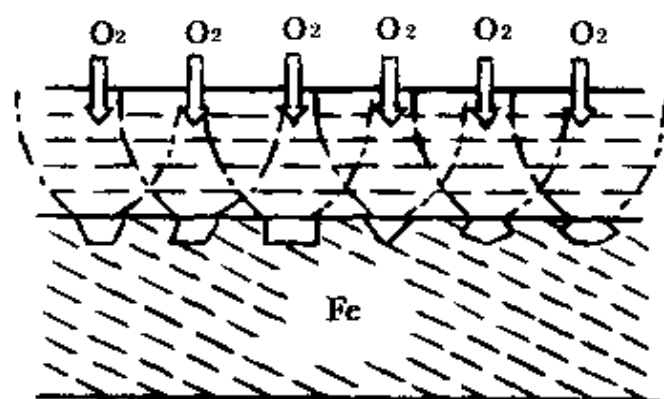


图 4-21 氧向微阴极扩散途径

极的数量和面积,碳钢的含碳量增加时,析氢过电位明显下降,当有氢气气泡产生时,还能对金属表面的液体起搅拌作用,有利于氧向金属表面的扩散,减少了氧扩散的阻力,氧还原的极限扩散电流密度加大,使受氧扩散控制的腐蚀电池的腐蚀速度增加。另外,在氢去极化腐蚀过程中同时溶解了碳钢表面的氧化物,削弱了氧向金属表面的扩散势垒,使氧还原的速度加快。总之,低 pH 值的冷却水中,氢腐蚀和氧腐蚀的相互促进,总的腐蚀速度大于两个单项腐蚀速度之和。

(7) 水质组成与金属腐蚀速度:水质组成对金属在冷却水中的腐蚀速度有很明显的影响,水质组成包括水的硬度、碱度、溶解盐浓度、pH 值和悬浮物含量等。

冷却水中的硬度主要由钙、镁等高价金属离子组成。硬度的存在能与氧还原产物形成溶解度较小的氢氧化物,也使金属表面 pH 值高于主体水中的 pH 值。当水中有碳酸氢根碱度存在时,它们还能生成难溶的碳酸钙或碳酸镁的盐沉积在金属的表面,形成氧扩散势垒或金属与氧的隔离层。所以随着水中硬度的增加,金属氧腐蚀的速度逐渐下降。有生产实例证明:碳钢在软化水中的腐蚀速度比在未软化的水中高出 1.5~3.0 倍,这足以证明水中硬度能降低碳钢氧腐蚀的速度。

冷却水中的碱度对金属的腐蚀有双重作用,在硬度很小或软

水中,以重碳酸根为主的碱度与通常的电解质一样,能有利于腐蚀过程的电荷迁移,从而促进金属的腐蚀。但是当水中有一定的硬度存在时,随着水中碱度的增加,碳钢氧腐蚀速度逐渐下降。

冷却水中溶解盐的浓度对金属氧腐蚀的影响比较复杂。上述水中硬度和碱度对金属氧腐蚀的影响归根到底也是溶解盐的一种影响,只是它们的浓度只在有限的范围内变化。像大多数钾盐、钠盐、氯化物和硫酸盐在水中的溶解度一般都较大,它们给金属氧腐蚀会带来两种作用:一是随着水中溶解盐浓度的增加,水的电导率增大,金属氧腐蚀的速度必然会有所上升;二是随着水中溶解盐浓度的增加,水中溶解氧浓度在逐渐下降,以氯化钠为例,盐含量与溶解氧浓度的关系见表 4-5。凡受氧扩散控制的腐蚀过程,金属的

表 4-5 氯化钠水溶液中溶解氧含量

氯化钠	M	0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
溶解氧	ml/L	28.3	23.9	20.2	14.5	10.4	7.4	5.3

腐蚀速度就会随之下降。在上述两种因素的作用下,以氯化钠为例,浓度在 3% 左右时碳钢的腐蚀速度出现极大值,见图 4-22,这种浓度相当于海水中的氯化钠含量。所以常用 3.0% ~ 3.5% 的

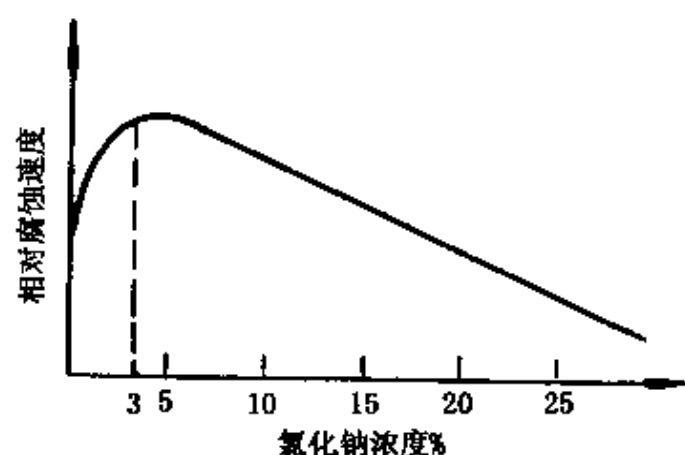


图 4-22 氯化钠水溶液中碳钢腐蚀速度

氯化钠水溶液作为金属腐蚀的试验介质。水中溶解盐对金属氧腐蚀的影响不只是盐的浓度,在 3% 浓度时出现的极大值只反映了

碳钢在氯化钠水溶液中出现的情况。金属种类不一样,溶解的盐变化了,出现最大腐蚀速度的盐浓度也会变化。很多的试验结果表明:在江河的入海口、海湾等咸水和淡水的交汇处,碳钢的腐蚀速度随盐浓度的变化出现多个极值点,如长江最下游海水倒灌季节,水中氯离子浓度为 $1\,000\text{mg/L}$ 左右时,碳钢的腐蚀速度有个极大值区域;渤海湾某处水域,水中氯离子含量为 $6\,000 \sim 7\,000\text{mg/L}$ 时,碳钢腐蚀速度有个极值点;在杭州湾某地,水中氯离子浓度为 $10\,000\text{mg/L}$ 左右时,碳钢腐蚀速度也会出现一个极值点。这些数据说明除了氯化钠外,水中其他成分也会对碳钢氧腐蚀速度有着影响。

不同的盐类溶解在水中以后,它们对金属氧腐蚀的影响是各不相同的,主要表现在盐溶解于水后,对水质 pH 值的影响和盐在水中离解产物的氧化还原性能,以及对溶解氧浓度减少的程度。像 KCl 、 NaCl 、 LiCl 等中性盐溶解后,是对水的电导率的变化和对溶解氧浓度的变化来发生影响的。有的盐对溶解氧浓度影响十分显著,如 1M 的 NH_4Cl 水溶液中溶解氧的浓度下降到纯水的 10% 以下。各种盐的水溶液对溶解氧浓度的影响由小到大依次为: $\text{KNO}_3 < \text{KCl} < \text{NaCl} < \text{MgCl}_2 < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{K}_2\text{SO}_4 < \text{NH}_4\text{Cl}$, 因此,不同的金属在各种盐溶液中出现腐蚀速度极大值的情况完全不会一样,如碳钢在 0.2M 的 LiCl 水溶液中出现极大值,而在 KCl 水溶液中极大值则出现在 0.5M 左右。

酸式盐在水中离解后能降低水的 pH 值,这样金属在水中既有氧腐蚀又遭氢离子去极化作用,腐蚀速度明显偏大。碱式盐溶于水后能升高水的 pH 值,金属的腐蚀速度一般都是下降的。有些盐具有氧化性,它们溶于水后也能对金属产生去极化作用,这样会加快金属在水中的氧腐蚀速度。但是对于能钝化的金属,在氧化性盐浓度达到临界值以前只会加快金属的腐蚀;超过临界值以后能钝化金属,使金属的腐蚀速度极大地下降,如铬酸盐和亚硝酸盐等。有些盐溶于水以后能与铁离子或水中其他高价金属离子形

成转化膜或各种形式的沉淀膜,像磷酸盐和硅酸盐等在合理的浓度范围内,能在金属表面生成具有很好保护作用的膜状物,形成了氧扩散势垒,有效地降低金属的氧腐蚀速度。有些盐溶于水后能与金属离子形成可溶性络合物,从而在根本上改变了金属的电极反应过程,能不同程度地促进金属的腐蚀,如 NH_4^+ 能与铁离子形成络合物, CN^- 和 NH_3 能与铜离子形成络合物就是很好的例子。有些盐具有很强的氧化性,但一般情况下也很难使金属钝化,像 FeCl_3 、 CuCl_2 、 NaOCl 、 NO_3^- 等都是很强的金属腐蚀去极化剂,在水中能与溶解氧一道强烈促进金属的腐蚀(个别金属有特例),原因是它们的电极反应产物或腐蚀产物不能在金属表面生成或对金属表面缺乏亲和能力。总的说来,用天然水作冷却水时,随着水的浓缩而溶解盐数量增加后,会给金属的腐蚀控制带来难题。

冷却水在循环使用的情况下,如果补充水中的碱度较低,随着水质的浓缩,其 pH 值变化不大,这时金属腐蚀产生的离子发生水解,有可能会使 pH 值下降;如果补充水中碱度较高,则随着水的浓缩,水中二氧化碳的脱吸,水中的碱度组成发生改变,水的 pH 值是会上升的。如果循环冷却水的 pH 值发生剧烈变化,一般是冷却塔周围的空气受到了污染,或是工艺介质的泄漏,或特种微生物大量繁殖的结果。碳钢在某软水中的腐蚀速度与 pH 值的关系见表 4-6。从表中可以看到,水的 pH 值在 4~10 范围内,碳钢的腐蚀速度几乎不受 pH 值的影响,腐蚀过程受氧的扩散迁移控制。主体水中 pH 值在这个范围内变化时,碳钢表面的腐蚀产物作为氧

表 4-6 软水 pH 值对碳钢腐蚀速度的影响

水质的 pH 值	2.5	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0
腐蚀速度, mm/a	1.22	0.37	0.24	0.23	0.23	0.24	0.24	0.25	0.21	0.17	0.08

扩散势垒,尽管在组成形式上随主体水 pH 值变化会有所变化,但金属表面处水层的 pH 值总是保持在 9.0~9.5 左右,所以金属腐

蚀速度的变化很小。当主体水 pH 值小于 4 时,表面铁的氧化物可以逐渐溶解消失,氧扩散势垒随之也逐渐不存在,而且还受到氢离子的腐蚀,腐蚀速度必然增长了。当主体水 pH 值大于 10 以后,碳钢表面的氧化物更容易沉积,而且其结构也会发生变化,由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 转变成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,后者对碳钢具有保护作用。当主体水的 pH 值过分升高时,碳钢表面的氧化物会从 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 转变成可在水中溶解的 NaFeO_2 盐,碳钢由氧腐蚀变成氧和碱联合腐蚀了。但是这种转变的反应在室温时反应很慢,但在高温尤其是沸腾时则反应很快,在循环冷却水中一般很少出现。

在大多数情况下,冷却水的 pH 值即使在 4~10 范围内变化,碳钢的腐蚀速度也是随着变化的,主要原因是碳钢表面的沉积物对氧扩散势垒的贡献。pH 值大于 7 的偏碱性的水中,碳钢表面容易覆盖一定数量的沉积物,它的存在对于氧向金属表面扩散是一种势垒和屏障,金属腐蚀速度要比在小于 7 的水中小些。有的试验结果指出,当循环冷却水的 pH 值从 7 升高到 9 时,碳钢的腐蚀速度下降了 50%。

由粘土、沙粒、飘尘、腐蚀产物、水垢、微生物粘泥等组成的冷却水中的悬浮颗粒,它们在水流速度较低时或水的流动状态变化较大处沉积下来,引发沉积物下的腐蚀;在水流速度较高时,这些颗粒会对硬度低、强度弱的金属冲刷磨损腐蚀。曾有人试验过在水中加入 100mg/L 的高岭土时,碳钢的腐蚀速度增加 4~5 倍。因此循环冷却水系统运行时,应把悬浮物含量控制在 10mg/L 以下为宜。

(8) 水温、热流强度与氧腐蚀速度:金属在冷却水中的腐蚀从物质性质的改变看是属于化学反应的一种形式。范特荷甫(J. H. Vant't Hoff)曾发现在室温附近,温度每升高 10°C ,一般化学反应的速度增快约 2~4 倍。阿累尼乌斯(S. A. Arrhenius)根据实验观察到反应速度常数 k 与反应活化能 E 、绝对温度 T 的关系为 $k = A \cdot e^{-E/RT}$ 。总之,通常的化学反应速度随着温度的升高而加快,加

快的程度由反应的类型、反应的级数、反应的活化能等因素决定。对于受氧传质控制的金属腐蚀反应,水温升高以后,水中的物质扩散迁移加快,电极反应容易进行,甚至水溶液的粘度也减小,氧的扩散系数增大,这些因素都会使金属在冷却水中的腐蚀速度加快。有实验数据表明,把水温从室温上升 30°C ,碳钢的腐蚀速度加快约 1 倍。另一方面,随着水温的升高,水表面空气中氧气分压下降,氧在水中的溶解度下降,从而使金属在水中的腐蚀速度下降,一个大气压下,氧气在纯水中的溶解度见表 4-7。

表 4-7 氧气在纯水中的溶解度

温 度($^{\circ}\text{C}$)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
溶解度(ml/L)	69.5	53.7	43.4	35.9	30.8	26.6	22.7	18.6	13.8	7.9	0.0

在敞开式循环冷却水系统中,当水温相对比较低时,金属的腐蚀速度随温度的升高而加快,这时从阴极反应角度考虑,氧向金属表面扩散加快占主导作用,实际上金属阳极氧化的过程也同时受到温度的影响而加快。当水温接近 80°C 时,氧的溶解度降低起主导作用,从而使腐蚀速度开始下降(见图 4-23 中曲线)。在密闭

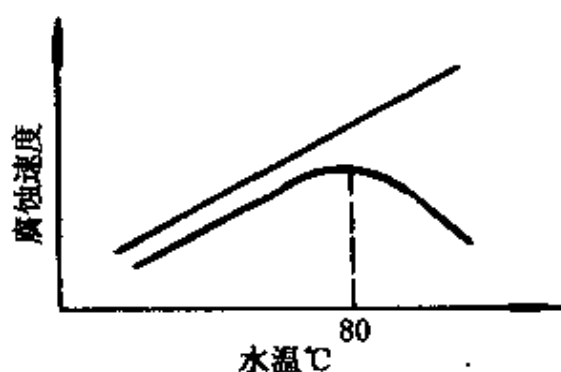


图 4-23 水温对腐蚀速度的影响

的循环冷却水中,水温升高时,水中的氧气不能逸出系统,即使系统可能存在气相的空间,气相中氧气的分压也随水温的升高而增大,仍然能保持水中有足够的溶解氧浓度,所以金属的腐蚀速度只

随温度的升高而不断加快(见图 4-23 中直线)。图中关系曲线只是一种示意性质,冷却水所使用的金属,其腐蚀速度不可能随水温升高呈线性上升。在很多用水设备的过水金属表面,高温部位金属的腐蚀速度比低温部位快。换热器冷却水出口端要比进口端腐蚀严重得多。如果因水温差而引起宏观腐蚀电池时,那肯定高温部位是阳极而腐蚀加快。

金属锌在淡水中的腐蚀速度随水温的变化有比较特殊的关系,在水温小于 50°C 时,锌表面会形成附着力强、有保护作用的氧化物膜层;在 $50^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 之间,表面氧化物转化成无附着力的颗粒状物,从而使腐蚀速度急剧增加;水温超过 90°C 后,表面形成锌的氢氧化物膜层,腐蚀速度又降低了。热水系统的镀锌钢板在水温高于 65°C 后会发生极性转换,如果镀锌层覆盖不完整时,不但不起保护作用,还会促进碳钢的腐蚀。

在热流密度较大的情况下,冷却水中的碳钢会受到热应力的作用而对金属表面膜层造成破坏,从而使腐蚀速度加快。所以在循环冷却水中,换热设备的热流密度不宜大于 $58.2\text{kW}/\text{m}^2$ 。大量的实例证明,冷却水的水温高于 60°C ,热流密度又很大的情况下,金属的腐蚀速度很快,腐蚀控制难度很大。

(9) 关于氧浓差腐蚀电池:在循环冷却水系统中,不可避免地会发生氧浓差腐蚀。同一金属分别置于相同水质、相同温度、不同含氧量的水中,则在氧浓度高的水中腐蚀速度快。把一块金属片置于一确定水溶液中,当其不同部位的表面遭遇不同溶解氧浓度时,则在氧浓度高的部位金属表面腐蚀速度低。宏观腐蚀电池认为,两种金属试样分别浸在相同条件的水溶液中都能发生腐蚀,把它们电连接以后,发现腐蚀电位低的那块金属是宏观腐蚀电池的阳极,腐蚀速度加快了,而腐蚀电位高的另一块金属是宏观腐蚀电池的阴极,腐蚀速度减慢了。习惯从热力学上认为氧浓度大的部位应用 Nernst 公式计算得到较高的电位值,氧浓度低时电位负。这里需要指出:应用 Nernst 公式计算电位时,电极反应是处在可逆

平衡状态,组成腐蚀电池的电极反应都处于不可逆过程中,Nernst公式是不适用的;其次,即使借用这一公式来进行计算,当冷却水中的溶解氧浓度在金属表面不同部位相差 9mg/L 时,电位相差也不会超过 30mV 。把碳钢在淡水中外加 30mV 电位进行阳极极化,其极化电流也只在有限的范围内变化。事实上金属在冷却水中形成氧浓差腐蚀电池时,随着腐蚀过程的进行,金属表面与溶解氧浓度不同的液层接触的部位,阳极行为发生了方向不同的变化。图

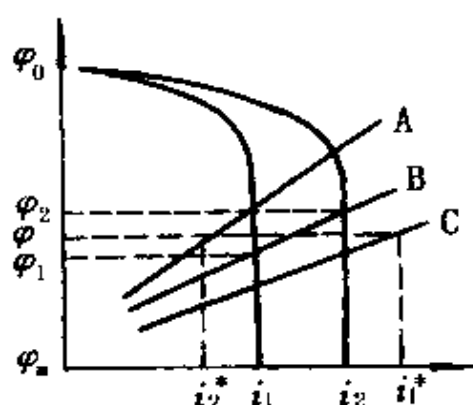


图 4-24 氧浓差腐蚀动力学图解

4-24 示意地说明了这个变化过程。开始时,金属阳极极化曲线 B 与富氧区的阴极还原极化曲线相交得腐蚀电流 i_2 , 腐蚀电位为 φ_2 ; 与贫氧区的阴极还原极化曲线相交的腐蚀电流为 i_1 , 腐蚀电位为 φ_1 。金属在溶解氧浓度大的水溶液中腐蚀快,随着腐蚀过程的进行,富氧区的阳极溶解过程变得比原来难以进行了,阳极极化曲线由 B 变成较陡的 A; 而贫氧区的阳极过程比原来容易进行了,极化曲线由 B 变成 C。究其原因,是不同氧浓度区域金属表面的阳极电流与阴极电流不平衡所致。在富氧区,阴极电流大于阳极电流,溶液呈碱性,随着腐蚀的进行,这个区域金属表面上的氧化物膜因水的 pH 值升高而加厚,并且变得更加致密,这就使得这部分金属表面的阳极溶解变得越来越难以进行,阳极极化趋向极化率增大。在贫氧区,阴极电流小于阳极电流,积累的金属离子发

生水解时溶液呈酸性。不平衡的阴阳极电流密度导致水溶液中离子的电迁移,易变形极化的氯离子等就有可能实现在贫氧区的富集。酸性的水质条件加上高浓度的氯离子环境,贫氧区域金属表面上的氧化物膜就会随着腐蚀过程的进行不断减薄、损坏,直至完全溶解,这样该区域的金属阳极溶解过程越来越容易进行,阳极极化曲线的极化率大大减小。整个金属的腐蚀电位为 φ , 阳极极化曲线 A 在电位 φ 时对应的横坐标电流 i_2^* , 是富氧区的阳极溶解电流; 阳极极化曲线 C 在电位 φ 时对应的横坐标电流 i_1^* , 是贫氧区的阳极溶解电流, 很明显 $i_2^* \ll i_2$, 而 $i_1^* \gg i_1$ 。氧浓差引起的局部腐蚀破坏决不是电位差直接引起的变化, 而是动力学引起的后果。

4.2.3.2 冷却水中的电偶腐蚀

在循环冷却水中, 具有不同电位的两种金属或合金直接接触或被电连接后, 单独浸在水中电位较负的金属腐蚀速度加快了, 而电位较正的金属原来不腐蚀的仍然不腐蚀, 或原来腐蚀的金属腐蚀速度减慢了, 这种现象称为电偶腐蚀, 又叫双金属腐蚀或异金属接触腐蚀, 这是一种宏观腐蚀的表现形式。不同的金属或合金在同一种电解质溶液中实测到的电极电位按相对大小排列的顺序称作电偶序。电偶序可用来判断电偶发生的极性, 电位高的是宏观腐蚀电池的阴极, 电位低的是宏观腐蚀电池的阳极。电偶序中相距越远的两种金属或合金发生电偶腐蚀的倾向越大, 阳极腐蚀严重的可能性也越大。电偶序中相邻或接近的金属或合金则不易产生电偶腐蚀。电偶序是一个热力学参数, 只能预示和判断电偶腐蚀发生的方向和限度, 而不能用作腐蚀速度的定量概念, 电偶腐蚀速度主要受动力学参数影响。电偶腐蚀中, 阳极和阴极面积的相对大小对腐蚀速度影响很大, 当碳钢板与不锈钢螺栓结合时形成的大阳极、小阴极, 则对碳钢的腐蚀速度影响不大; 相反不锈钢或铝合金板与碳钢螺栓连接组合时形成了大阴极、小阳极, 则碳钢螺栓可在很短的时间内腐蚀破坏掉。电偶腐蚀发生时, 在异金属的连接处及其附近区域腐蚀

最严重,离连接处愈远电偶腐蚀愈轻。水的导电性能对电偶腐蚀分布起着重要作用,水的电导率低时腐蚀总量相对较小,但腐蚀电流分散特性不好,阳极集中在双金属连接处,电偶腐蚀的破坏性也就愈严重。电偶腐蚀电流的大小可表达为:

$$I_g = \frac{\varphi_{c2} - \varphi_{c1}}{\frac{P_2}{S_2} + \frac{P_1}{S_1} + R_s}$$

φ_{c2} 和 φ_{c1} 是两种金属各自在水中的腐蚀电位, p_2 和 p_1 是宏观腐蚀电池阴阳极极化率, S_2 和 S_1 宏观腐蚀电池的面积, R_s 是水溶液的欧姆电阻。

循环冷却水中,电偶腐蚀是一种常见的腐蚀现象,如热交换器中的铜或铜合金的列管与碳钢管板或碳钢水室之间发生的电偶腐蚀,设计时考虑到机械强度和腐蚀余量,因此碳钢材料有较大的厚度,尽管碳钢很容易受到电偶腐蚀的影响而腐蚀速度加剧,但仍可长期使用。某硫酸厂的石墨冷凝器,管内是高温的二氧化硫气体,壳程用海水冷却,碳钢外壳与不透性石墨的列管及管板之间发生电偶腐蚀,使用不到半年碳钢外壳便被腐蚀穿孔。

4.2.3.3 冷却水中的点腐蚀

点腐蚀简称点蚀,也叫孔蚀、坑蚀。在循环冷却水中,点腐蚀造成的危害是很严重的。特别是高温侧是氧化性的介质而且压力大于冷却水的压力时,点腐蚀穿孔后氧化性介质瞬时大量进入冷却水,会造成设备严重的毁坏事故。如 Cl_2 、 HCl 等气体冷却器因点腐蚀穿孔造成严重事故的在有关厂家已经发生多起。某化肥厂因点蚀使高压氮、氧气体进入冷却水回水管网,造成冷却塔布水槽炸裂;某石油化工厂的不锈钢换热器因点蚀不得不停车堵管降低运行负荷;不少水冷器因点蚀使使用寿命由 10 年以上缩短到 2~3 年。点蚀发生时,在大部分的金属表面上看不出腐蚀或腐蚀很轻微,这既是点蚀发生的特定环境又很容易使人忽略对点蚀的防范。点蚀通常发生在已受表面膜保护的金属或易钝化的金属,而且水

溶液中往往存在像氯离子这样活泼的阴离子和氧化性物质,只要这种氧化性物质能使金属的阳极电位升高到或超过点蚀临界击穿电位,点蚀很容易生成,而低于这个电位,金属在介质中是不会发生点蚀的。

循环冷却水中发生点蚀的情况最普遍,也受到重视。实际上铁、镍、铝、钛、锌、铜都能在冷却水中发生点蚀。大多数情况下点蚀的发生与卤素离子存在的水环境有关,很多文献列出了金属发生点蚀时水中卤素离子的最低浓度,有时还列出了点蚀电位与氯离子浓度之间的关系式。关系式中指的是主体水中侵蚀性阴离子浓度,点蚀一旦形成,这些阴离子还会在局部区域富集而加剧点蚀的扩展。冷却水中往往忽略氧化性阳离子对点蚀的促进作用,因为像 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 等阳离子的还原电位高于金属的点蚀电位。水的 pH 值对点蚀的发生有一定的影响,像铁、镍、锌、不锈钢等只有 pH 值大于 10 以后点蚀才相对难以发生。水的温度升高使碳钢和不锈钢点蚀容易生成。有人曾观察到,温度升高不锈钢表面蚀孔数明显增加,也有实验表明水温每升高 10°C ,像 304 等不锈钢的点蚀电位下降 30mV。一般认为水的流动对抑制金属的点蚀能起到一定的有益作用,但流动的水中还是能够发生点蚀的,这也是点蚀与缝隙腐蚀发生条件的区别之一。一般光滑和清洁的金属表面不易产生点蚀,经冷加工后粗糙的表面或残留有焊渣、沉积物、脏物的各种金属表面往往容易引起点蚀。所以即使用海水作冷却水,只要水的流动性能好,也有应用效果很好的实例。金属表面均质的氧化物膜在一定厚度范围内,随着膜厚的增加对耐点蚀是有好处的,表现出发生点蚀的诱导期与膜厚呈线性关系。因此,不锈钢设备在投入使用前经过钝化处理有利于抗点蚀的发生。水中含 OH^- 、 CrO_4^{2-} 、 SiO_3^{2-} 、 NO_2^- 等阴离子时可降低发生点蚀的倾向。金属中合金元素 Cr、Ni、Mo、N、Cu、Si 等可增加金属抗点蚀的性能。

冷却水中发生点蚀有着共同的特点:发生点蚀的设备即使到穿孔时失重也很小,有时甚至觉察不到有明显的重量变化,90%

以上的设备表面较完整,然而一旦穿孔设备马上报废。点腐蚀往往是在材料的一侧诱发开始,在另一侧扩大穿孔,像冷却硝酸的不锈钢冷却器,点腐蚀在冷却水一侧起始,起始点很小难以观察到,而且腐蚀速度很慢,形成小孔后迅速扩展,最后在硝酸一侧管壁上形成很大的孔,穿孔后人们习惯在腐蚀严重的硝酸一侧去寻找原因。点蚀都是大阴极小阳极,有自催化特性,小孔内腐蚀发生后客观上对孔周围的金属起到牺牲阳极的阴极保护作用,孔愈小,阴、阳极面积比愈大,穿孔也愈快。在一个区域面上孔的数量少,孔很深,危险性就大;相反孔的数量多,孔却较浅,运行时危险性就小。点腐蚀的孔很小,又有腐蚀产物覆盖,不易检查出来,往往是穿孔以后才发现的;点腐蚀通常需要一个很长的诱导期,可以从几个月到几年,在这段时间里,只凭感官根本看不到有任何变化;对点腐蚀的测定和评判还有很大随机性,因为在完全相同的条件下,可以得到不同数量和深度的点蚀。

循环冷却水中点蚀的发生首先需要形成点蚀核,这个过程表现在钝化金属表面时,可以看作水中溶解氧与侵蚀性阴离子的竞争吸附而使膜局部溶解。金属表面上物理化学的不均匀性,如碳钢表面不完整的氧化皮膜、硫化物夹杂、铜表面润滑剂残渣,和退火时残留的碳、铜离子在碳钢表面第二相沉积,氧化膜层缺陷裂缝等,这些部位阳离子容易形成、释放和阳离子向缺陷位置上微观凹陷处迁移,引起水解作用使侵蚀性环境形成。在这些分散点上生成低 pH 值的水溶液,可局部首先溶解氧化膜,然后开始侵蚀金属基体,这些部位成了点蚀发生的敏感位置,也是点蚀的成核中心。

冷却水中金属表面生成第一个点所需要的时间称为点蚀萌生的诱导期,它是侵蚀性阴离子在局部地方完全溶解和穿透表面膜所需要的时间。它与膜的组成、结构、厚度、分布均匀程度有关,也与水温、pH 值和水质成分有关。

冷却水中点蚀造成腐蚀破坏的过程,是蚀孔的几何形状限制了孔内外介质中物质的迁移,形成的闭塞电池的机制,是氧浓差局

部腐蚀电池的一种形式。闭塞电池可导致蚀孔内溶液成分、电极电位发生变化,蚀孔内金属表面处于活化状态,电极反应加速,蚀孔内金属离子增加,溶解氧又不能扩散进去,为了维持蚀孔内离子平衡,淌度大的氯离子优先扩散到蚀孔内部,金属离子水解成更为稳定的 FeOH^+ ,直至这些物质饱和为止,蚀孔内 pH 值可大大降低,金属表面保持活化状态,作为阳极反应而不断溶解。蚀孔外的大面积金属表面氧还原顺利进行是良好的阴极。因此点蚀具有“自催化、酸化过程”的活化—钝化腐蚀电池体系的特征,一旦生成点蚀孔就有可能迅速扩展加深,直至腐蚀穿孔。

4.2.3.4 冷却水中的缝隙腐蚀

凡在冷却水中使用的金属都能发生缝隙腐蚀,特别是依懒钝化而耐蚀的不锈钢等金属和合金更容易发生缝隙腐蚀。缝隙腐蚀发生最普遍且最难防止。

(1) 缝隙腐蚀的发生和形成条件:在循环冷却水中,金属与金属或金属与其他材料覆盖物之间存在缝隙,由于这一特定的几何结构因素,使水中溶解氧很容易通过对流等传质方式到达缝隙外的金属表面进行阴极反应,但要仅以扩散方式通过很窄的缝口到达内部静滞的水溶液中是很困难的。这种因阴极反应物在缝隙内外表面上浓差引起的宏观腐蚀电池称为缝隙腐蚀。例如螺帽与螺栓之间,垫片与金属之间,未焊透的焊缝,螺纹连接的管接口,焊接式的法兰,管道设备上的仪表套管,换热器的花板与列管之间,法兰之间选择了不适当规格的垫圈留下的孔隙,设备与支架之间的不闭合处都会产生缝隙腐蚀。把一片普通不锈钢用较宽的橡皮圈紧紧套住后放在电导率较高的水中,在套圈下的不锈钢逐渐凹陷腐蚀掉,直至把该不锈钢割裂。用尼龙丝或塑料带悬挂腐蚀试片,在金属试片的悬挂处留下深深的腐蚀沟槽。用非金属螺丝固定旋转挂片时,试片在转盘和螺栓贴合处及螺孔内腐蚀加剧,腐蚀产物受沿重力方向不断扩展。金属表面的水垢和沉积物下腐蚀速度快于其他区域。结合力较差的树脂与金属之间,漆膜与金属之间,氧

化皮与金属之间等都是冷却水中缝隙腐蚀经常发生的地方。

冷却水中的铜和铜合金材质,如阀门芯子、换热器列管、测试元件在腐蚀后产生的铜离子,和碳钢发生化学逆反应使铜离子还原成金属铜,沉积在碳钢表面,这时首先发生电偶腐蚀,但不会引起很大的腐蚀后果,因为碳钢虽然是阳极,但面积很大,而铜沉积点是阴极,但面积很小。接着发生缝隙腐蚀,沉积下来的松软多孔的铜与碳钢之间产生了缝隙,使还原铜下面成腐蚀区,有时会造成腐蚀穿孔的后果。

产生缝隙腐蚀时,缝隙的宽度应足以使冷却水进入缝隙内,但又必须足够窄小以使得缝隙内的水溶液处于基本停滞状态,从而使缝隙内外水溶液中的物质迁移扩散非常困难。一般认为缝的宽度在 $0.025 \sim 0.3\text{mm}$,缝隙宽度在 0.3mm 以上时,只要缝隙不很深,就不会形成静滞水溶液层,就不会产生明显的缝隙腐蚀。有些缝隙宽度很小,但覆盖物有吸湿作用,就特别容易形成缝隙腐蚀。缝隙腐蚀是一种宏观腐蚀电池的形式,缝隙内的金属表面一般是活化态的全面腐蚀,但不很均匀,如果是耐蚀较好的金属则会出现点蚀现象。在能发生缝隙腐蚀的情况下,总的腐蚀量随着缝隙宽度的增加而减少,而腐蚀深度在缝隙宽度很窄时随宽度的增加而增加,如 2Cr13 不锈钢在含 0.5M 的 NaCl 水溶液中,缝宽在 $0.10 \sim 0.12\text{mm}$ 时腐蚀深度最大,接着随宽度的增加而减少。缝隙内外的面积比会影响缝隙内的腐蚀总量和腐蚀深度,缝外裸露金属密集愈大,缝内腐蚀愈严重。铜和铜合金发生缝隙腐蚀时,腐蚀严重部位出现在缝隙口外侧而不是在缝隙内部,这是铜离子浓度差腐蚀起主导作用的结果,电位正的缝内是阴极,是铜离子的还原反应,有时在缝内可观察到金属铜的沉积物。

循环冷却水中发生缝隙腐蚀的可能和程度受环境因素的影响。因为缝隙内外水介质中物质交换困难,所以水溶液中相对容易扩散的组分能改变缝内水质的组成,如水中氯离子浓度愈大发生缝隙腐蚀的可能性也愈大。冷却水中溶解氧浓度大,缝外阴极还原反应的

速度大,缝内腐蚀总量也相应增加。但有报道说,当水中溶解氧浓度小于 0.5mg/L 时,缝隙腐蚀发生的危险性较小。冷却水的 pH 值、温度和流速等因素对缝隙腐蚀的影响与点腐蚀类似。

(2) 缝隙腐蚀发生的机理:传统的理论认为,缝隙腐蚀的发生是缝内外氧浓差引起的局部宏观腐蚀电池,继而形成缝内酸化和自催化推动力。在缝隙腐蚀形成的初期,

阳极反应为: $\text{M} \longrightarrow \text{M}^{n+} + ne$

阴极反应为: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \longrightarrow 4\text{OH}^-$

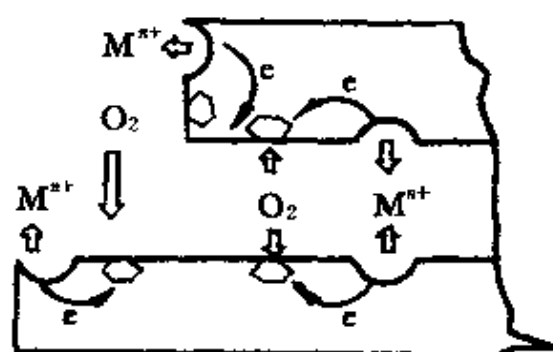


图 4-25 缝隙腐蚀发生前

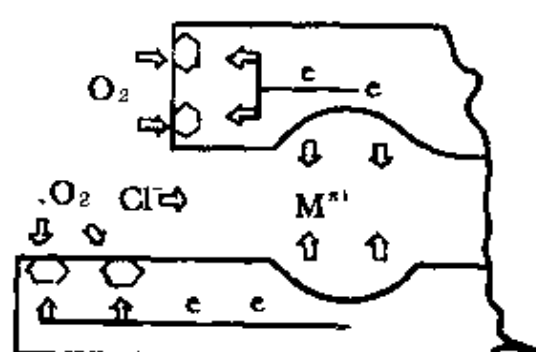


图 4-26 缝隙腐蚀图解

包括缝内和缝外整个金属表面都遭受腐蚀。如图 4-25 所示,所有过水金属表面的水溶液中,溶解氧的浓度是很接近的,氧在所有的金属表面去极化腐蚀的表现形式是微观腐蚀电池。经过一定时间以后,缝内的氧因为阴极还原而消耗殆尽,缝外的氧因传质困难不能进入缝内,缝内氧还原的阴极反应停止了。同时,缝外全部过水金属表面氧还原的阴极反应仍以原来的速度进行。很明显,氧浓差电池的形成是引起缝隙的原因,但并不直接引起腐蚀行为的根本变化,因为缝外金属的暴露面积比缝内大得多,氧还原的总量几乎不变,所以缝内外金属腐蚀速度应该相差不大,也就是说缝内阳极过程应该仍按原来差不多的速度进行。但是随着腐蚀过程的进行,缝内积聚了很多的金属离子,它们向缝外扩散因缝口窄所以也很困难。这样缝内过多的金属离子必然产生过多的正电荷,因而引起两个作用:一方面使阳极反应极化,在一定时间内和一定程

度上会降低阳极反应的速度,抑制阳离子产生的速度;另一方面形成了局部较强的电场。为了保持缝内电荷平衡,迁移性强的 Cl^- 等阴离子在电场的作用下源源不断地进入缝内。这个过程中,水中 OH^- 、 HCO_3^- 等阴离子也会随之迁入,但根据阴离子的迁移特性,它们的迁移速度慢得多,数量相对很少,对腐蚀行为的变化几乎没有影响力。金属氯化物在缝隙内发生水解:



产生了溶解度很小的不具有保护性的金属氢氧化物和盐酸,造成缝内水质 $\text{pH} \approx 3$ 左右的环境,高氯离子氛围和酸化作用完全改变了金属的腐蚀行为,经测定,缝内电位值也从约 -0.3V 下降到约 -0.5V ,因此金属阳极溶解的速度便迅速加快,金属离子在缝内有更多的生成,反过来又使更多的氯离子向缝迁移,形成了一个自催化过程的恶性循环(见图 4-26)。当缝内阳极过程加剧时,也会促进缝外邻近部位的氧还原过程,因此在一定程度和一定范围内,这些部位受到了阴极保护。有时常常发现这样的现象,缝内腐蚀严重时,缝外部位的腐蚀有一定程度的下降,只是金属表面有了锈层以后,不易分辨而已。

对于不锈钢这样的钝化金属,从电化学理论分析,其动力学机制表现得更明显一些。如图 4-27 所示,在开始阶段阴极还原极化曲线 3 与阳极极化曲线 4 相交于钝化区,腐蚀电流很小。随着缝内溶解氧浓度下降而使得阴极过程受阻,电位会向负方向移动,但在相当长的时间里缝内阴极还原电位即使下降了,仍与阳极极化曲线相交于钝化区,尽管缝隙腐蚀正在逐步形成过程中,但腐蚀速度不会明显改变,缝隙腐蚀正处于很长的诱导期。缝隙宽诱导期长,原来表面膜坚固诱导期也长,诱导期有的长达 2~3 年。当阴极极化曲线负移到与阳极极化曲线相交于活化区时,缝内腐蚀速度迅速升高到 i_3 ,接近于阳极氧化的最大电流,而缝外金属溶解的电流仍以 i_1 进行,在缝内溶液组成变化不大的情况下,缝内阴极还原过程进一步削弱,金属阳极溶解的速度可从 i_3 下降到

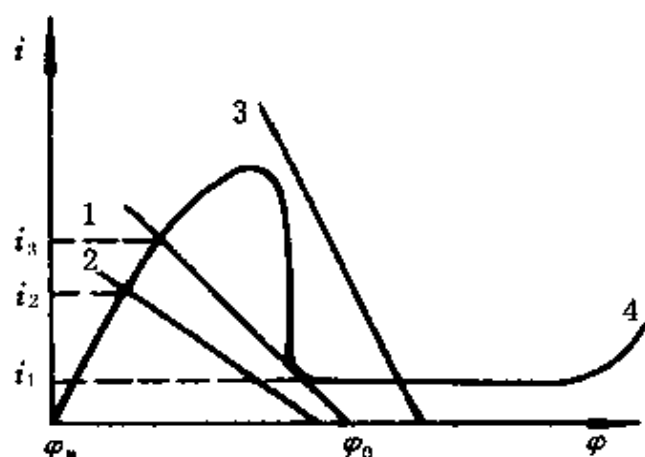


图 4-27 钝化金属缝隙腐蚀电化学机制

i_2 。

(3) 缝隙腐蚀的特殊形式:在过水碳钢表面施以薄层树脂保护的漆膜下面,有时会产生纤维状的腐蚀形态,一般不会引起很严重的腐蚀后果,所以较少引起人们的关注。其表现形式为细丝状的腐蚀带,宽度约 0.1~0.5mm,前端为蓝绿色的活性点,其余为红棕铁锈色长尾。它由漆膜的孔隙引起,腐蚀产物沿水流或金属表面的纹路等物理因素扩展。这种腐蚀形式有明显的特征:丝状纹路,几乎在几何方向上沿直线扩展,纹路可延伸扩展相交,但决不交叉而过,相交后会以一定角度折返扩展。

4.2.3.5 冷却水中的磨蚀和空化作用

流速很快的冷却水或循环水与金属表面有很大的相对运动速度时,水流会冲刷了金属表面的电极反应产物或腐蚀产物,不断更新金属表面和氧去极化电化学反应的联合作用,可使金属表面遭受严重的腐蚀损坏的过程,称为磨损腐蚀,简称磨蚀。这类腐蚀与金属表面液层湍流程度有关,湍流使金属表面的液体搅动比层流时更为剧烈,使金属与介质的接触更为频繁,所以也称湍流腐蚀,如管壳式换热器在列管入口端附近几厘米处,正好是流体从管径大转到小的过渡区,这个部位便形成了湍流。湍流不仅加速了阴极去极化剂向金属表面的供应量,而且还附加了一个流体对金

属表面的切应力,这个很高的切应力能把腐蚀产物剥离并让水流带走。当冷却水中含有较多的悬浮物颗粒时,水流对金属表面有机械磨损作用,不但冲刷了电极反应产物和腐蚀产物,而且还会冲击强度较弱或有缺陷的金属基体,表现出的磨蚀速度更快。但在

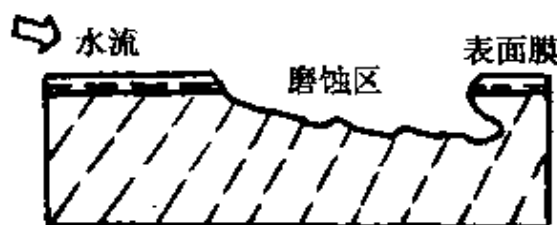


图 4-28 管内壁湍流磨蚀



图 4-29 弯管磨蚀示意图

大多数的情况下,磨蚀发生时金属以水合金属离子的形式溶解,而不是以金属的粉末形式脱落。磨蚀的外表特征明显可见沟槽、波纹、圆孔和谷形,而且常显示有方向性。磨蚀发生过程一般按冷却水的流动方向切入金属表面层,常出现深谷和马蹄形凹槽,如图 4-28 所示,在管内壁剧烈的湍流处撕裂表面保护膜后成谷形凹槽,蚀谷内光滑没有腐蚀产物积存。在输水管道内水流一直按水平或垂直方向运动时,管壁的腐蚀是均匀减薄的,但当水流突然改变方向时,如图 4-29 所示的弯管受水流冲击处遭受冲刷腐蚀的情况,该处的管壁要比其他部位更快减薄甚至会出现穿孔。离心水泵的叶片磨蚀后形成的沟槽和水流方向是平行的,换热器中挡板和折流板也常遭磨蚀。黄铜比较不耐磨蚀,当水流速度过高时,会出现和流向平行的像马蹄形状的坑,习惯称马蹄形腐蚀。绝大部分的金属材料对磨蚀是很敏感的,尤其是依靠保护膜来抑制腐蚀的可钝化金属和受成膜缓蚀剂保护的金属表面。磨蚀的后果是使保护膜破坏而导致重新腐蚀,因而保护膜的性质和在金属表面形成的速度将决定其对磨蚀的敏感性。很明显,连续的、致密的、粘附力强的、容易修补的、硬度大的保护膜,比疏松的、脆的、粘附力差的保护膜对防御磨蚀有利。

当冷却水与过水金属表面作高速相对运动时,在金属表面的

水层局部区域产生涡流并伴有气泡的迅速生成和崩裂。气泡崩裂时产生的强大冲击力和阴极去极化腐蚀的联合作用造成金属的腐蚀破坏,这是磨蚀的一种特殊形式,称为空化作用,也叫空泡腐蚀、空穴腐蚀或汽蚀。对于不可压缩的冷却水,即在压力下密度 ρ 基本不变,用伯努利(Bernoulli)方程式来描述空泡形成的条件:

$$mg + \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} = K(\text{常数})$$

式中, mg 为冷却水的位能, p 为冷却水的压强,当冷却水的流速 v 足够大时,某些部位的压力低于溶液的蒸汽压力,在冷却水中溶解的气体提供一定数量的气泡核时,冷却水中便有气泡产生。因为金属表面的滞流层中常有微量气体存在,所以气泡容易在金属表面生成。而当水流从高压区压入低压区时,气泡迅速崩裂。气泡崩裂时可产生几十到几百兆帕的冲击力,能破坏金属表面的保护膜并且有可能使金属塑性变形。冲击产生的能量也足以把金属表面锤成细粒,这区域的金属表面呈现海绵状。当金属表面受冲击的强度超过材料的极限强度时,金属表面会出现裂纹。

空化作用的历程可以这样描述:金属表面膜上生成气泡;气泡崩裂,其冲击力使金属发生塑性变形,导致保护膜损坏;裸露金属表面处电化学腐蚀和保护膜的重新生成;这凹陷点上容易生成新的气泡;气泡再次崩裂和损坏保护膜;新一轮电化学腐蚀和保护膜再次生成。这些过程反复连续进行,金属表面便形成空穴。在大型冷却水泵的叶片上频繁发生空化作用,如果不采取措施加以保护,一般运行 6~12 个月,叶片根部出现裂纹,同时在这个部位产生蚀坑和麻面,甚至形成空洞,有的情况下,裂纹的扩展和高冲击力作用会使叶片断裂。一般情况下,碳钢在 9 m/s 的水流下腐蚀速度比 1 m/s 时大 4 倍左右,而铜和铜合金在 9 m/s 的水流下腐蚀速度比 1 m/s 时大 10 倍以上。因此有人针对各种金属提出了临界流速的概念。

4.2.3.6 冷却水中的选择性腐蚀

黄铜在海水、盐水、淡水、氯化物水溶液和 CO_2 含量高的水溶液中,活性较强的组分锌被选择性浸出而优先脱除,剩下一个蚀空掉的残余结构的腐蚀形式称为金属的选择性腐蚀,也称选择性浸出。石油精炼用的黄铜冷凝器常在冷却水一侧发生脱锌,电厂冷凝器黄铜列管也常发生黄铜的脱锌。一般认为,锌含量超过 15% 的黄铜才在冷却水中发生脱锌选择性腐蚀,事实上锌含量小于 10% 的黄铜发生选择性腐蚀的报道也有不少。黄铜发生脱锌腐蚀后,表面颜色逐渐从黄色变为金属铜的颜色,这时形成了多孔的铜的骨架,其机械强度极大地下降。黄铜在淡水中常发生选择性腐蚀的形式有局部区域的栓式脱锌和在海水中易在整个表面发生较为均匀的层式脱锌。

金属在冷却水中发生选择性腐蚀时,活性组分愈高其选择性腐蚀的倾向愈大;当多相合金中各相组分电化学稳定性有较大差异时,腐蚀往往首先在稳定性较低的相开始;水中氯化物含量高、流速低和有缝隙的情况下,黄铜脱锌的敏感性增大;随着温度的升高,黄铜的脱锌倾向变大。

以黄铜脱锌为例,选择性腐蚀的机理认为,黄铜的整体被腐蚀溶解,因铜离子的还原倾向大而重新沉积到金属表面上,故其形状是多孔和疏松的;也有人认为氧化性倾向强的锌依靠阳极反应直接从黄铜合金结构中被溶解下来。专门的研究表明:被腐蚀的 α -黄铜的脱锌层中发现有孪晶,这是黄铜机械加工退火时形成的,而不是重新沉积出来的铜原子;还有人认为,这是符合体积扩散理论的,还原性强的铜由表面向内部扩散,而氧化性强的锌由内部向表面扩散,阳极溶解过程在锌表面上形成,其理论要点为在腐蚀过程中,活性的锌组分阳极溶解进入水体,相对稳定的铜组分晶体通过表面扩散过程形成核和长大,从而形成疏松多孔的脱锌层。

4.2.3.7 冷却水中发生的应力腐蚀破裂

循环冷却水中使用的金属或合金在固定的拉应力和阴极去极化剂的共同作用下,使金属或合金产生腐蚀断裂的现象称为应力

腐蚀破裂。这种腐蚀是应力和腐蚀介质共同作用的结果,破裂是腐蚀发展的最终形式。应力和腐蚀介质两个因素作用不是简单的加和关系,而是互相配合对腐蚀起促进作用,没有应力配合单纯有腐蚀介质或没有介质单纯有应力都不能导致金属材料快速破裂。实验证明,应力中只有拉应力才引起腐蚀破裂。应力会来自材料冶炼制造过程、焊接和装配过程的残余应力,也可能来自使用过程的外加应力、腐蚀产物膨胀产生的应力、长跨距架空材料自重产生的应力等。

应力腐蚀破裂有明显的特征:首先必须有应力,而且必须大于临界值后才会产生破裂,应力愈大断裂所需的时间愈短(见图4-30)。在应力较小范围,曲线与时间坐标接近平行,说明这时应力大小对破裂时间没有关系,当外加拉应力小于一定数值时,就不会产生破裂,如

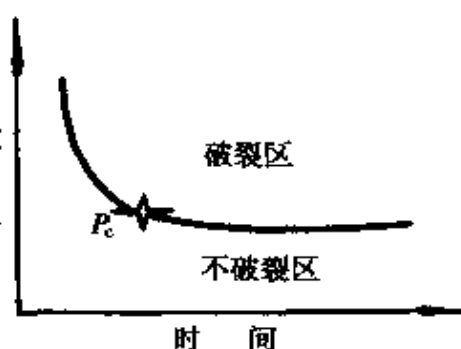


图 4-30 应力与破裂时间

图中 P_c 点所标出的情况。有时把达到材料破裂所需的最小应力值称为临界应力。但断裂所需的应力一般低于金属材料的屈服强度。研究材料破裂时发现,所处的介质一定有特定的组分,对于铁基金属和合金, NH_4Cl 、 NaOH 、 H_2S 、和 Cl^- 等存在有产生应力腐蚀破裂的可能性,但应力不存在时,金属在这些介质中的平均腐蚀速度相对较小。引起应力破裂的介质一般不需要大的数量和高的浓度,水中很低的 H_2S 浓度可以发生应力腐蚀破裂;水中含 1mg/L 以下 Cl^- 时,316L 不锈钢也会发生应力腐蚀破裂。但对于溶解氧,有人指出,在中性 NaCl 水溶液中,只有当溶解氧浓度大于 1mg/L ,应力腐蚀破裂才有可能发生。

应力腐蚀破裂的裂口是宏观脆性断口,裂纹呈树枝状,从显微组织上看是沿晶的也可以是穿晶的。断裂速度约在 $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ cm/hr}$ 的数量级范围内,远大于没有应力时的腐蚀速度,又远小于

单纯力学因素引起的断裂速度;不同金属在同一介质中引起应力腐蚀破裂所需的温度各不相同,碳钢相对需要较高的温度,而其他金属所需的温度略低一些。也有人提出了应力腐蚀破裂的临界温度值,低于临界温度金属不会发生应力腐蚀破裂。

应力腐蚀破裂的作用机理有下列 4 个过程:

(1) 应力腐蚀破裂往往是从点蚀孔、裂缝、腐蚀沟槽等处开始的,在点蚀孔或裂缝内部形成了闭塞电池。

(2) 在应力和腐蚀介质的联合作用下,使钝化膜破坏,此时,基体金属电位较钝化表面为负成为阳极,而且面积很小,腐蚀电流密度大,腐蚀向应力垂直方向作深度发展,成为微裂纹后阳极表面有溶解氧还原和氢离子去极化的双重作用。

(3) 一旦腐蚀裂缝发生后,在裂缝的尖端产生应力集中,如图 4-31 中示意表示的那样。这种局部应力集中能够使得金属塑性变形,如果合金处于亚稳态,则还会引起亚稳态合金中的相变,如含镍的奥氏体将转化为耐蚀性能较差的马氏体,腐蚀加剧又使尖端的应力更大、更集中。这些步骤的交替进行使裂纹不断向深处扩展,最后导致金属的断裂。

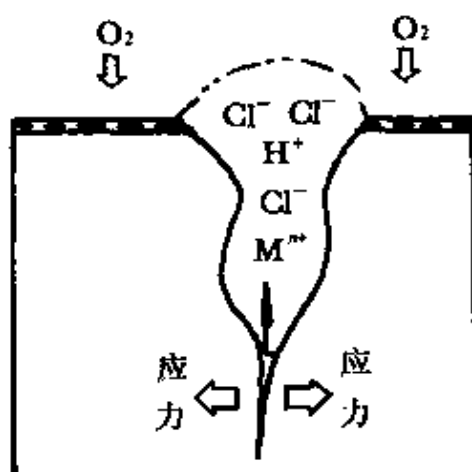


图 4-31 应力腐蚀破裂剖面

(4) 裂纹内的金属表面可分成活性阳极和较稳定阳极。裂纹尖端区为活性阳极,因为这里应力高度集中,闭塞电池的酸化环境使钝化膜破坏后不易修复,裸露的金属表面置于酸性的介质中,阳极活性溶解很快。在裂纹上半部的四周,金属表面的钝化膜在裂纹扩展的过程中也有破坏和溶解,但也存在修复的能力,溶解速度比尖端区慢得多。有试验结果表明,尖端活性区的金属溶解速度比四周较稳定区快约 1 万倍。

(5) 应力腐蚀破裂一个十分重要的参数是到达破裂所需的时

间。引起裂缝的起始往往是电化学作用,随着裂缝向深处扩展,金属的截面减小,单位面积上张应力增加,于是破裂的速度随着裂缝深度的增加而加速。在裂纹很深以后,物理因素起主要作用,当应力大于金属的抗张强度时,金属将迅速发生机械断裂。

循环冷却水中应力腐蚀破裂的事例很多。

① 垂直安装的用 316L 不锈钢作列管的换热器,冷却水流程管外,工艺介质走管内,由于设计上的不合理,换热器上部不能充满冷却水而成死角。使用中冷却水的飞溅使该部位经常处于干湿交替,这部分金属表面液层溶解盐浓度很高,因此在胀管部位的应力作用和高温影响下,列管在管板缝隙处很快开裂。

② 化肥厂二氧化碳压缩机水冷器中,180℃ ~ 220℃ 的 CO₂ 气体走 304 不锈钢材质的管内,冷却水经管外通过,应力腐蚀破裂主要发生在 CO₂ 气体入口端处列管与管板的缝隙部位,距内壁水侧约 40 ~ 50cm 处的管板中部,为纵向裂纹。这种设备最短使用 2 ~ 3 个月就出现泄漏,最长的使用期也只有 1 年左右就得报废更换。

③ 用 4Cr14Ni14W2Mo 材料制作的 M20 的紧固螺栓,在室内 60℃ 的环境里,因经常有其他部位泄漏来的水使螺栓经常性地处于干湿交替的环境中,这些螺栓多则几年,少则一两个月就产生断裂,断裂部位一般在螺栓的根部。

④ 用 1Cr18Ni9Ti 材质为列管的海水冷凝器,管内走 170℃、压力为 1.3MPa 的气体,管外走冷却用的海水,结果泄漏多集中于高温区,裂纹又集中于海水一侧,破裂处有明显的点蚀,裂纹以纵向为主。

⑤ 用 0Cr18Ni10Ti 材质制作 U 形热交换器,管内走 300℃ 的工作介质,管外走冷却水,使用不到半年就产生破裂事故,直管段裂纹以纵向为主,裂纹处均有红棕色腐蚀产物存在;弯管段裂纹以横向为主且全部集中在弯管的外侧。

4.2.4 冷却水中常用的腐蚀控制技术

循环冷却水系统中过水的金属表面都会遭受不同程度的腐蚀,如输水管道、水泵、换热器、金属支架和测量仪表探头等。腐蚀控制既是技术问题又是一个经济问题。在进行经济技术综合比较后,在材料选用、介质处理、缓蚀剂、涂料、电化学保护和物理技术应用等常用方法中选择一项或几项联合使用。

4.2.4.1 选择合适的耐用金属材料

冷却水中金属材料主要有两大类:输水管道和用水设备。选择时应综合考虑使用寿命、机械强度、导热性能、施工因素和经济成本诸因素。实际上主要考虑换热器为主的用水设备材料的选择。换热器使用的金属除了与冷却水接触以外还要与高温的工艺介质直接相遇,因此必须全面了解工艺介质的物理化学特性、使用浓度范围、温度变化程度、工作压力大小,甚至还要了解工艺介质存在的杂质的性能。对很多化工事故的研究得出,工艺介质中存在的其他微量成分有时会造成致命的腐蚀后果。

对于特殊行业,冷却水用的金属材料应严格按照行业规范要求进行选择,如生物技术、微电子工业、医药工业、超临界发电设备和核电厂等。在材料选择时,以确保运行安全为绝对条件,经济成本为安全服务。

根据可能形成的腐蚀类型结合设计在材料的选择时要考虑到:

(1) 为了防止电偶腐蚀,应尽量避免不同金属在冷却水中的电连接,如果一定要把两种以上金属联合使用时,应该尽可能选择电偶序中较接近的金属;如果只能选择电偶序离得较远的不同金属,应当在不同金属间采取电绝缘措施。如碳钢管和铝管之间要用绝缘套管来连接;螺栓连接法兰时,不仅法兰之间要用绝缘垫圈而且螺栓外也要用套管或绝缘树脂;不锈钢和铜管连接时,目前已经可使用两种材料成分逐渐变化的过渡合金。

(2) 不锈钢对点腐蚀和缝隙腐蚀比较敏感,应使用耐蚀性好的奥氏体而不用马氏体材料。

(3) 碳钢在某些水溶液介质中虽然平均腐蚀速度较大,但对应力腐蚀破裂相对不敏感,应力腐蚀破裂成为材料选择主要因素时,首先选择碳钢。当然近年来高纯奥氏体镍铬钢、高硅奥氏体镍铬钢、高铬铁素体和铁素体与奥氏体双相钢等都有很好的耐应力腐蚀破裂的性能。

(4) 硅铁、硅铜和含镍 30%、铬 20%、钼 2.05%、铜 3.5% 的各种不锈钢都有较好的耐磨蚀性能,也常选用铜镍合金作耐磨蚀的结构材料。

(5) 为防止黄铜脱锌常在黄铜中加入少量砷。

必须指出,任何材料都不是万能的,所谓耐蚀是相对的,因此在材料选择时一定要根据实际情况,在分析论证的基础上,配合其他控制腐蚀的措施,达到腐蚀控制的目标。

4.2.4.2 结构设计

冷却水系统中发生的很多腐蚀事例是由于结构设计不合理造成的,因此合理的防腐蚀设计可以减轻、避免和防止金属在循环冷却水中的腐蚀。

(1) 在用水设备的结构上,切忌形成大阴极大阳极不利面积比的现象。

(2) 特别是高铬高镍高钼的不锈钢,更要注意在材料中降低硫、碳等杂质,减少硫化物夹杂。为了控制缝隙和点腐蚀,在设计、施工、安装时,要避免缝隙、死角、积液,减少铆接和螺栓连接,焊接后要进行回火处理,冷加工或锤打金属时不造成内伤等。

(3) 在用水设备的焊接部位应该避免出现应力集中的现象,使用退火的方法消除金属焊接后的残余应力。

(4) 在受到高速水流冲刷易磨损的部位,适当增加金属壁厚,或加大管径降低流速,或改变水流方向,使金属避免直接的冲击等方法都可以大大延长设备的使用寿命。

(5) 循环冷却水流动状态的均匀,避免湍流、涡流等不利条件在局部区域出现。

4.2.4.3 表面防腐涂层

冷却水中金属表面防腐处理主要是指水冷器传热表面的防腐表面处理。处理时应遵循的原则是既要防止金属在水中的腐蚀又要不影响传热。

(1) 金属防腐涂层的基本要求。涂层主要起到防止水、溶解气体和溶解盐类跟金属表面的直接接触,同时保护金属表面避免直接遭受水中悬浮物颗粒的冲刷摩擦。因此涂层必须具备:在与水接触时有良好的、稳定的物理化学性能,极佳的抗水汽渗透性能,耐 100℃左右壁面高温,有良好的附着力、柔韧性、强度、硬度、导热性,有抗冲、抗磨的理化性能,在金属壁面温度剧烈变化时不起皱,使用寿命一般要达 8 年以上,如果还具有防止水垢等物质的沉积和杀灭水中微生物的性能则更为理想。

(2) 几种可在冷却水中金属传热表面使用的涂料。

① CH-784 环氧氨基树脂涂层。这类树脂涂料是由高分子环氧树脂和三聚氰胺甲醛树脂作为成膜物质,施工固化后能形成极性基团网状结构,因而涂层有耐热性、耐水性、抗渗性和化学稳定性。在涂装时添加水合磷酸铝、铬酸锌等活性填料,既能起缓蚀作用又能提高涂层的附着力;添加一定量片状铝粉,起导热、阴极保护和增强流平性的作用;添加铁红云母,起防止水分子和其他离子的渗透作用;添加三氧化二铬、硅油,起耐温、导热、耐磨、有光泽和增强遮盖力的作用;添加偏硼酸钡,起防霉和防止微生物粘附的作用。当涂层厚度在 150 ~ 200 μm 时,对热量的传递影响很小。这一涂层有很好的化学稳定性,95℃条件下,浸在 30% 的硝酸或硫酸中 18 小时涂层无变化,浸在 30% NaOH 和 10% 的醋酸中 38 小时涂层无变化;常温条件下,浸在上述溶液中 1 年涂层无变化,浸在而甲苯、丁醇、环己酮组成的混合溶液中 1 年无变化。涂层的配方和性能见表 4-8 和表 4-9。这些涂层经实际应用和检测,表

面光滑没有锈蚀和污泥沉积,换热器的出口温度没有下降趋势。

表 4-8 配方 CH-784 表面涂层组成

原 料	底 层	中间层	面 层
环氧树脂	45.6	45.6	48
三聚氰胺甲醛树脂	11.5	11.5	20.5
铁红云母	10.7	13.5	3.0
三氧化二铬		6.3	24.0
水合磷酸锌	8.7		
四盐基锌铬黄	12.5		
滑石粉	4	5.6	
铝粉	5	15	
氧化锌	2	2	
偏硼酸钡			4
硅油			0.5
总 计	100	100	100

表 4-9 CH-784 表面涂层性能

项 目	底 层	中间层	面 层
细度(μ)	< 50	< 50	< 50
粘度(25℃,S)	40-60	40-60	45-55
柔软性(mm)	1	1	1
冲击强度(kg·cm)	50	50	50
附着力(级)	1	1	1
硬度	> 0.8	> 0.8	> 0.8
表干时间(180℃,h)	≤42	≤42	≤42
耐热性(200℃,24h)	无裂纹	无裂纹	无裂纹
耐湿性(47℃,240h,湿度 96%)	无变化	无变化	无变化
耐温度(200℃,25 周期)	无裂纹	无裂纹	无裂纹
吸水率(%)	0.12	0.32	0.39

② SY-92 环氧酚醛树脂涂层。该涂层以高分子固体环氧树

脂和特种补强酚醛树脂反应物做成膜物,涂层耐酸碱盐溶液、耐溶剂、耐水、耐油、耐 180℃ 高温。涂层坚硬光滑,抗冲击和磨损。涂层具有优良的导热性,还有阻垢效果,使用 2~3 年后涂层完好无损。参考配方见表 4-10。

表 4-10 SY-92 环氧酚醛树脂涂层配方

原 料	规 格	底 层	面 层
环氧树脂	E-12 型 50%	52.25	49
补强酚醛树脂	溶液	22.5	21
铁 红	50% 溶液	10	
四盐基锌铬黄	320 #	8	
铝粉浆	320 #	3	4
滑石粉	漂浮型	4	
三氧化二铬	320 #		25
硅 油	320 #	1	
总 量		100	100

③ JST-2L 有机硅改性环氧树脂涂层。该涂层以有机硅和环氧树脂做成膜物质。树脂中活性基团能使涂层具有附着力强、柔韧性好、耐水、耐热、耐腐蚀等良好的综合性能。涂层中还添加了铁红、锌黄铬、三氧化二铬、滑石粉、防沉剂、流平剂、增塑剂和杀菌剂等各种组分,使涂层可耐高温,导热性能好,可增强涂层的封闭性,阻止水分子和其他离子的渗透以及极好的化学稳定性,如在 40℃ 条件下,对所有的碱、10% 的盐酸和硫酸、硫化氢和汽油等油品都能耐蚀。该涂层在石油化工厂应用中体现出很好的效果。该涂层的性能见表 4-11。

表 4-11 JST-2L 有机硅改性环氧树脂涂层性能

项 目	底层指标	底层实测	面层指标	面层实测
颜 色	浅铁红色	铁红色	铬绿色	铬绿色
细度(μ)	≤ 60	≤ 50	≤ 40	≤ 50
附着力(级)	1	1	1	1
冲击强度($\text{kg}\cdot\text{cm}$)	50	50	50	50
硬 度	0.7	0.7	0.8	0.7
柔韧性(mm)	1	1	1	1
固化方法	160℃, 1h	常温, 22~36h	200℃, 1h	常温, 22~36h
耐 热 性	220℃, 72h	220℃, 72h	220℃, 72h	220℃, 72h
吸水率(%)				0.321
总固体含量(%)		55		50
导热系数($\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$)		1.437		1.350
污垢热阻($\text{m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$)				4.6×10^{-5}

④ TH-901 环氧酚甲醛钛酸酯涂层。该涂层由环氧酚甲醛钛酸酯缩聚物为成膜物质, 有很好耐蚀性能, 经汽油 140℃、煤油 210℃、柴油 270℃、机油 300℃、5% 环氧酸 150℃、20% 硫酸 115℃、15% 盐酸 85℃、40% 氢氧化钠 110℃ 和沸腾海水中 10 周期的试验, 涂层完好无损。

⑤ 改性环氧糠酮树脂涂层。它以环氧糠酮树脂为成膜物, 添加颜料、增塑剂、固化剂等组成双组分涂料, 涂层耐酸碱盐溶液, 耐水、油, 对金属表面附着力强, 硬度高, 耐温可达 150℃, 而且可常温固化, 施工方便, 其配方及性能见表 4-12。

表 4-12 改性环氧糠酮树脂防腐涂层配方及性能

原 料	底 层	面 层	项 目	底 层	面 层
环氧树脂	70	70	外 观	棕红色	绿 色
糠醛丙酮树脂	30	30	附着力(级)	1	1
增 塑 剂	10	10	冲击强度($\text{kg}\cdot\text{cm}$)	50	50
丙 酮	60~70	60~70	柔韧性(mm)	1	1
铁 红 粉	30~40		硬 度	0.7	0.7
三氧化二铬		40~50	粘度(S)	20~30	20~30
铝 粉 浆	适 量	适 量	耐热度(℃)	150	150

⑥ 环氧聚异氰酸酯涂层。它由环氧树脂和聚异氰酸酯配合而成,涂层有较好的耐水性和其他机械性能,可在常温下施工,8~24 小时就可干燥。根据实际使用结果,在金属表面涂刷一次可保持 3 年不用维修,尤其适用管板、封头等处的防腐,但不宜用于高温传热面的防腐。

(3) 防腐涂层技术规定。目前中国石油化工总公司对碳钢水冷器防腐涂层作了暂行技术规定,规定涉及涂料、固化剂、溶剂的选择,表面处理、涂装工艺要求,涂层维护、安全防护、涂层传热与耐蚀性能和涂层的质量检验。

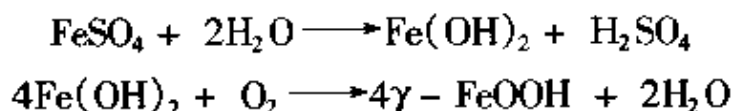
4.2.4.4 化学镀技术

对于腐蚀性很强的冷却水,如沿海地区的高氯离子水等,水质稳定剂有时很难控制金属的腐蚀速度到理想的水平,而且药剂的投加量又很大,在这种情况下,对换热器列管表面进行化学镀是一种表面防腐措施的选择。化学镀在金属表面处理技术中占有重要的地位,这种技术是利用合适的还原剂,使镀液中的金属离子和其他微粒有选择地在经催化剂活化的表面上还原析出成金属镀层的一种化学处理方法。化学镀的工艺条件必须只限制在具有催化作用的金属或其他材质表面上进行。目前,化学镀已经能成熟地进行镀镍、镀铜、镀金、镀银、镀钴、镀钯等金属和镀合金以及复合镀层。针对换热器进行化学镀的是镀非晶态镍磷镀层,生成的镀层均匀致密,结合力强,空隙率低,硬度高,比传统的电镀镍铬层有更优良的耐蚀和耐磨性能。存在的缺点是成本比电镀贵,当换热器体积较大时,全部列管表面镀层均匀无其他颗粒沉积需要有严格的操作条件的控制。

4.2.4.5 成膜处理

硫酸亚铁成膜处理技术常用于防止发电机组凝汽器铜管的腐蚀。硫酸亚铁来源丰富,价格便宜,成膜处理操作简便,安全可靠。硫酸亚铁成膜处理是一项传统的工艺技术,近年来,成膜的工艺条件不断得到完善。金属铜表面有一层 Cu_2O 氧化膜, FeSO_4 水溶液

缓慢通过铜管表面时,硫酸亚铁水解后在溶解氧的作用下生成 γ -FeOOH 保护膜,牢固吸附在铜的氧化物膜上,对铜管起保护作用。其反应式如下:



对于直流冷却水系统中铜列管冷凝器,采用一次成膜工艺:配制 250 ~ 500mg/L 的七水硫酸亚铁水溶液,以 0.1 ~ 0.3 m/s 的速度循环通过凝汽器铜列管,水温控制在 25℃ ~ 40℃ 范围,用碳酸钠调节水的 pH 值为 5.0 ~ 6.5,使溶液既不生成沉淀又使铁盐水解顺利进行,一般连续运行 4 ~ 5 天。成膜过程中要保持水中的 Fe^{2+} 在 50 ~ 100 mg/L 范围,要定时进行检测和投加硫酸亚铁。对于循环水来说,既可以一次成膜也可以在运行中成膜,但一次成膜效果好,也减少水中的亚铁离子对其他金属的影响。在运行中成膜时,需要在凝汽器冷却水入口端或连续或间隔注入硫酸亚铁的水溶液,使水中的亚铁离子维持在 0.5 ~ 1.0mg/L 数值。水中亚铁离子浓度也可以更高一些,但会对其他金属造成一些不利的影响。成膜的效果可以凭肉眼观察,也可以进行电化学检测,把成膜的铜试样置于 1% 的 NaCl 水溶液中,对其进行阳极极化,比较在 200mV 阳极极化电流的大小。

成膜效果的好坏除了上述有影响的工艺条件以外,很大程度取决于成膜前铜管的表面状态。从成膜反应的机理看,铜管表面有油污等脏物或有沉积物时,则不可能形成有防腐性能的保护膜,铜管表面没有一层 Cu_2O 等氧化物膜也不会形成很好的起防腐作用的保护膜。成膜前的表面预处理常用碱洗、酸洗和水冲洗组合进行,碱洗和酸洗分别使用 1% 的水溶液浸泡或循环运行 1 ~ 3 小时。

对凝汽器的铜列管也可以用二乙氨基二硫代甲酸钠的 0.3% ~ 0.4% 水溶液,在 55℃ ~ 60℃, pH = 7.0 ~ 10 的条件下,间隙运行(循环 0.5 小时,浸泡 2 小时)40 ~ 48 小时。成膜结束后排放成

膜液,在 70℃ ~ 80℃的条件下把列管烘干后投入使用。

4.2.4.6 钝化表面处理

钝化处理技术只适用于可钝化的金属。在冷却水中一般不单独使用钝化技术,也不在整个循环冷却水系统进行钝化处理,原因是系统的保有水量大,需要大量的钝化药剂,使用后的钝化液排放处理需要较高的投入,否则会对环境造成污染。因此,钝化处理只限于单台设备的清洗后进行,尤其是经过化学清洗后的金属表面处,在很活化的状态,不进行钝化处理,在大气中、水中又以极快的速度腐蚀生锈。凡不锈钢的设备在化学清洗后,或者新设备投入使用前一定要经过严格的钝化处理,很多资料表明,不经过钝化处理的不锈钢设备,在使用过程中腐蚀速率高,尤其是容易产生点腐蚀,可在想象不到的短时间内腐蚀穿孔,造成生产事故。

4.2.4.7 介质处理

对冷却水进行介质处理来控制金属的腐蚀速度常用的方法有:除浊、除盐、除氧和提高水的 pH 值等。作为冷却水系统的补充水一定要经过适当的预处理工艺,使得水中的悬浮物含量小于 5mg/L,最好小于 1mg/L。除盐的目的是去除水中的有害组分和降低水的导电性能,单独去除水中某一种组分在经济上不能承受,在技术实施上有难度。在沿海地区或受海水倒灌的河流下游区域,用除盐水作循环冷却水的补充水是一种途径,然后对系统实行高浓缩倍率运行以降低补充水量。除氧技术只适合用于密闭循环冷却水系统,对整个系统气密性很好的情况下,除氧能有效地控制水对金属的腐蚀,原则上凡适合锅炉除氧的技术都适用于循环水系统。密闭循环水系统补充水很少,一般可使用除氧剂或串接机械除氧装置。当水中的氧浓度降低到 0.5 mg/L 以下时,金属的腐蚀速度已经较低了。如果系统中存在像不锈钢、铝这些依靠溶解氧钝化的金属,需谨慎使用除氧技术。

可以说碱是水中最早使用的缓蚀剂之一,升高水的 pH 值,大多数金属在水中的腐蚀速率会有不同程度的下降,当水中的 H^+

和 OH^- 与腐蚀电池的阴极反应有关时,水的 pH 值的变化与金属的腐蚀速度一定有关。以氧对碳钢的去极化腐蚀为例,水中 OH^- 浓度高,使电极反应 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \longrightarrow 4\text{OH}^-$ 不利于向右进行,电极电位也偏低,腐蚀电池的推动力减小;水中 OH^- 浓度高,水中碱度的组成由 HCO_3^- 向 CO_3^{2-} 转化,有利于增强生成 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的倾向,它们会成为碳钢表面膜的组成部分;水中 OH^- 浓度高,有利于在碳钢的贴近表面生成金属的氢氧化物和羟基氧化物,形成保护膜阻止腐蚀的进一步进行;冷却水中的 OH^- 浓度高,从有关含氧的铁水系统 E - pH 图上看,有可能使碳钢进入钝化区。当水含盐量很高时,升高水的 pH 值,碳钢的平均腐蚀速度降低了,但有可能局部腐蚀的程度加剧了,升高水的 pH 造成系统结垢时还会产生垢下腐蚀。通常所说的铁在含氧水中的腐蚀速度与 pH 值无关($\text{pH} = 5 \sim 9$),是指在纯水中的情况;当水中有一定硬度、碱度等组成时情况就不同了。例如,有一水质 $[\text{Cl}^-] = 102\text{mg/L}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 27\text{mg/L}$, $[\text{M}] = 120\text{mg/L}$, $[\text{TH}] = 97\text{mg/L}$, 水温 $t = 45^\circ\text{C}$ 时,碳钢的腐蚀速度随 pH 值的变化见图 4-32。

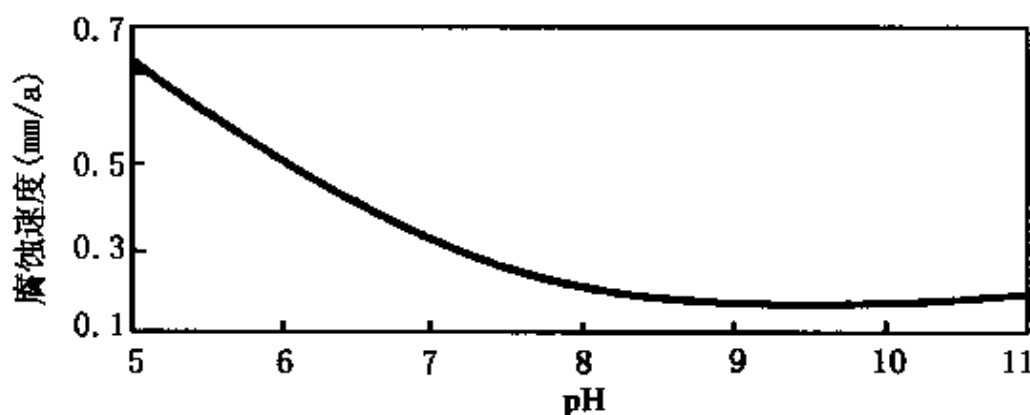


图 4-32 碳钢腐蚀速度与水 pH 值的关系

4.2.4.8 电化学保护技术

电化学保护技术在循环冷却水中应用时,在大多数情况下只对局部用水设备进行保护。电化学保护可分成外加电流阳极保护、阴极保护和牺牲阳极式的阴极保护。由于冷却水不属于氧化

性的介质,一般不宜采用阳极保护技术。

(1) 外加电流阴极保护。把用水设备绝缘后连接到直流电源的负极,用磁性氧化铁、铝合金、钛合金等组成阳极材料进行阴极保护可取得好的效果。如有一海滨热电厂的两台铜列管凝汽器,在两年内由于海水腐蚀而泄漏,影响了电厂生产的正常进行和因经常更换设备而增加的运行成本。该厂采用了外加电流阴极保护,运行参数如下:阴极电流为 $150\text{mA}/\text{m}^2$,列管电位控制在 $-0.9 \sim -1.0\text{V}$,用银/氯化银作参比电极,运行4年来只有3根列管泄漏,降低到原来的0.012%。

(2) 牺牲阳极保护。利用浸在冷却水中呈现较低电位的锌、镁和铝合金等金属与被保护金属组成腐蚀电偶,使安装上去的阳极材料腐蚀并定期更换而保护用水设备。选择牺牲阳极电化学保护技术时,一般考虑到整个冷却水系统不采取任何保护措施而只对个别设备进行保护,或已经在冷却水系统采用水处理药剂等保护措施,但个别设备的腐蚀速率仍达不到设定的值。选择的牺牲阳极材料应具备:与被保护的金属的电偶序相差甚远,在冷却水中的电位要稳定,腐蚀产物要溶于水但不污染水,不容易阳极极化,自容量要小、产出电流要大、电流效率要高、价格要合理,安装拆卸要方便。目前使用镁铝锌和锌铝镉三元合金较普遍,在各类水冷却器上取得了很明显的效果。

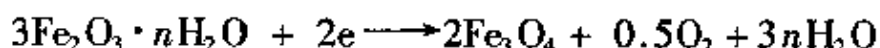
(3) 低压静电阴极保护。低压静电阴极保护技术是把低压静电场和外加电流阴极保护结合在一起使用。在 0.14 m/s 的缓慢的水流中,用铌钽钛专利材料作阳极,控制阳极附近的碳钢电位(相对于锌电极)为 -0.6V ,在 40°C 条件下运行10天后,水中的总铁含量由开始的 6mg/L 下降到 0.23mg/L ,浊度由 23 NTU 下降到 1.2 NTU ,细菌总数由原来的 5×10^5 个/ mL 迅速降低到 12 个/ mL 。10天后,碳钢管过水壁面上形成了一层致密的、均匀的黑色保护膜,用X—衍射分析得到该层保护膜主要组成为磁性的 Fe_3O_4 。这层 Fe_3O_4 是在低压静电和微阴极电流的作用下由阳极氧化产物衍

生和原有的氧化铁转化而来。在实际应用时关键在于阳极材料的安装和电位的测量控制。

4.2.4.9 物理技术的应用

物理处理技术利用声、磁、波、光等物理能势应用于循环冷却水系统,阻止或减缓冷却水对金属的腐蚀。物理技术的应用不会增加水体的化学物质的含量,从这一点上说对环境是有利的。

(1) 磁场水处理防腐除锈。冷却水流经磁场强度为 B 的磁场中时,水中的正、负离子就要受到罗仑兹力的作用,如果磁场方向与水流方向垂直,离子所带的电量为 q ,则离子所受到的罗仑兹力 $F = qVB$,其中 V 为离子的运动速度。离子有方向性的运动结果使磁场的两极有电位差并产生微小的电流,碳钢壁面上铁锈会发生质的变化:



在磁场和微电流的维持下,生成的 Fe_3O_4 不能再被溶解氧氧化铁锈,这层磁性物质能把碳钢与水隔开,从而保护碳钢免遭进一步的腐蚀。同时在磁场的作用下,水中的溶解氧会加快转化,结果使水中溶解氧浓度下降和水的 pH 值升高,这些变化的因素都有利于碳钢腐蚀速度的下降。

对碳钢的水腐蚀而言,在外加磁场的作用下,由于 Fe 和 Fe^{2+} 磁矩的差异,产生了 Fe^{2+} 吸附于金属—水界面的力,使铁阳极反应速率减慢,起到缓蚀的作用。

(2) 其他物理处理技术。冷却水中用于阻垢的物理处理技术,在有的循环冷却水系统也能显示出一定的缓蚀作用。在物理场的作用下,金属表面状态发生改变,溶解氧向金属表面扩散和金属离子向主体水中迁移在物理场的干扰下变得困难了,但目前的运行数据表明,单纯的物理处理技术尚不能完全控制金属的腐蚀。

4.2.4.10 缓蚀剂的应用

向循环冷却水中添加少量物质后使金属的腐蚀速度显著降

低,但仍完全保持金属机械性能的这类物质称为缓蚀剂。敞开式系统一般投加几 mg/L 到数百 mg/L,在密闭系统可投加高至数千到上万 mg/L 的药剂。缓蚀剂在冷却水中投加量少,操作管理方便,随着水的补充和排放不断得到更新,只要选择合适的缓蚀剂来控制金属在冷却水中的腐蚀,其使用寿命与整个工业发展水平会相适应。

(1) 循环冷却水中使用的缓蚀剂种类。循环冷却水中无机缓蚀剂有:铬酸盐、亚硝酸盐、磷酸盐、聚合磷酸盐、硅酸盐、钼酸盐、钨酸盐、锌盐;有机缓蚀剂有:胺化合物、膦酸盐、醛化合物、膦羧酸化合物、咪唑和噻唑类杂环化合物、硫醇等某些表面活性剂、肌氨酸的 N-酰化衍生物等。有机缓蚀剂品种繁多,在物质结构与缓蚀性能的理论指导下,新缓蚀剂的研究在不断深入,新品种层出不穷,可以这样说,凡具有一定的水溶性,分子结构中含有极性基团的物质大多数具有一定的缓蚀性能。

(2) 缓蚀剂的使用。自从发现缓蚀剂之间存在协同效应以来,循环冷却水系统很少单独使用一种药剂。从降低药剂的投加量,减少日常运转费用、保护环境等要求出发,根据使用系统的工艺条件和水质组成已经形成了很多药剂系列:有低 pH 值的酸性处理系列;有自然 pH 值的碱性处理系列,有以聚合磷酸盐为主剂磷系缓蚀剂系列,有以水玻璃为主剂的硅系缓蚀剂系列,有以钼酸钠和钨酸钠为主剂的钼系、钨系缓蚀剂系列,有主要以有机药剂组成的全有机缓蚀剂系列,有在高温、高热流密度、高氯离子、纯水、高压等特定场合使用的专用缓蚀剂系列,有适用铜、铝等有色金属的特效缓蚀剂系列等。缓蚀剂在使用时的配伍过程中还存在与其他水处理剂,如阻垢分散剂、杀生剂等适应和增效问题。缓蚀剂在实际使用时有个最佳投加量,低于使用浓度有时会促进局部腐蚀;过量超过使用浓度,有时不但起不到缓蚀作用,甚至还可能促进金属的腐蚀,因此缓蚀剂在投入使用前需要经过合理的设计和严格的科学试验研究。

(3) 缓蚀剂的电化学特性。缓蚀剂不能改变金属在水中发生腐蚀的热力学特性,缓蚀剂只能改变金属在水中腐蚀的速度,缓蚀剂对腐蚀电池电极过程影响见图 4-33。有些缓蚀剂只能阻滞腐蚀电池中的阳极反应,结果,金属的腐蚀速度就降低了,这类缓蚀剂称为阳极型缓蚀剂。像铬酸盐、亚硝酸盐、磷酸盐、硅酸盐和苯甲酸盐在水中能增加碳钢的阳极极化,表现在腐蚀电位正移。阳极型缓蚀剂往往是其阴离子迁移到金属的阳极表面使阳极反应受阻。这类缓蚀剂不妨碍腐蚀电池中阴极反应的进行,因此当它们在水中的数量不足以能阻止所有的阳极反应点时,这些剩余的小面积阳极点就会形成点蚀,并且会快速腐蚀穿孔。但有一些有机阳极缓蚀剂的分子量较大,除了抑制阳极反应外还有空间遮蔽效应,同时间接地阻碍了阴极反应的进行。

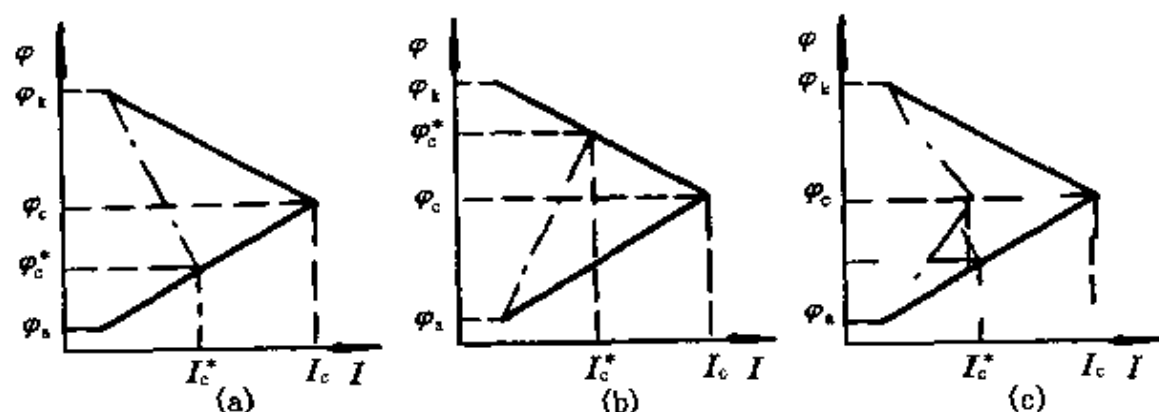


图 4-33 缓蚀剂对电极过程影响腐蚀极化图

(a) 阴极型缓蚀剂; (b) 阳极型缓蚀剂; (c) 混合型缓蚀剂

图 4-33 中,细实线是没有加缓蚀剂时的极化曲线,粗点划线是加缓蚀剂以后的极化曲线,阳极型缓蚀剂如图中(b)阳极极化曲线变陡,腐蚀电位正移,腐蚀电流由 i_c 下降到 i_c^* 。有些缓蚀剂在水中离解成的阳离子移向腐蚀电池阴极的表面,或阻止水中溶解氧的阴极还原过程,或与阴极还原反应的产物,如氢氧根经过物理的或化学的作用形成保护膜、覆盖层,从而使阴极过程减慢,它们称为阴极型缓蚀剂,如图中的(a)。对于单一投加在冷却水中的缓

蚀剂,其极性基团可在腐蚀电池的阴阳极表面发生物理吸附后对电极反应产生阻滞作用;或多个缓蚀剂同时投加时,分别抑制阴极和阳极的电极过程,如图中的(c),阴阳极极化曲线都变陡了,而自腐蚀电位可能变化不大,但腐蚀电流能从 i_c 较大幅度地下降到 i_c^* 。

(4) 缓蚀剂的成膜特性。缓蚀剂在冷却水中对金属腐蚀的抑制作用一般都是在金属表面形成了各种形式的膜状覆盖物所致。这种覆盖物有氧化膜、沉淀膜和吸附膜三类主要形式,见图 4-34 所示。



图 4-34 冷却水中缓蚀剂成膜形式图示

氧化性的缓蚀剂对在水中可钝化的金属表面形成氧化膜,如碳钢、铝、不锈钢等,而对铜和锌等金属很少有缓蚀效果,膜厚只有几十埃,一般小于 $0.01\mu\text{m}$ 。氧化膜达到一定厚度后,氧化速度很慢。这类缓蚀剂也会被水中具有相对还原性的物质所消耗。

形成沉淀膜的缓蚀剂本身是溶于水的,它在水中与其他离子或与电极反应产物相结合形成难溶物或形成表面络合物,沉积在金属的表面阻止腐蚀的进行。这类膜与金属的结合力低,覆盖也不完整和致密,但它是电极反应物的一种扩散势垒。这类膜比较厚,可达 $0.1\mu\text{m}$,有时肉眼可见其色晕。

吸附膜型的缓蚀剂一般都是有机物质,它依靠分子结构中的极性基团吸附在金属的表面形成膜状物,改变了金属的表面性质,分子中体积较大的疏水基团遮蔽金属表面阻止溶解氧等去极化剂向金属表面扩散。这类缓蚀剂需要一个更清洁的金属表面,或可借助于其他分散剂、润湿剂来提高其缓蚀性能。

4.2.4.11 臭氧保护技术

臭氧是强氧化剂,其杀菌灭藻的功能为大家所公认,然而近年来的研究和实际使用效果表明,它还能成为循环冷却水中可唯一使用的处理剂,既能防止金属的腐蚀又能阻止水垢粘泥的沉积。臭氧在水中立即被还原,还原产物氧和水的组成部分,不会对环境造成污染,这是任何其他化学处理方法所不能比拟的。臭氧处理的流程见图4-35。在现场产生臭氧以后,通过接触器(混合器)进入冷却水系统,因此操作十分简便。使用臭氧处理以后,冷却水可以在高浓缩倍率下运行,实现节水和节能。

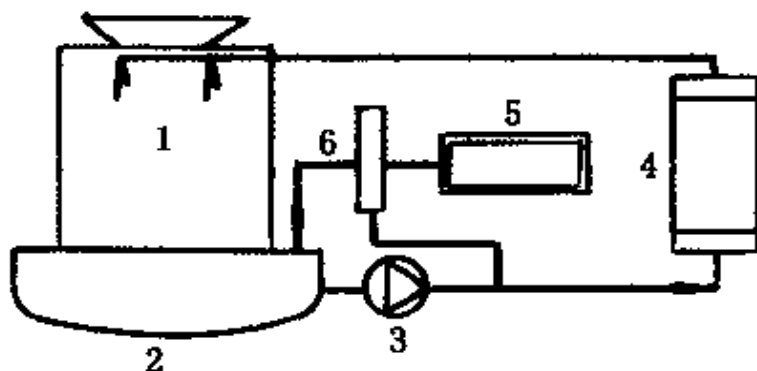


图4-35 臭氧处理流程示意图

1-冷却塔;2-集水盘;3-水泵;4-换热器;5- O_3 发生;6-接触器

臭氧抑制金属腐蚀的机理与氧化性缓蚀剂相类似, O_3 在水中生成的活泼氧原子与金属阳极反应产物作用,生成覆盖于金属表面的氧化物膜。如与碳钢反应时, O 与 Fe^{2+} 在阳极表面形成一层含 $\gamma-Fe_2O_3$ 的氧化物膜。经X-衍射检测分析,这种膜很薄,有磁性,但很致密且与金属结合非常牢固,能阻隔溶解氧与金属表面的接触,腐蚀速度极大地降低。经臭氧处理过的水,水的pH值偏高,这也有利于腐蚀的抑制。臭氧的氧化性能首先它会氧化金属,它对金属腐蚀的抑制过程如图4-36所示,它处于低浓度 c_1 时,水中的臭氧只能加快金属的氧化过程,随着水中臭氧到达金属表面数量增加,其还原电位正移,还原反应的速率加大,其阴极还原反应的极化曲线 c_2 与金属的阳极极化曲线A相交于钝化区,腐蚀

速度急剧下降。有很多试验表明,臭氧作冷却水唯一的处理剂时,或水中保持的浓度较高时,或水的流速很高时,金属的腐蚀速度能保持在较低水平,其原因也就在这里。也有报道说,臭氧要和磁化装置或缓蚀剂结合使用可取得更好的效果。在刚开车时,依靠缓蚀剂等的作用,使金属生成保护膜,然后依靠臭氧来维持金属的钝化状态,这时臭氧的阴极还原电流只要等于阳极的钝化时的电流就足够了。大量文献报

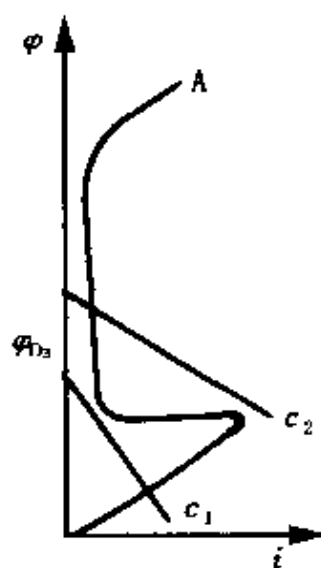


图 4-36 臭氧作用机理

道中指出,水中只要有 0.05mg/L 的 O_3 浓度就能取得很好的使用效果是指正常状态使用的量。

臭氧在水中快速生成的活性氧原子或多种形式的含氧粒子,能与金属表面的剩余键力的点吸附,形成至多只有单分子层的含氧粒子吸附层,使金属表面的化学结合力饱和,改变了金属与冷却水之间的界面构造,使金属阳极反应变得困难,反映出金属的钝化状态。

臭氧处理在某厂 $3\,000\text{m}^3/\text{h}$ 循环冷却水系统中使用,原先投加水处理剂时,浓缩倍率只能在 $3\sim 4$ 之间运行,碳钢的腐蚀率为 $0.2\sim 0.25\text{mm/a}$,而且排污水中 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 等重金属离子超标。使用臭氧处理一段时间后,碳钢的腐蚀下降到 $0.05\sim 0.1\text{mm/a}$,而且能接近于零排污状态的高浓缩倍率下安全运行,运行费用也有较大幅度的下降。

4.3 冷却水中的污垢及其控制技术

冷却水在循环运行过程中,水中的各种物质如悬浮物、胶体、有机质、溶解盐类、工艺介质泄漏物、腐蚀产物和微生物代谢产物等在一定的温度、压力等运行条件下,通过物理的、化学的、电化学

的和生物的变化,在冷却塔填料表面、过水金属表面,尤其在金属的传热表面以水合固相形式沉积下来,阻隔传热、阻塞水流、阻碍生产,是循环冷却水中经常出现的严重的运行障碍之一。

4.3.1 冷却水中的污垢表现形式

所有冷却水系统包括直流水系统,随着系统的连续运行不可避免地会出现污垢。经过一段时间运行后,不同程度地影响着生产的正常进行。在高碱高硬水地区以积水垢为主,水垢厚度出现过 10cm 以上的典型事例,DN150 ~ 200 的输水管道全部被水垢所堵塞;有的情况下甚至在流量测量的孔板上也积满了水垢,使测量装置失灵;有的在阀门芯上积满水垢后使阀门无法正常启闭和拧动调节。冷却塔填料表面的水垢可以占据填料之间的空隙,使水流分布不匀,停水干燥后会有大量片状水垢固体掉落,轻者磨损水泵叶片,重者堵塞列管。低盐度水地区以腐蚀产物为主,过水金属表面积聚层层锈垢、锈瘤,可以封住换热器列管,可以堵塞小口径的输水管道,冷却塔填料表面呈棕红铁锈色,经常发现从填料中掉下较硬的铁锈颗粒。在补充水中,COD 含量高的地区以积聚粘泥为主;在冷却塔填料中,在水流较慢的部位到处可见粘泥。经过一段时间运行系统中的粘泥会发粘发臭,或烘烤成连片状布满金属表面,在年度检修时可清理出大量的黑臭污泥。

冷却水中的污垢很少以单一物质的形式存在,往往以水垢、悬浮物、腐蚀产物和生物粘泥夹杂在一起沉积下来,因此可以把这些从冷却水中产生的水合固形物通称为沉积物。为了判别污垢障碍的主要因素,一般采用取污垢实样,按标准进行垢样分析,以垢样中的主要组成加以判定。污垢中的 Fe_2O_3 主要来自金属的腐蚀产物,对于投加铬酸盐和聚合磷酸盐组成的系列水处理剂时,污垢中 Fe_2O_3 含量超过 30% 时,说明系统的腐蚀没有很好地得到抑制;对于磷系缓蚀剂时,污垢中 Fe_2O_3 含量超过 85% 时才属腐蚀型,而 Fe_2O_3 含量小于 50% 时则为结垢型或生物粘泥型;沉积物中 SiO_2

和 Al_2O_3 的含量表示冷却水中的淤泥, 原水预处理中絮凝剂和尘土等对污垢组成的影响; 550°C 灼烧失重数值可以表示污垢中生物粘泥和有机物的含量, 950°C 灼烧失重数值可换算成碳酸盐分解出 CO_2 的重量; CaO 和 MgO 数值的大小就是沉积物中水垢的量; 沉积物中有硫检出时, 表明冷却水中或有硫酸盐还原菌的繁衍或发生了工艺介质的泄漏; P_2O_5 的存在表示有磷酸盐的沉积, 要么聚合磷酸盐药剂的停留时间过长, 要么针对磷酸钙的分散阻垢剂选择有误或使用不当。表 4-13 列出了使用磷系水处理剂时, 垢样分析结果相对含量的定性判辨参考值。评价冷却水系统中沉积物的影响, 应该是总量和相对含量的结合, 当年污垢沉积厚度小于 0.2mm 时, 再大的相对含量也没有关系; 当污垢的年沉积厚度超过 0.5mm 时, 再小的相对含量也要引起足够的重视。

表 4-13 垢样组成相对含量(%)的判辨参考值

因子分类	垢样组成代表	良好型	腐蚀型	结垢型	污泥型
污泥因子	550°C 灼烧失重	10 ~ 25	10	10 ~ 25	30 ~ 60
腐蚀因子	Fe_2O_3	60 ~ 85	90	15 ~ 55	20 ~ 50
结垢因子	$\text{CaO} + \text{MgO} + \text{P}_2\text{O}_5$	10 ~ 25	10	35 ~ 75	20 ~ 45

4.3.1.1 水垢

冷却水中的水垢一般都是具有反常溶解度的难溶或微溶盐类, 它们具有固定晶形的无机物, 按结晶的规律最容易在金属的传热面上析出, 很硬, 厚实且致密, 大部分呈白色或灰白色。循环冷却水可能出现的水垢中, 物质的名称见表 4-15, 其中常见物质的有关性质见表 4-14。

表 4-14 循环冷却水中常见的水垢和它们的性质

水垢名称	溶解度(mg/L)	溶 度 积	导热系数(W/m ² ·K)
Ca(HCO ₃) ₂	2 630(0℃)		
Mg(HCO ₃) ₂	54 000(0℃)		
CaCO ₃	6.9(25℃)	4.8×10^{-9}	0.921 1
MgCO ₃	270(25℃)	1.0×10^{-5}	
Ca(OH) ₂	1 770(0℃)	1.8×10^{-11}	
Mg(OH) ₂	64(25℃)	4.0×10^{-14}	
CaSO ₄	2 120(0℃)	2.5×10^{-5}	1.297 9
MgSO ₄	18.0%(0℃)		
Na ₂ CO ₃	6.5%(0℃)		
CaSiO ₃		6.6×10^{-7}	
CaHPO ₄	305(25℃)	5.0×10^{-8}	
Ca ₃ (PO ₄) ₂		1.0×10^{-25}	
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂		1.0×10^{-116}	
Fe(OH) ₂	0.44	1.0×10^{-15}	
Fe(OH) ₃	2.85×10^{-5}	3.2×10^{-38}	0.586 2
Al(OH) ₃		1.3×10^{-33}	
Cr(OH) ₃		7.0×10^{-31}	
Cu(OH) ₂		5.6×10^{-20}	
Zn(OH) ₂		7.1×10^{-18}	
Ni(OH) ₂		4.8×10^{-16}	
Mn(OH) ₂		1.1×10^{-13}	

表 4-15 冷却水沉积物中有关物质的名称与分子式

物质名称	分子式	物质名称	分子式
锆辉石	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	方沸石	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
硬石膏	CaSO_4	铁白云石	$\text{CaCO}_3 \cdot (\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})\text{CO}_3$
霏石	CaCO_3	氯铜矿	$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$
蓝铜矿	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	重晶石	BaSO_4
三羟铝石	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	钠镁矾	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
一水软铝石	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	斑铜矿	Cu_5FeS_4
水胆矾	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	水镁石	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
绿镍矿	NiO	碳钠石矾	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$
一水草酸钙	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	磷酸氢钙	CaHPO_4
焦磷酸钙	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	磷酸钠钙	CaNaPO_4
磁黄铁矿	FeS	方解石	CaCO_3
铝酸钙	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	钙霞石	$4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 9\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
天青石	SrSO_4	胶铁	Fe_3C
白铅矿	PbCO_3	辉铜矿	Cu_2S
黄铜矿	CuFeS_2	铝酸铜	CuAlO_3
刚玉	Al_2O_3	铜蓝	CuS
方晶石石英	SiO_2	赤铜矿	Cu_2O
铜铁矿	$\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	白云石	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
铁橄榄石	$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	碳酸氢亚铁	$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$
一水硫酸亚铁	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	四水硫酸亚铁	$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
氧化铁、赤铁矿	Fe_2O_3	萤石	CaF_2
变针硅钙石	$5\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	镁橄榄石	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$
单斜钠钙石	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	钙铝黄长石	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
三水铝矿	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	海绿石	$\text{K}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3(\text{OH})_{12}$
针铁矿	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	白钙沸石	$2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

续表

物质名称	分子式	物质名称	分子式
食盐	NaCl	烧石膏	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
异极矿	$2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	水菱镁矿	$4\text{MgO} \cdot 3\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
水滑石	$6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	羟基磷灰石	$\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$
水锌矿	$\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2$	青金石	$3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}$
纤铁矿	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	磷铜矿	$4\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
氧化镁、方镁石	MgO	碱式氯化镁	$\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
羟基磷酸镁	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$	菱镁矿	MgCO_3
磁铁矿	Fe_3O_4	孔雀石	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
变水高岭土	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	无水芒硝	Na_2SO_4
蒙脱石	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	模来石	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
白云母	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{F}_2$	钠沸石	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
绿脱石	$\text{H}_4(\text{Al}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_5$	黝方石	$4\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{SO}_3$
陨硫钙石	CaS	橄榄石	$2(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$
聚海泡石	$2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	聚绿铜矿	$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$
针钠钙石	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	羟钙石	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
海泡石	$2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	蛇纹石	$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
菱铁矿	FeCO_3	菱锌矿	ZnCO_3
二硅酸钠	$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	偏硅酸钠	Na_2SiO_3
闪锌矿	ZnS	钾石膏	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
滑石	$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	黑铜矿	CuO
铵碳酸石	NH_4HCO_3	无水芒硝	Na_2SO_4
水碱	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	陨硫铁	FeS
天然碱	$3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	蛭石	$(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
蓝铁矿	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	草酸钙石	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
硅硫磷灰石	$\text{Ca}_{10}\text{O}[(\text{Si}, \text{P}, \text{S})\text{O}_4]_6$	硅锌矿	Zn_2SiO_3
毒重石	BaCO_3	白磷钙矿	$\beta\text{-Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$
硅灰石	CaSiO_3	方铁矿	FeO
硬硅钙石	$5\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	含水氧化锌	$\text{ZnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$
红锌矿	ZnO	锌矾	ZnSO_4

实际冷却水中存在的水垢以碳酸盐、硫酸盐、磷酸钙盐和硅酸盐中的钙镁盐为主。当冷却水硬度和重碳酸根碱度较高时,水垢中主要成分是碳酸盐;当冷却水中有较高的硬度和很高的硫酸根时,有生成硫酸盐水垢的可能;天然水中磷酸根一般很低,当水源受污染或者使用磷系水处理剂时,可生成溶解度特别小的磷酸盐水垢;地表水和地下水水源中普遍存在着硅化合物,当水温升高,硬度增大,尤其是镁离子浓度增大,冷却水 pH 值上升等条件变化时,很容易生成近 30 种的硅酸盐水垢。

4.3.1.2 污泥

从表 4-14 和表 4-15 可以看到,腐蚀产物是水垢的组成部分,因此,冷却水中的沉积物除了水垢以外都是污泥。污泥可以是水源水体带入的,如水中的胶体、有机物和悬浮物颗粒;可以是周围空气带入冷却水系统的,如灰尘、植物枝叶、昆虫;可以是工艺介质的泄漏物,以油污最为明显。污泥另一大类由微生物新陈代谢形成,微生物以水中杂质为栖生地和营养源,所以常见的污泥是亲水的、连成一片的、又黑又臭的脏物。

4.3.1.3 污垢的危害

循环冷却水中积聚了污垢以后会产生一系列运行障碍,主要表现在以下 6 个方面:

(1) 加大水流阻力,也就是加大了能耗、运行成本,严重时无法实现生产产量目标值;

(2) 金属表面上的污垢,妨碍了水处理药剂与金属表面的接触,影响了金属表面保护膜连续性、完整性,使金属的腐蚀速度增加,局部有污垢生成时,会产生垢下腐蚀,甚至有腐蚀穿孔的危险;

(3) 缩短了生产周期和设备使用寿命;

(4) 促进了微生物的繁衍,增大了杀菌剂的投加量,降低了杀菌剂的使用效果;

(5) 增加了停车检修时间和清理检修费用;

(6) 污垢是不良导体,增加了污垢热阻,降低了传热效果。

4.3.1.4 污垢热阻

循环冷却水中的过水金属表面上,由于污垢的积聚而引起的传热阻力称为污垢热阻,它的量纲为 $\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ 。

(1) 金属表面冷却水的传热过程。循环冷却水中的传热过程是工艺热介质通过换热器的金属壁面向冷却水传递热量,一般可认为是定态传热过程。定态的含义包括热介质和冷却水的流量不变,热介质和冷却水的热容沿传热面保持恒定,在传热过程无相变和没有其他传热过程发生。单位面积上传递的热量称为热流密度,其积分形式可表示为:

$$q_i = k_i \Delta t_i$$

图 4-37 示意地把循环冷却水中金属表面的传热过程分解成若干个串联过程,图中 T 为热介质的主体温度, T_w 为介质一侧金属壁面温度, t_w 为冷却水一侧金属壁面温度, t 为冷却水的主体温度。

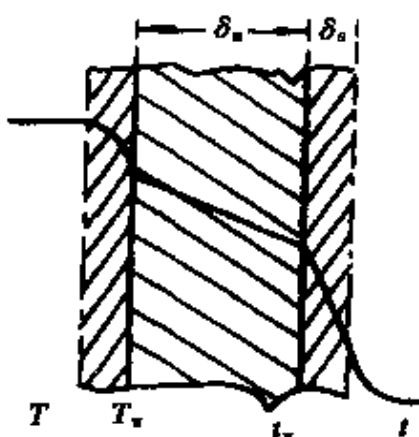


图 4-37 间壁传热流示意

① 热介质以对流方式向金属一侧给热,其热流密度 q_1 可表示为:

$$q_1 = \alpha_1 (T - T_w) = \frac{T - T_w}{\frac{1}{\alpha_1}} \quad (\text{W}/\text{m}^2)$$

② 热量由热介质金属一侧通过金属内部向金属冷却水一侧传递时,它以传导方式进行,其热流密度 q_2 可表示为:

$$q_2 = \frac{\lambda_m}{\delta_m} (T_w - t_w) = \frac{T_w - t_w}{\frac{\delta_m}{\lambda_m}} \quad (\text{W}/\text{m}^2)$$

③ 在冷却水一侧,热量以对流方式从金属壁面传递给冷却水时,其热流密度 q_3 表示为:

$$q_3 = \alpha_2 (t_w - t) = \frac{t_w - t}{\frac{1}{\alpha_2}} \quad (\text{W/m}^2)$$

在定态传热的条件下,如果能忽略金属壁面的传热面积的差异,上述各过程的热流密度应该相等,即:

$$q_1 = q_2 = q_3 = q = \frac{T - T_w}{\frac{1}{\alpha_1}} = \frac{T_w - t_w}{\frac{\delta_m}{\lambda_m}} = \frac{t_w - t}{\frac{1}{\alpha_2}}$$

根据数学合比定律则可以得到:

$$q = \frac{T - T_w}{\frac{1}{\alpha_1}} + \frac{T_w - t_w}{\frac{\delta_m}{\lambda_m}} + \frac{t_w - t}{\frac{1}{\alpha_2}} = \frac{T - t}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_m}{\lambda_m} + \frac{1}{\alpha_2}} = \frac{\text{推动力}}{\text{总热阻}} \quad (4-23)$$

上述各式中:

α_1 ——热介质给热系数($\text{W/m}^2 \cdot \text{K}$);

α_2 ——冷却水给热系数($\text{W/m}^2 \cdot \text{K}$);

δ_m ——金属壁面厚度(m);

λ_m ——金属导热系数($\text{W/m}^2 \cdot \text{K}$)。

式 4-23 中描述的 $\frac{1}{\alpha_1}$ 、 $\frac{\delta_m}{\lambda_m}$ 、 $\frac{1}{\alpha_2}$ 分别是各传热过程中单位面积上的热阻,该式表明了定态串联传热过程的推动力和热阻具有可加性。

(2) 传热系数

$$\text{令} \quad K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_m}{\lambda_m} + \frac{1}{\alpha_2}} \quad (\text{W/m}^2 \cdot \text{K}) \quad (4-24)$$

则冷却水系统中换热器间壁传热过程的热流密度可用式(4-25)表示, K 称为传热系数。

$$q = K(T - t) = K\Delta t_m \quad (\text{W/m}^2) \quad (4-25)$$

从式 4-24 中可以看到给热系数 α_1 与热介质跟金属壁面一侧的温差相关,给热系数 α_2 与冷却水跟金属一侧的温差相联系,

金属的导热系数 λ_m 与金属两侧的壁温差相关。实际上冷却水系统中金属的壁温很难测定和计算,通过式 4-24 计算出传热系数 K ,再由式 4-25 来求出系统的热流密度 q ,它与金属的壁面温度无关了。

传热推动力来自热介质与冷却水的温度差,换热器传热面上的温差变化随热介质温度 T 和冷却水温度 t 呈线性变化。因此,式 4-25 中的 Δt_m 可用换热器热介质与冷却水的进口端温差 $\Delta t_{\text{进}}$ 和出口端温差 $\Delta t_{\text{出}}$ 的关系式来表示:

$$\text{当 } \Delta t_{\text{进}}/\Delta t_{\text{出}} < 2 \text{ 时, } \Delta t_m = \frac{1}{2}(\Delta t_{\text{进}} + \Delta t_{\text{出}}) \quad (^\circ\text{C});$$

$$\text{当 } \Delta t_{\text{进}}/\Delta t_{\text{出}} \geq 2 \text{ 时, } \Delta t_m = \frac{\Delta t_{\text{进}} - \Delta t_{\text{出}}}{\ln \Delta t_{\text{进}}/\Delta t_{\text{出}}} \quad (^\circ\text{C})。$$

对数平均推动力恒小于算术平均推动力,这一特性对于换热器的冷却水处理有着深刻影响,当换热器一端的温差接近于零时,推动力将急剧减小;当换热器两端的温差有一个为零时, Δt_m 等于零。为了保持一定的热流量需要无限大的传热面积。

(3) 污垢热阻。如图 4-36 所示在冷却水一侧有厚度为 δ_s 、导热系数为 λ_m 的污垢存在时,必将会对传热造成阻力,称为污垢热阻 r_s ($\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$),系统总的热阻 R 等于传热系数的倒数,结合式 4-24 有:

$$R = \frac{1}{K} = r_{\text{热}} + r_m + r_s + r_{\text{水}} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_m}{\lambda_m} + \frac{\delta_s}{\lambda_s} + \frac{1}{\alpha_2} \quad (\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}) \quad (4-26)$$

如果用 R_c 和 K_c 来表示金属传热表面没有污垢存在时系统的总热阻和传热系数,那么污垢热阻:

$$r_s = R - R_c = 1/K - 1/K_c \quad (\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}) \quad (4-27)$$

式 4-26 明确地表示,传热过程的总热阻系由各串联的传热过程的热阻叠加而成。如果热介质也能结垢,那么总热阻中还应加上热介质一侧金属表面的污垢热阻 $r_{\text{介}}$ 。原则上减少任何一个过程的热阻都可以提高传热系数,增大传热过程的速率,但是各个

过程的热阻具有不同的数量级时,总热阻 R 的数值将主要由最大的热阻所决定。如换热器的管内流过给热系数 $\alpha_2 = 3\,000\text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ 的冷却水,管外流过给热系数为 $2\,000\text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ 的热介质,列管的材质是导热系数为 $300\text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ 的金属铜,壁厚为 0.001 m ,运行过程中未进行水质化学处理,列管壁面上生成了 2 mm 导热系数为 $1.5\text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ 污垢,比较冷却水运行过程中传热系数的变化。运用式 4-26 和式 4-27 计算结果表明:

$$\begin{aligned} r_{\text{热}} &= 5.00 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}, & r_{\text{m}} &= 0.03 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}, \\ r_{\text{水}} &= 3.33 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}, & r_{\text{s}} &= 13.3 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}, \\ K &= 462 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}, & K_{\text{c}} &= 1196 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}. \end{aligned}$$

采用水处理技术以后,污垢热阻 r_{s} 控制在小于 $3.44 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$, 则 K 大于 $847\text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$, 比采用其他方式有效得多。

用热流密度计算时忽略了传热面之间的面积差异,实际上各传热面上的热流密度不完全相同,管径较小时,可用平均值来进行计算。当系统存在污垢热阻时,可以用增加换热器的传热面积来保持热量传递总量的不变。没有污垢时的热流密度为 q_{c} ,需要的传热面积为 F_{c} ,存在污垢时的热流密度为 q ,需要的传热面积为 F ,则系统传递的热量 Q :

$$Q = q_{\text{c}} \cdot F_{\text{c}} = K_{\text{c}} \cdot F_{\text{c}} \cdot \Delta t_{\text{m}} = q \cdot F = K \cdot F \cdot \Delta t_{\text{m}}$$

所以,

$$\frac{F}{F_{\text{c}}} = \frac{K_{\text{c}}}{K} = 1 + r_{\text{s}} K_{\text{c}} \quad (4-28)$$

从式 4-28 可以明显看到,系统有了污垢以后,传热面积增加的比率与污垢热阻成线性增长。如设计一台换热器,没有污垢时的传热系数 K_{c} 为 $1\,000\text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$, 100 m^2 的传热面积就能达到设定的热流密度。在实际使用的水质等参数条件下,污垢热阻 r_{s} 为 $0.003\text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$ 时,则需要 400 m^2 的传热面积才能满足使用要求。若控制 r_{s} 污垢热阻小于 $3.44 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$, 有 134.4 m^2 的传热面积就能安全投入使用,节省了金属材料,减少了占用空间,降低

了运转能耗。换热器设计制造时,污垢热阻与传热面积的关系见表4-16。

表 4-16 污垢热阻与换热器的传热面积

污垢热阻 $\times 10^4 (\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W})$	0.86	1.0	2.0	3.0	10	30
传热系数 $K_c (\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K})$	实际传热面积增加倍率					
300	1.026	1.030	1.060	1.090	1.300	1.900
500	1.043	1.050	1.100	1.150	1.500	2.500
1 000	1.086	1.100	1.200	1.300	2.000	4.000
1 500	1.129	1.150	1.300	1.450	2.500	5.500
2 000	1.172	1.200	1.400	1.600	3.000	7.000
2 500	1.215	1.250	1.500	1.750	3.500	8.500

当热介质的流量和进口温度发生了变化,而要求其出口温度保持设定的数值,可以通过调节冷却水的流量来加以实现。但是这种调节作用一般是简单地从热量衡算来加以考虑的,认为冷却水流量大则带走的热量多,因此系统中温度降不下来时,往往用增开水泵台数去应付,加大能耗浪费水资源。根据传热基本方程式,冷却水流量的调节改变了换热器内传热过程的速率,然而热流密度是由温差 Δt_m 和传热系数共同引起的。如果冷却水的给热系数 α_2 远大于热介质的给热系数 α_1 ,则调节冷却水的流量对传热速率没有多大作用;如果冷却水的给热系数 α_2 远小于热介质的给热系数 α_1 ,即冷却水的给热是控制步骤,则增大冷却水的流量可使系统的传热系数 K 增大,从而使换热器的传热速率增加。

在讨论传热过程速率时,传热基本方程式认为与热介质的温度和冷却水的温度相关,在考虑水质化学处理过程时,不仅考虑冷却水的水温,更要关心冷却水侧金属的壁温 t_w ,它可以通过式4-24进行计算,工程上也可以用作图进行估算(见图4-38)。在图解时设定系统处在定态传热过程中,纵坐标起点温度为热介质

温度 T , 终点为冷却水温度 t , 横坐标区间为各传热过程的热阻数值大小, 它们与关系曲线相交所对应的纵坐标值分别是热介质一侧金属壁温 T_w 、冷却水一侧金属壁温 t_w 和冷却水一侧污垢表面温度 t_s 。根据壁温选择合适的水处理药剂或水处理技术。

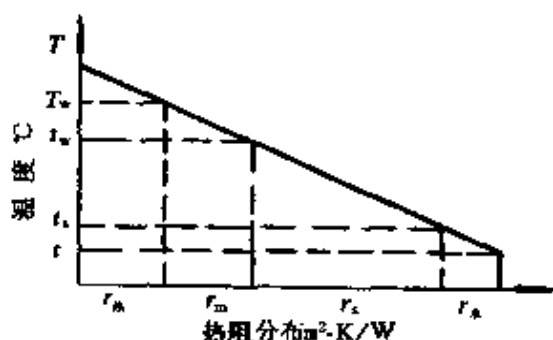


图 4-38 换热器壁温图解

4.3.2 冷却水中污垢的形成

冷却水中污垢的形成有热力学的原因, 如补充水的水质、冷却塔周围环境的质量、冷却水系统运行的工艺参数、传热过程的热流密度等; 也有动力学因素, 如水中胶体的脱稳的速率, 无机盐的结晶过程, 悬浮固体的沉降, 溶解物质向金属表面的扩散等。

4.3.2.1 形成污垢的水质条件

水质指标中与污垢形成直接相关的有 COD、悬浮物含量、硬度和碱度。COD 和悬浮物含量主要形成污泥, 而硬度和碱度直接影响到水垢的生成。近年来地表水受污染很严重, 仅黄河小花段 1996 年接受工业废水排放量达 11 186 万吨, 其中含 COD 14 832 吨, 石油类 852 吨, 挥发酚 8 061 吨, 污染物中以有机污染为主。除此以外, 还施用几千吨的农药和 16 万吨的化肥以及有大量的生活污水排入该水系。因此水源水质中有机物、胶体的含量有较大幅度的增长。对于大部分工业用冷却水来说, 我国几大水系中以 COD 为代表值的有机物含量都有不同程度的增加, 循环冷却水系统将面临更大的污泥危害。

工业用水的预处理大多采用混凝沉降处理技术, 出水中的悬浮物含量尚有 5~10mg/L 左右, 遇到降水量较大的季节, 出水中的悬浮物含量更大。冷却水在循环运行过程中, 当水温升高、pH 呈

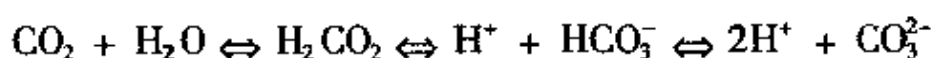
碱性、溶解盐浓度增长时,都有可能使这些物质脱稳而形成絮体逐渐沉降下来成为污泥。

水质组成中的硬度和碱度是形成水垢最主要的物质来源。水的硬度是指水中的高价金属离子的浓度,最初的含义指它们能与肥皂溶解在水中存在的脂肪酸根结合成难溶的沉淀物,加大了肥皂的消耗量,如 $C_{17}H_{35}COO^- + M^{n+} \rightarrow M(C_{17}H_{35}COO)_n$ 。由于水中实际存在的高价金属离子以 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 为主,习惯上在分析冷却水中硬度和碱度时,用 EDTA 络合滴定的结果代表了水中钙离子和镁离子的浓度,即水中硬度的含量。如果用原子吸收光谱等技术来分析,则可严格区分各种金属离子实际的浓度。

碱度是指水中能与质子 H^+ 结合发生化合作用的全部物质总量。组成水中碱度的物质可以归纳为三类:① 强碱,如在水中电离成 OH^- 的形式, $OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$; ② 弱碱,如 NH_3 、 $C_6H_5NH_2^-$ 等, $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$; ③ 强碱弱酸盐,如碳酸盐、重碳酸盐、硅酸盐、磷酸盐、硫化物、有机多元酸等, $CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^-$, $HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2CO_3$, $S^{2-} + H^+ \rightarrow HS^-$, $PO_4^{3-} + H^+ \rightarrow HPO_4^{2-}$, $HPO_4^{2-} + H^+ \rightarrow H_2PO_4^-$, $H_2PO_4^- + H^+ \rightarrow H_3PO_4$ 。用作冷却水的水源水质中,碱度的主要存在形式是 HCO_3^- , 当水的 pH 值发生变化时, HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 OH^- 三者所占的比例会随之发生变化,在一定的温度下水质的碱度和 pH 值确定了,三者的浓度也固定了。

水质组成会变化的,一是水源水质受自然条件的影响而变化,如潮汐、降水量、上下游的用水量和废水排放量等;二是冷却水在循环运行的过程中水质组成的变化,包括人为因素的调节,如加酸和浓缩过程。与污垢形成相关的水质组成并不按浓缩倍率同步增长,悬浮物的浓度一般大于浓缩倍率与补充水中悬浮物浓度的乘积,硬度基本与浓缩倍率同步增长至水垢形成后允许存在的浓度,碱度的变化比较复杂,一般小于浓缩倍率与补充水碱度的乘积,这种不正常的变化是由于水在冷却塔中除了传热以外,还有传质过

程造成的。在确定的温度下,碱度 M 在水中的变化主要由 CO_2 在冷却塔中空气与冷却水两相的平衡和在两相中转移所引起的。 CO_2 在冷却水中的溶解度与水面上空气中的 CO_2 分压成正比,如 30°C 时, 0.1MPa 的 CO_2 在纯水中的溶解度为 1305 mg/L ,一般情况下空气中的 CO_2 约占 0.03% ,则此时冷却水中的 CO_2 饱和溶解度为 0.39mg/L 。水中的 CO_2 有溶解的 CO_2 分子,有以分子状态存在的 H_2CO_3 ,有以半化合状态存在的 HCO_3^- ,有以化合状态存在的 CO_3^{2-} ,它们之间存在着如下平衡:



$$\text{一级电离时: } \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_1 = 4.71 \times 10^{-7} \quad (4-29)$$

$$\text{二级电离时: } \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_2 = 5.13 \times 10^{-11} \quad (4-30)$$

$$\text{水的离解平衡: } [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w = 1.89 \times 10^{-14} \quad (4-31)$$

当水中的碱度 M 仅以 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 OH^- 存在时,从水在任何时候都显示电中性的基本概念出发,可得出:

$$[\text{M}] + [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (4-32)$$

由此可解得:

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{M}] + [\text{H}^+] - K_w/[\text{H}^+]}{1 + 2K_2/[\text{H}^+]} \quad (4-33)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \cdot \frac{[\text{M}] + [\text{H}^+] - K_w/[\text{H}^+]}{1 + 2K_2/[\text{H}^+]} \quad (4-34)$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}^+]}{K_1} \cdot \frac{[\text{M}] + [\text{H}^+] - K_w/[\text{H}^+]}{1 + 2K_2/[\text{H}^+]} \quad (4-35)$$

当冷却水水温在 30°C 时测得总碱度 M 为 150mg/L , $\text{pH} = 7.5$, 参照纯水的条件按式 4-35 计算得游离 CO_2 约 8.69mg/L , 高于水面上空气中 CO_2 分压下的饱和溶解度, 所以 CO_2 由水相向气相迁移。导致水的 pH 值上升, 水的碱度低于 $N \cdot [M]_M$; 如果在初始的

状态下,冷却水的碱度为 100mg/L , $\text{pH} = 9.0$,则按式 4-35 计算得水中游离 CO_2 约 0.19mg/L ,低于水面上空气中 CO_2 分压下的饱和溶解度,这时空气中的 CO_2 向冷却水中扩散迁移,直至溶解平衡,冷却水的 pH 值会先有所下降,继而随着冷却水的浓缩而上升,水中的碳酸盐碱度会不断增加到有碳酸钙等沉积物析出。从上面的计算结果说明, CO_2 在空气和冷却水两相中的转移,也必然会引起水的 pH 的变化,理论上冷却水的 pH 值与 $[\text{HCO}_3^-]$ 的对数成正比,与游离 $[\text{CO}_2]$ 的对数成反比。在大多数情况下,随着冷却水的浓缩,各种不同的补充水水质在运行过程中水的 pH 值有不同程度的上升,在不生成水垢的情况下,补充水中碳酸盐碱度较高的水,循环冷却水的 pH 值上升幅度较大一些。

4.3.2.2 形成污垢的环境条件

循环冷却水在冷却塔中与空气的直接接触,导致空气中的固体杂质和可溶解气体不断进入冷却水中,周围的树叶败草、残枝废物飞扬进入冷却水中,微生物群落借此进入水体繁衍,它们大部分成为污泥的组成部分,有的加大了成垢离子的浓度,有的成了水垢的晶核,这些物质进入冷却水中,使系统的沉积物量不断增大。选择合理的冷却塔建造位置,改善冷却塔周边的环境质量,能有利于减少系统污垢的沉积速度。例如,冷却塔应避免烟气、粉尘的直接污染,应远离废水处理装置,不要靠近交通要道,冷却塔周围不宜有大片树林和大面积的草地,更不要与有工艺介质泄漏的车间为邻。

4.3.2.3 形成污垢的工艺条件

循环冷却水系统运行的工艺条件对污垢形成直接有关的有热交换容量、热流密度、药剂的选择与投加、浓缩倍率的控制和补充水水质的要求等。补充水的水质包括溶解盐类和悬浮固体,含高浓度的成垢离子和固体杂质必然加剧污垢的形成。系统运行浓缩倍率的增加,对节约用水是有利的,但超过了成垢物质的离子积,

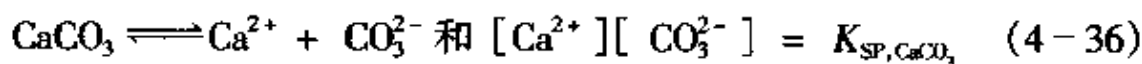
水垢就可能生成了,即使投加了水处理药剂以后,也有一个极限浓度,成垢离子浓度超过了成垢物质的极限值也仍然会沉积水垢,运行过程中应根据检修周期、产品对传热的要求等提出合理的浓缩倍率工艺条件,对远小于极限污垢热阻的系统,适度提高运行的浓缩倍率,能使冷却水的管理上一个层次,对于在极限碳酸盐硬度下运行的体系,适度降低运行的浓缩倍率可以收到综合经济效益。热流密度值在一定程度上反映了冷却水一侧金属壁面的温度,可以定性地说热流密度大的系统,容易造成金属壁温与冷却水温有较大差异,这样随着金属壁温的增高,水中成垢物质结垢的趋势也必然增强,所以设计规范中规定间壁换热设备的热流密度小于 $5.82 \times 10^4 \text{ W/m}^2$ 。对于热交换容量很大的系统,尤其是进出换热器的冷却水温差很大和进出冷却塔的水温差很大的情况下,在不同的区域水质有较大的波动,局部区域存在更大的积聚沉积物的可能性;有时换热器的一端几乎没有沉积物,而另一端已经有较厚的一层水垢,或一端只有轻微的水垢,但另一端已经产生了一定程度的腐蚀现象。

运行工艺条件中也应包含冷却水中的油污因素对污垢形成的影响,像钢铁厂的轧机,石油化工企业的冷却水,有大量油冷却设备和空气压缩设备的冷却水系统,甚至泵、风机等设备的润滑油渗漏而进入冷却水系统的油污,都会成为沉积物的一部分。油污能粘附在冷却塔的填料表面,可进一步吸附灰尘;水中油含量超过 10mg/L 时就会产生泡沫;油污会吸附在金属壁面形成一层不良导体的油膜,阻碍传热的进行,而且很难清除;油污会大量消耗水中的水处理药剂,循环冷却水中突然出现的油污有时能使系统的药剂失效,而且很难恢复到原有的水平;油污又是某些种类微生物的营养物质,微生物粘泥又能与油污一起到处沉积,到处粘附,对于有油污产生的设备最好单独设置冷却水系统,有的系统对水中的油污采用旁滤技术,但目前没有很理想的吸附油污的又能快速再生的滤料,所以设计规范中规定冷却水中的油含量不要超过

5mg/L,即使炼油企业也不应超过 10mg/L,从运行的效果考虑水中油含量应低于 1mg/L。

4.3.2.4 形成污垢的热力学分析

循环冷却水污垢中的污泥和水垢是很难分清的,这里以水垢的沉积进行热力学分析。冷却水的水垢中主要以碳酸钙垢、硫酸镁垢、磷酸钙垢、氢氧化镁垢和硅酸镁垢等组成,它们都是溶解度很小的盐类或化合物,当组成这些盐的离子浓度高于它们的溶度积时,它们就会从水中沉积下来,但是组成这些盐的阴离子还和水中其他阴、阳离子存在相互转化和溶解平衡的关系。以碳酸钙为例,它在冷却水中存在碳酸钙固体时一定满足:



把式 4-34 代入式 4-36 后得到:

$$K_{\text{SP},\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \cdot \frac{[\text{M}] + [\text{H}^+] - K_{\text{W}}/[\text{H}^+]}{1 + 2K_2/[\text{H}^+]} \quad (4-37)$$

对式 4-37 两边取对数并考虑到在冷却水的 pH 值范围内 $[\text{H}^+] - K_{\text{W}}/\text{H}^+ \ll [\text{M}]$ 和 $2K_2/\text{H}^+ \ll 1$ 的实际情况,把 $K_{\text{SP},\text{CaCO}_3}$ 简化成 K_{S} ,这时水中的氢离子浓度与碳酸钙的溶解平衡密切相关,用 pH_{S} 表示碳酸钙溶解饱和时的水中氢离子浓度后得:

$$\text{pH}_{\text{S}} = \lg K_{\text{S}} - \lg [\text{Ca}^{2+}] - \lg K_2 - \lg [\text{M}] = \lg \frac{K_{\text{S}}}{K_2 [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{M}]} \quad (4-38)$$

在一定的温度下, K_{S} 和 K_2 是常数,它们的商仍是常数,把上述计算得来的 pH_{S} 和钙离子浓度与碱度乘积的对数值作图,得到一斜率为负值的平衡线,如图 4-39,在图中平衡线的下方,水中的碳酸钙未达到饱和状态,碳酸钙晶体不会析出。这时冷却水在不断浓缩过程中,一旦进入平衡

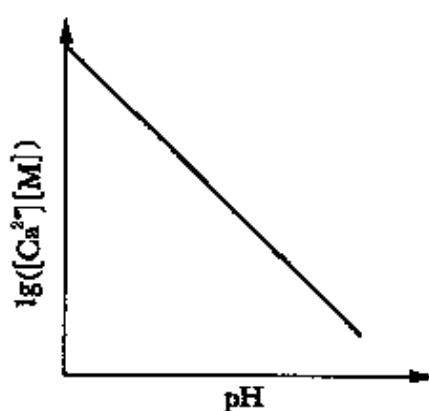


图 4-39 pH 与 CaCO_3 溶解平衡

线上方,就有结垢的危险;或者保持水中的硬度和碱度不变,快速提高水的 pH 值,使水的状态出现在平衡线上方,系统就可能结垢了。从式 4-34 和式 4-35 也可以得到,水中 $[H^+]$ 与 $[H_2CO_3]$ 成正比,与 $[CO_3^{2-}]$ 成反比,水中游离二氧化碳多了, pH 值低了,碳酸根就少了,就低于碳酸钙饱和平衡浓度;相反水的 pH 值高了,碳酸根也多了,使水中碳酸钙处于过饱和状态时,就可能析出沉淀。

(1) 碳酸钙的 pH 溶解平衡。由式 4-30 得到:

$$\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^{2-}]} = \frac{K_2}{[H^+]} = 10^{\lg K_2 + \text{pH}} \quad (4-39)$$

所以
$$\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^{2-}] + [CO_3^{2-}]} = (1 + 10^{-\lg K_2 - \text{pH}})^{-1} \quad (4-40)$$

如果水中的碱度只有 $[HCO_3^{2-}]$ 和 $[CO_3^{2-}]$ 组成时,由式 4-36 结合式 4-40 得到:

$$\lg [Ca^{2+}] = \lg K_s - \lg [M] + \lg (1 + 10^{-\lg K_2 - \text{pH}})$$

某一水温下 K_s 和 K_2 是一个确定的数值,在一个固定的 pH 值时,以钙离子浓度的对数与碱度的对数作图得图 4-40。不同的水温和不同的 pH 值可以得到一组平行线,如图中关系线 1 和 2。在平衡线的上方是碳酸钙的沉淀区,下方是碳酸钙的溶解区。

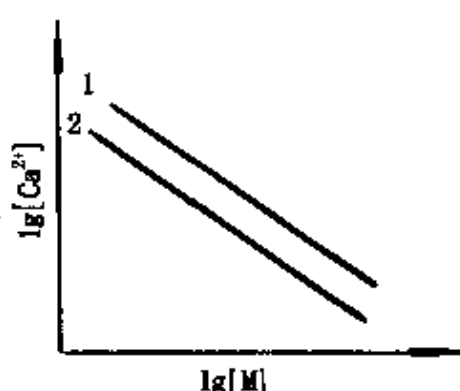


图 4-40 碳酸钙溶解平衡 pH 图

(2) 饱和 pH_s 的计算。由于 K_s 和 K_2 受水温与离子强度的影响,使用式 4-38 计算 pH_s 时需要引入一个校正因子。为了便于实际应用,综合考虑水的温度变化和离子强度变化,使用经验式 4-41 来计算运行水质的理论碳酸钙溶解平衡饱和 pH 值,比较方便,且有一定的实用价值。

$$\text{pH}_s = 9.3 + A + B - C - D \quad (4-41)$$

式中, A 是离子强度系数(用总溶固浓度表示, mg/L), B 是水温系数($^{\circ}\text{C}$), C 是钙离子浓度系数(mg/L , 以 CaCO_3 计), D 是碱度系数(mg/L , 以 CaCO_3 计)。这些系数值见表 4-17。

表 4-17 计算水质 pH_s 用系数

离子强度系数		水温系数		钙硬度系数		总碱度系数	
浓度	A	温度	B	浓度	C	浓度	D
50	0.07	2	2.60	11	0.6	11	1.0
70	0.08	4	2.54	13	0.7	13	1.1
90	0.09	6	2.49	17	0.8	17	1.2
100	0.10	8	2.44	22	0.9	22	1.3
150	0.11	10	2.39	27	1.0	27	1.4
200	0.12	15	2.34	34	1.1	34	1.5
250	0.13	20	2.21	43	1.2	43	1.6
300	0.14	25	2.09	55	1.3	55	1.7
350	0.15	30	1.98	69	1.4	69	1.8
400	0.16	35	1.88	87	1.5	87	1.9
500	0.17	40	1.79	110	1.6	110	2.0
600	0.18	45	1.71	138	1.7	138	2.1
800	0.19	50	1.63	174	1.8	174	2.2
1 000	0.20	55	1.5	220	1.9	220	2.3
1 250	2.1	60	1.47	270	2.0	270	2.4
1 650	2.2	65	1.40	340	2.1	340	2.5
2 200	2.3	70	1.33	430	2.2	430	2.6
3 100	2.4	75	1.26	550	2.3	550	2.7
4 000	2.5	80	1.20	1 000	2.6	1 000	3.0

在确定的水温、碱度和钙离子浓度的情况下,碳酸钙在溶解平衡时存在一个理论上的饱和 pH_s 值,在相同条件下,实际水的 pH 值低于 pH_s 时,水中的碳酸钙还没有达到饱和,不可能形成碳酸钙水垢;实际水的 pH 值高于 pH_s 时,水中的碳酸钙已经过饱和,随时都有形成碳酸钙水垢的可能。许多水处理工作者根据这一基本理论,结合工程的运行经验,对实际水的 pH 值与 pH_s 值建立数学模式运算后,提出指数的概念实施水质结垢的热力学判断,用于水质特性分析、运行参数确定和适合的水处理药剂选择。

(3) 饱和指数。朗格利尔(Langelier)最早提出了水质稳定的名称,并于 1936 年使用饱和指数概念来判断水中是否有碳酸钙析出,而且提出用向水中加酸或加碱的办法调节水的实际 pH_a 值来控制水垢的沉积。饱和指数 I_L 的判析式为:

$$I_L = \text{pH}_a - \text{pH}_s > 0 \quad \text{水质呈结垢趋势;}$$

$$I_L = \text{pH}_a - \text{pH}_s = 0 \quad \text{水质呈稳定状态;}$$

$$I_L = \text{pH}_a - \text{pH}_s < 0 \quad \text{水质呈腐蚀趋势。}$$

早期的给水工程师根据这一原理,控制饱和指数的数值,让输水管金属表面结一薄层碳酸钙水垢,在不太影响传热效率的同时减轻金属的腐蚀,这一原理仍对我们今天的水处理配方设计和工艺条件的确定具有理论指导意义。饱和指数对于已经存在的水质条件很容易根据式 4-39 计算出这一水质的 pH_s ,并且实际测量水的 pH_a 后,由 I_L 来判断水质的腐蚀或结垢趋势。但是对于只知道补充水水质条件的系统,要计算在确定浓缩倍率 N 下的 pH_s 和实际运行下的水质 pH 值是有困难的。如果系统只存在着传热而没有传质过程,那么系统的总溶固 TDS、 Ca^{2+} 和总碱度 M 都是按浓缩倍率比例同步增加的,然而对于敞开的循环冷却水系统,碱度的增长速率根据补充水中碱度的大小、碱度与其他物质的组成比例不同而变化。敞开系统的水质 pH 值变化与浓缩倍率有关,但没有一个统一的数学表达式可用于实际操作的计算。一些水处理工

作者针对某些特定水质,提出了一些循环冷却水在浓缩运行过程中水中碱度和 pH 值的变化规律。

(4) 稳定指数。稳定指数是赖兹纳(Ryznar)在 1946 年提出的,所以又称赖兹纳(Ryznar)指数,用 I_R 表示。他用 $I_R = 2\text{pH}_S - \text{pH}_a$ 来判断某些状态下的水质更符合实际情况:

$I_R = 2\text{pH}_S - \text{pH}_a > 7.5$ 水质呈严重腐蚀趋势;

$I_R = 2\text{pH}_S - \text{pH}_a = 6.0 \sim 7.5$ 水质呈腐蚀趋势;

$I_R = 2\text{pH}_S - \text{pH}_a \approx 6.0$ 水质呈稳定状态;

$I_R = 2\text{pH}_S - \text{pH}_a = 3.7 \sim 6.0$ 水质呈结垢趋势;

$I_R = 2\text{pH}_S - \text{pH}_a < 6.0$ 水质呈严重结垢趋势。

(5) 其他用于判断碳酸钙沉积析出的指数。用于循环冷却水水质判断的指数还有戴伊瞬间过剩指数(Dye Momentary Excess)、麦克莱动力指数(Mc Cauley Driving Force Index)、侵蚀指数(Aggkessive Index)、雷梯克指数(Riddick Index)、拉森指数(Larson Index)等。

结垢指数是 Puckorius 对稳定指数的一种修正。他用式 $\text{pH}_e = 1.465\lg M + 4.54$ 计算得到的系统平衡 pH_e 值来代替稳定指数表达式中的 pH_a ,从而在判断水质的腐蚀结垢趋势上更接近系统的实际情况。

运用指数来判断水质腐蚀与结垢的趋势有很大的局限性,它表现在以下几个方面:

① 任何一个冷却水系统的水垢由多种物质组成,指数只考虑了碳酸钙的溶解平衡;

② 冷却水系统的金属传热表面的温度是不一致的,碳酸钙在不同温度区域存在着不同的溶解平衡,如果选择指数控制高温部位不结垢,那么在相对低温区域一定产生腐蚀;

③ 这里腐蚀的定义是碳酸钙不结垢,实际上碳酸钙结垢时不可能有效地抑制金属的腐蚀;

④ 指数无法指出碳酸钙沉积的位置,如果碳酸钙沉积在流动

着的固体颗粒上,结果是形成污泥而不是水垢,碳酸钙也可以沉积在冷却塔的填料表面;

⑤ 水质组成中其它离子对碳酸钙溶解平衡有影响时,有时只考虑了离子强度的影响,而没有考虑到多种成垢物质相互溶解平衡的关系;

⑥ 当系统存在络合剂、分散剂、阻垢剂时,这种判断水质的指数完全没有作用;

⑦ 水垢的沉积过程是难溶盐的结晶动力学,所以指数只说明了一种倾向和可能,结晶动力学才明确结垢的速度和数量。

在实际使用时往往用两种以上的指数来进行水质判断。

(6) 磷酸钙水垢的溶解平衡。磷酸的钙镁盐中很多是难溶解盐,当使用磷酸三钠或聚合磷酸盐及有机膦酸盐作为水处理剂时,它们离解或水解产生的正磷酸根与水中的钙、镁等高价金属离子生成磷酸盐垢,如 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ 等。

$$\text{磷酸的一级电离: } \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = k_1 = 7.5 \times 10^{-3} \quad (4-42)$$

$$\text{磷酸的二级电离: } \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = k_2 = 6.2 \times 10^{-8} \quad (4-43)$$

$$\text{磷酸的三级电离: } \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = k_3 = 4.8 \times 10^{-13} \quad (4-44)$$

$$\text{磷酸钙的溶度积: } [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = K_{\text{sp}} = 5.0 \times 10^{-30} \quad (4-45)$$

把式 4-42、4-43、4-44 代入式 4-45 后,两边取对数得磷酸钙溶解平衡时 pH_s :

$$\text{pH}_s = \lg K_s - \frac{1}{3} \lg(k_1 k_2 k_3) - \frac{1}{2} \lg[\text{Ca}^{2+}] - \frac{1}{3} [\text{H}_3\text{PO}_4] \quad (4-46)$$

式 4-46 中,右边前两项只与温度有关,这样磷酸钙的溶解平衡时的饱和 pH 值与水温、钙离子浓度(mg/L as CaCO_3)和水中总磷酸根

浓度(mg/L as PO_4^{3-})有关。为了简化磷酸钙的饱和 pH 值的计算,把相关数据列成钙离子因素系数(表 4-18)、磷酸根因素系数(表 4-19)和温度因素系数(表 4-20)。

表 4-18 钙离子因素系数

$[\text{Ca}^{2+}]$	系数	$[\text{Ca}^{2+}]$	系数	$[\text{Ca}^{2+}]$	系数	$[\text{Ca}^{2+}]$	系数
1	15.00	16	11.37	100	8.29	350	7.36
2	14.10	18	11.22	120	8.75	400	7.18
4	13.19	20	11.08	140	8.55	500	6.89
6	12.66	30	10.55	160	8.38	600	6.66
8	12.28	40	10.18	180	8.22	800	6.28
10	11.99	50	9.89	200	8.08	1 000	5.99
12	11.75	60	9.65	250	7.79	1 200	5.75
14	11.55	80	9.28	300	7.56	1 400	5.55

表 4-19 磷酸根因素系数

$[\text{PO}_4^{3-}]$	系数	$[\text{PO}_4^{3-}]$	系数	$[\text{PO}_4^{3-}]$	系数	$[\text{PO}_4^{3-}]$	系数
1	9.96	8	8.15	30	7.00	65	6.33
2	9.35	9	8.05	35	6.87	70	6.27
3	9.00	10	7.96	40	6.75	75	6.21
4	8.75	12	7.29	45	6.65	80	6.15
5	8.56	15	7.60	50	6.56	90	6.05
6	8.40	20	7.35	55	6.48	100	5.95
7	8.27	25	7.16	60	6.40	120	5.80

表 4-20 磷酸钙溶解平衡饱和 pH 温度对照表

温度℃	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
pH _s	钙离子因素系数与磷酸根因素系数之和									
6.0	13.64	14.40	14.32	14.58	14.86	15.04	15.30	15.54	15.58	15.68
6.1	14.02	14.38	14.60	15.02	15.14	15.56	15.69	15.81	16.02	16.04
6.2	14.40	14.76	15.07	15.38	15.90	16.04	16.05	16.20	16.46	16.42
6.3	14.78	15.13	15.45	15.74	16.30	16.40	16.44	16.37	16.89	16.81
6.4	15.14	15.51	15.82	16.14	16.68	16.86	16.81	16.94	17.32	17.19
6.5	15.52	15.87	16.18	16.50	17.04	17.20	17.15	17.32	17.93	17.59
6.6	15.90	16.24	16.53	16.88	17.38	17.56	17.54	17.70	18.13	17.94
6.7	16.24	16.61	16.88	17.24	17.70	17.88	17.91	18.06	18.50	18.30
6.8	15.53	16.95	17.22	17.60	18.00	18.18	18.25	18.40	18.87	18.68
6.9	16.94	17.29	17.57	17.92	18.31	18.49	18.60	18.73	19.20	19.02
7.0	17.30	17.61	17.92	18.24	18.59	18.78	18.92	19.06	19.52	19.38
7.1	17.62	17.92	18.25	18.56	18.88	19.08	19.25	19.40	19.83	19.70
7.2	17.94	18.23	18.57	18.86	19.18	19.36	19.57	19.70	20.12	20.02
7.3	18.24	18.53	18.86	19.14	19.44	19.66	19.87	20.00	20.39	20.34
7.4	18.54	18.81	19.13	19.42	19.72	19.94	20.16	20.30	20.65	20.64
7.5	18.83	19.08	19.40	19.70	19.96	20.20	20.44	20.56	20.90	20.93
7.6	19.10	19.35	19.66	19.96	20.22	20.46	20.71	20.80	21.14	21.20
7.7	19.38	19.60	19.92	20.20	20.46	20.70	20.96	21.10	21.36	21.47
7.8	19.62	19.84	20.17	20.44	20.69	20.94	21.20	21.34	21.59	21.72
7.9	19.86	20.08	20.40	20.68	20.72	21.18	21.48	21.58	21.82	21.96
8.0	20.10	20.32	20.64	20.92	21.16	21.40	21.67	21.80	22.04	22.20
8.1	20.32	20.54	20.86	21.14	21.37	21.64	21.89	22.03	22.26	22.44
8.2	20.54	20.76	21.08	21.36	21.58	21.86	22.12	22.24	22.47	22.66
8.3	20.76	20.98	21.29	21.58	21.81	22.06	22.33	22.46	22.69	22.88
8.4	20.97	21.19	21.50	21.78	22.02	22.28	22.54	22.68	22.90	23.10
8.5	20.18	21.41	21.72	22.00	22.23	22.50	22.75	22.90	23.11	23.32
8.6	21.38	21.62	21.94	22.22	22.44	22.70	22.96	23.10	23.31	23.52
8.7	21.60	21.83	22.15	22.42	22.66	22.90	23.17	23.31	23.52	23.72
8.8	21.80	22.04	22.36	22.62	22.86	23.10	23.36	23.51	23.73	23.94
8.9	22.00	22.25	22.56	22.83	23.08	23.30	23.57	23.72	23.93	24.15
9.0	22.20	22.46	22.76	23.02	23.28	23.52	23.76	23.93	24.13	24.36
9.1	22.43	22.66	22.96	23.26	23.48	23.71	23.97	24.12	24.35	24.56
9.2	22.64	22.86	23.17	23.46	23.69	23.92	24.17	24.32	24.54	24.76

在实际应用时已知某系统的水质组成中 $[Ca^{2+}] = 100\text{mg/L}$ (as CaCO_3), $[PO_4^{3-}] = 8\text{mg/L}$, 水温 $t = 40^\circ\text{C}$, $\text{pH}_a = 7.8$ 。查表 4-18 得钙离子因素系数为 8.99, 查表 4-19 得磷酸根因素系数为 8.15, 两者之和为 17.14, 从表 4-20 中查得该系统这时的饱和 $\text{pH}_s = 6.7$, 因此:

$$\text{pH}_a - \text{pH}_s = 7.8 - 6.7 = 1.1$$

实际水的 pH 值大于理论计算的饱和 pH 值时, 表示有磷酸钙沉淀析出的可能, 或者当把水的 pH 值控制在 6.7 以下时可防止结磷酸钙垢。当然实际磷酸钙沉淀析出时, 还受到过饱和度、磷酸盐的其他组成形式等因素的影响, 实际运行的操作经验也证明, 实际测量的水质 pH 值高于饱和 pH 值 1.5 时, 往往仍没有磷酸钙垢析出。

4.3.2.5 形成污垢的动力学过程

污垢组成中的污泥和水垢的形成有着截然不同的机制, 污泥的形成主要是重力沉降和烘烤以及微生物的转化过程, 水垢的形成主要是无机盐的结晶过程。

(1) 污泥的形成过程。水中的悬浮物颗粒、有机质和生物质, 在水的流动状态、溶解固体含量、温度等条件变化和受热烘烤时, 依懒其内聚性和附着力而形成污泥。内聚性是指组成污泥成分的内部有相互聚集在一起的能力, 这一特性决定了污泥生长的连续性。凡生长污泥的系统所有的过水金属表面或多或少地存在着污泥, 同时互相连成一大片。附着力是指污泥与金属表面的结合能力, 特别是有活性的污泥与金属的粘结很牢固, 即使在很光滑的金属表面生长水垢较困难, 但生长污泥还是很容易。污泥的聚集性能还表现在已经粘附在金属表面的污泥对水中固体颗粒、胶体和微生物的吸附, 使污泥愈积愈多。

(2) 临界 pH_c 的物理意义。对于某一实际使用水质, 饱和 pH_s 很直观地反映出碳酸钙在水中不再溶解, 然而没有明确显示出碳酸钙的沉积析出。用一实验来加以说明: 在含有一定量钙离子浓

度和碳酸盐碱度的某水质中,在充分搅拌的同时滴加 0.1M 的 NaOH 水溶液,开始阶段随着 NaOH 的加入,水质的 pH 值同步线性上升,在继续滴加 NaOH 水溶液的过程中会出现水质 pH 值突然下降和水质呈现乳白色浑浊的现象,如图 4-41 所示,曲线拐点所对应的 pH 值称为碳酸钙沉积临界 pH 值,记为 pH_c 。这是因为碳酸钙晶体在过饱和溶液中突然大量析出时消耗了水中大量的 $[\text{CO}_3^{2-}]$,为了保持水中各离子组成的平衡,水中的 $[\text{HCO}_3^-]$ 朝着离解成 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 和 $[\text{H}^+]$ 的方向反应,从而使水的 pH 值有一个下降过程,到水中各离子建立了相

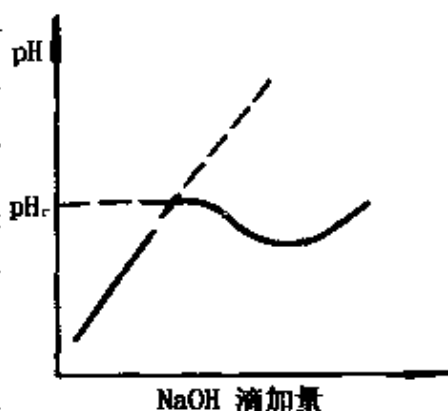


图 4-41 pH_c 的测定实验

对新的平衡后,水的 pH 值又随着 NaOH 的加入而上升。这种碳酸钙沉积析出是在水的主体溶液中发生的,而且是在水质条件急剧变化的过程中发生的,所以在实际的冷却水运行过程中几乎观察不到这一现象。与 pH_s 不同的是 pH_c 反映出水中碳酸钙结晶的析出,它的数值大小除了与盐的种类有关外,还与溶液温度、NaOH 滴加速度、搅拌强度、杂质含量等多种因素有关。实验结果表明,同一条件下所有的难溶盐都存在着沉积析出的浓度大于溶解平衡时的浓度,体现在 pH_c 高于 pH_s 的现象。把含等量钙离子和碳酸盐碱度的水质在一定温度范围内的 pH_s 和 pH_c 作成图 4-42,在 pH_s 线以下,水中的碳酸钙全部溶解,冷却水在这种条件下运行,不可能有结垢的障碍;在 pH_c 线以上水中肯定会形成碳酸钙晶体沉淀析出;而在两曲线之间的区

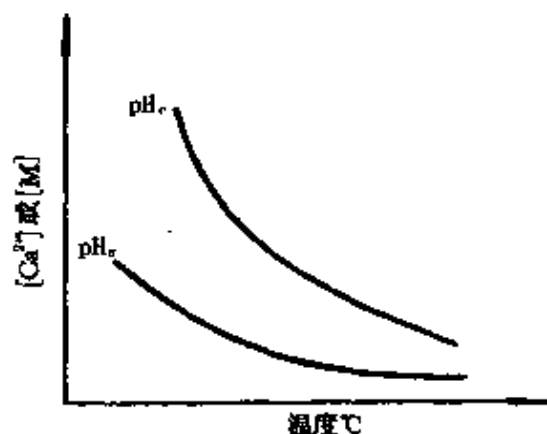


图 4-42 pH_s 与 pH_c 的区别

域称作介稳区,它是碳酸钙在水中溶解和沉积的热力学上不稳定区域,冷却水在这个范围内运行随时都有结垢的可能,一般情况下盐的溶解度愈小介稳区愈宽,溶解度极小的盐其过饱和度可以超过溶解度的数千倍。介稳区一般随水温的升高而变窄,这是因为温度升高有利于盐的结晶过程,具有反常溶解度的晶体表现更明显。介稳区是用非除盐方式阻垢技术研究的重要内容,对于保有水量很大的冷却水体系,把水中的 $[Ca^{2+}]$ 和 $[M]$ 控制在溶解度以下在经济上无法承受的,投加阻垢分散剂后能稳定已经存在的介稳区或者可以扩大介稳区。

(3) 微溶盐的结晶过程。微溶盐的结晶过程是一个不断改变水质组成平衡的过程,可以看作是多相的化学反应,这个过程体系的自由能是降低的,因此是一个自发的过程。结晶过程包括晶核的形成和晶体的生长。难溶盐从冷却水中析出产生了一个新的相,从微观的意义上说是作为溶质的成垢组分在冷却水中分布不均匀的结果,这些成垢组分在一定的过饱和度的驱动下,相互碰撞并经多次聚集和溶解后,形成了一个没有明确边界的新物相粒子,这种新物相粒子增大到某种程度时可以称为晶胚,大多数晶胚处于动态交换过程中,有的可能继续长大,有的可能分裂成更小的粒子或重新溶解。当晶胚生长到一个临界的大小并且能与水溶液建立了热力学平衡,粒子数宏观上不再解体而有可能继续生长时可看作品核产生了。从微观的单个晶核而言处于不稳定的平衡,晶核还能够失去部分分子,离子还原到晶胚直至完全溶解;晶核接受分子、离子、晶胚后更加稳定继续长大。冷却水中成垢组分即使达到了饱和程度,其离子和粒子的浓度还是很低的,因此晶核形成后晶体晶格并不马上生长,只有在离子和粒子浓度较高的过饱和冷却水中才体现出一定的晶体析出速度。在上述介稳区中靠近低过饱和度时,水中粒子的形式主要是晶胚,在较高的过饱和度时能形成一定数量的晶核,然而晶格长不大,晶体析不出。

在有传热面的结垢试验中,过饱和的水中在金属壁面上形成

垢的晶体叫诱导期,在冷却水实际运行的过程中由于水质是不断浓缩的,结晶诱导期不明显也无法测定。如果体系只有碳酸盐水垢,那么晶格不继续生长的最大限度是极限碳酸盐硬度。

晶核生长时成垢组分的粒子穿过最接近的晶体一个表面的静止水溶液层,在晶体表面的合适位置参加到晶格中去,粒子进入晶格是要释放热量的,而粒子进入晶格时脱溶剂化水时要吸热。成垢粒子在晶体上的定位生长不是随机的,其生长界面结构理论模型有完整光滑面理论、非完整光滑面理论、粗糙界面理论、扩散界面理论等。物理的二维机理认为晶体的表面先要生成一个凸起的晶核,然后成垢组分以它为中心呈二维生长,使晶体长大,形成的表面层可以看作新的晶核,使晶体的生长继续下去。对于碳酸钙而言,有两种说法,一是晶核的暴露点是 $[Ca^{2+}]$,那么吸引 $[CO_3^{2-}]$ 结合成晶体的组成部分,反之也一样;二是以碳酸钙分子的聚集体,按晶体的遗传特性在晶体表面的特定位置参加到晶格中。物理的晶体缺陷理论认为,晶体的不完整或者缺陷处的凸起构成了生长中心,晶体沿位错实质成螺旋形。所以金属表面较纯的无机盐水垢很坚硬,附着力强。

(4) 微溶盐的结晶与结垢。在冷却水系统中生长的微溶盐固体是结晶,而只在金属表面上的结晶称为结垢。成垢盐在主体水中的结晶是均相成核的结果,这时溶液中具有较大表面能的小粒子在碰撞的过程中,要么使大晶粒长大,要么是小粒子的溶解。这种结晶过程对循环冷却水的运行不会造成大的障碍,变垢为污泥,通过排污或旁滤来加以解决。

在一定的过饱和度下,成垢组分的非均相成核表现在两个方面:一是冷却水中的悬浮固体,当它们与晶胚之间有一定的亲和力时,可降低成核的能量势垒,诱导晶核的生成,起了结晶的催化剂作用,这也使微溶盐固体与悬浮物混杂在一起成为污泥;二是传热表面的高价金属离子或是粗糙的金属表面,晶胚和晶核在金属表面生成并且不断长大,它们与晶胚之间体现出的亲和力可以降低

介稳区的宽度,加大循环冷却水的运行障碍。有的高硬度、高碱度水的地区,在热水循环系统中设计一个水池,水池中水流速度较慢而且放置生锈铁刨花,使水垢在其上面预沉积,减轻了金属传热面上的结垢量。

4.3.3 污垢的控制技术

从循环冷却水系统中污垢的来源分析,污垢的控制应该从源头着手,如冷却塔周围要有洁净的空气,不能存在燃料煤等固体粉尘露天堆场、荒芜的大片空地、车间尾气废料残液排放口、三废处置处理场等,杜绝工艺介质向冷却水系统的泄漏。下面介绍一些以防止水垢为主的污垢控制技术。

4.3.3.1 补充水水质的控制

补充水中的浊度是系统中污垢的重要来源,用于循环冷却水的补充水一定要经过净化预处理,各地市政供水都能满足循环冷却水补充水水质的浊度指标值。用水单位自制的工业清水要求出水悬浮物含量小于 5mg/L 时才能用作补充水,为了保证补充水的质量,对工业清水实行过滤一般都能取得很好的效果。有的地方水源水质的硬度和碱度非常高,可进行适度的软化后用作补充水是一项很实用的方法,凡用于锅炉给水的软化方法都适用于该补充水的预处理。经验表明,把部分除盐水或软化水或锅炉凝结水作补充水能降低和减轻循环冷却水的结垢运行障碍。旁流除盐和软化也曾用于循环冷却水的结垢控制,实践证明比对补充水进行除盐或软化更经济和有效一些。

4.3.3.2 循环水的水质控制

用控制循环水的水质来控制水垢的生成常用下列方法。

(1) 控制运行的浓缩倍率。理论上认为循环冷却水存在着极限碳酸盐硬度,超过这个值,碳酸钙就会从水中沉淀析出,通过控制系统的排污水量使得运行时的碳酸盐硬度小于工况条件下的极限碳酸盐硬度。极限碳酸盐硬度 $[H_L]$ 应该根据模拟运行参数通过

实验求得,也可以用经验式 4-46 进行估算,该式仅适用于补充水耗氧量小于 25mg/L,最高水温小于 65℃的循环冷却水系统。

$$[H_j] = \frac{1}{2.8} \left\{ 8 + \frac{[O]}{3} - \frac{t - 40}{5.5 - \frac{[O]}{7}} - \frac{2.8H_j}{6 - \frac{[O]}{7} + \left(\frac{t - 40}{10} \right)^3} \right\} (\text{mmol/L}) \quad (4-47)$$

式中 $[H_j]$ ——补充水中非碳酸盐硬度(mmol/L);

$[O]$ ——补充水中的耗氧量(mg/L);

t ——循环水温度(℃,当 $t < 40^\circ\text{C}$ 时仍按 40°C 计算)。

系统的排污水流量 Q_p 可用式 4-47 来调节:

$$Q_p = \frac{[H_M] \cdot (Q_E + Q_f) - [H_j] \cdot Q_f}{[H_j] - [H_M]} \cdot R \quad (\text{M}^3/\text{H}) \quad (4-48)$$

式中 $[H_M]$ ——补充水碳酸盐硬度(mmol/L);

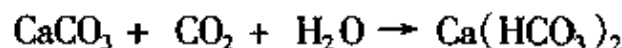
Q_E ——系统蒸发水损失量(M^3/H);

Q_f ——冷却塔风吹飞溅损失水量(M^3/H);

R ——系统循环水量(M^3/H)。

控制系统排污的方法可用于换热器的传热面热流强度不高、补充水水中碳酸盐浓度较低、运行浓缩倍率设计较低的小型循环冷却水系统。

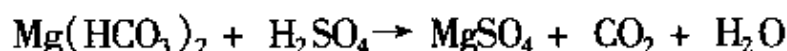
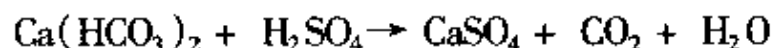
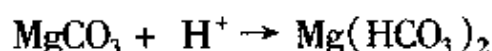
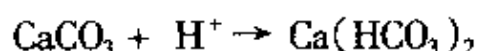
(2) 碳化处理。向循环冷却水系统中冲注二氧化碳气体,一般使用净化的烟道气。碳化处理的原理是补充由冷却塔中逸出系统的二氧化碳,使冷却水中的钙盐以溶解度相对较高的重碳酸盐存在:



这种方法一般也只适用于小型循环冷却水系统,而且运行的浓缩倍率也设计很低。在使用过程中有时烟道气的净化很困难,并且要防止二氧化硫等腐蚀性气体进入水体。

(3) 酸化处理。向循环冷却水系统投加盐酸、硫酸或硝酸等强酸来降低水的 pH 值,可将碳酸盐硬度转变成酸式盐或溶解度

较大的非碳酸盐硬度：



酸化处理只适用于补充水中碳酸盐硬度较高的系统,加酸操作时要注意整个系统中 pH 值的一致,加酸的量应使系统在设计浓缩倍率下冷却水中的碳酸盐浓度小于极限碳酸盐浓度。

4.3.3.3 涂料表面处理

涂料表面处理技术详见 4.2.4.3,金属表面经涂料表面处理以后与水接触的界面很光滑,与水垢的结合力很弱;催生水垢晶核的可能性也大大下降;有的涂料中还可以加入含阻垢基团的添加剂,这样促使水垢无法在金属传热表面生成。不少运行经验证实,实施涂料表面处理以后,阻垢效果很明显。

4.3.3.4 物理阻垢技术

物理阻垢技术一般只适用于产生碳酸盐垢为主的水质,当水中污垢成分主要是硅酸盐时,不宜使用它。物理阻垢技术最大的特点是不会产生像化学品那样的环境污染问题。

(1) Ion-Stick 处理器。Ion-Stick 处理器由棒状合金复合探头和产生高电压的电源箱组成,安装通电后可产生 7 500V 的直流电压,在伸入水中的探头周围形成一个高压静电场,极性水分子在高压静电场的作用下,阻止钙镁成垢粒子不能自由地靠近金属表面,使水垢难以生成。经静电场处理过的水分子还能改变金属表面原有垢粒子间的结合力,使已经生成的水垢逐渐溶解剥落。使用 Ion-Stick 处理器时要注意良好的安装方式和与冷却水要有尽量多的循环接触次数。Ion-Stick 处理器还有一定的抑制金属腐蚀的功能和杀菌灭藻的效果。使用 Ion-Stick 处理器最大的优点是对环境的友好,日常管理简易,能耗低(电耗功率 10W 左右)。

(2) 臭氧处理技术。臭氧在钝化金属和杀菌的同时使水得到很大的活化,还能产生多种价态的含氧离子,它们或优先吸附金属壁面或可渗透到已经存在的垢层中,也能起到阻垢和消垢的作用。

(3) 电子除垢仪的应用。电子除垢仪是利用电子线路产生的高频电磁振荡,在固定的两极之间形成一定强度的高频电磁场,冷却水在吸收高频电磁场能后,水分子作为偶极子被不断反复极化而产生扭曲、变形、反转、振动,形成活性很高的单分子或小缔合群体状态的水,从而增强水分子之间的偶极矩,促进了水对成垢物质及其组分的作用,改变了冷却水中沉积物质的存在形态和相关离子的物理性能及水分子与其他离子的结合状态,使 CaCO_3 晶体等沉积物析出的时间延长,并以细小的无定形的颗粒析出,最终达到阻止水垢的生成和松动剥落已经生成的水垢。电子除垢仪已经有了不少的使用实例,它在一次性投资以后运转费用很低,操作使用管理很方便,最大的优点在于不对环境造成污染,尤其适合中小规模的冷却水系统。电子除垢仪在含有中等强度的硬度和碱度的水中使用较合适,对于硬度和碱度很高的水,有试验表明其效果有所下降,要控制系统的热流密度不要很高,同时要避免阳极发射极表面的保护膜遭受磨损和粘附污物。有资料表明,与某些水处理剂结合使用,既极大地提高了使用的效果,又可以大幅度地降低水处理剂的投加量。

(4) 磁化处理技术。磁化处理技术是使用锆铁氧体和钕铁硼等组成的强磁材料制作成的内磁、外磁和可调节的磁处理器,串接在进水管上,保持水流以 1.5m/s 以上的流速通过磁处理器的 N、S 之间的空隙,让水在垂直方向上切割磁力线,促使水分子的活化,因此不要两台或三台水泵合用一台磁化器,以防止单台水泵使用时水流速度达不到 1.5m/s 而影响处理效果。使用的磁化器磁通量密度应大于 100MT ,而且阻垢效果随磁通量密度的增大而提高,可使两台磁化器串接起来使用。有报道说,磁化效果随水流通过磁场次数的增加而增加;磁化水的阻垢效果在采用低磁场强度的

磁化器时可适当降低水的流速,采用高磁场强度的磁化器时可适当提高水的流速;磁化水的阻垢机理之一是经过磁化后的水可改变 CaCO_3 的晶体形态, CaCO_3 在未经磁化的水中易生成方解石,而在经过磁化的水中易生成文石,文石晶体可在冷却水的主体中析出成污泥,不在金属壁面上生成水垢,即经过磁化处理的冷却水由于劳伦兹力的作用,促进水中钙镁物质均相成核过程,有利于循环水主体内部的结晶速度,减少了难溶盐沉积在金属表面的趋势。磁化的阻垢机理有很多间接的验证,有的研究认为,在强磁场的作用下,水分子和水中的离子或粒子将发生取向运动,取向作用的结果会使离子或粒子的水合进程增强,也使碳酸钙等均相成核增强并随即被取向的水分子所包围,难以形成大颗粒的垢晶体。

4.3.3.5 静电处理技术

高压静电除垢仪是一个圆柱形的装置,被处理的冷却水通过阴阳极之间的高压静电场来激活水分子,水在静电场的作用下被极化,使不对称的水偶极子的正极端趋向静电场的阴极壳体,而负极端指向处于静电场中间的阳极棒。这些定向排列的水分子可以包围成垢盐的离子或颗粒,使它们在水中扩散更困难,不容易接触金属传热表面,从而实现控制水垢的生成。经静电场处理后极化的水分子有很强的渗透能力,可以逐渐使已经生成的水垢龟裂、变形、脱落直至溶解。所用电压可高于 1 万伏,在使用范围内效果随电压升高而更好。一般需要垂直安装,进水口在下,出水口在上,这样能减少沉积物对壳体的粘附,即使如此,每年也需要进行一到两次的清洗。与其他大功率电器应保持至少 5 ~ 6m 的距离。

4.3.3.6 阻垢分散剂

通过投加少量的药剂就能控制垢在金属壁面上沉积析出,这类药剂有阻止垢在金属表面形成和长厚的阻垢作用和保持水中固体颗粒处于微小粒径状态的分散作用,所以称为阻垢剂和分散剂,有时也统称分散阻垢剂。这类药剂是以分子或离子状态的药剂与水中固体颗粒之间发生作用,因此它们在水中的阻垢分散作用不

以化学反应来计量,往往投加几毫克的药剂可以阻止或分散几毫摩尔污垢。选择阻垢分散剂时应该考虑到水质条件的适应性,或水中存在多种的成垢组分,或某种成垢组分有特别高的含量时都具有很好的阻垢效果;化学稳定性好,当水温或金属壁温较高时,当水中存在着氧化性或还原性很强的物质时,阻垢效果和分散作用仍不会有明显的变化;与水中同时存在的缓蚀剂、杀菌剂有很优良的配伍性能,即作为一个水处理配方使用时不但自身的功效不降低,而且也不影响其他药剂的作用功效,能产生药剂间的协同效应则是最好的选择;药剂能为环境所接受,不仅要求药剂本身无毒或低毒,使用时水中浓度在环境排放标准范围内,而且从可持续发展的目标要求希望药剂能容易被生物降解;药剂在使用时操作简易、价格低廉、运输无危险、贮存安全和有较长的有效期等。常用的阻垢分散剂有:

(1) 含有羧基和羟基的天然高分子物质。这些物质主要有单宁酸、淀粉和木质素经过改性加工后的混合物,它们的阻垢效果不如有机膦酸盐和聚合电解质,但如果在加工过程中把它们提纯或进行合理复配后可大幅度提高它们的阻垢效果。这些物质往往含有其他一些官能团,因此还能起到一定的分散、缓蚀和抑制微生物生长的作用。

① 单宁酸是一种浅黄色或浅棕色有光泽的无定形粉末,有刺激性气味,见光或暴露于空气中颜色变深,溶于水、醇和丙酮,难溶于苯、醚和氯仿。单宁是从落叶松、栗树、含羞草等植物中提取的,其中分子量在2 000以上的有较好的阻垢作用。单宁酸在20世纪五六十年代得到过一些应用,后来由于有机膦酸盐和聚合电解质的广泛应用,它逐渐被人们忽视,近年来由于环境保护的重视,又重新对单宁酸进行改性研究,通过氨化或磺化处理 and 聚合可以体现絮凝剂、缓蚀剂、锈层转化剂、阻垢剂、分散剂、除氧剂和杀菌剂等多种功能的作用。

② 淀粉富含于植物的果实,它有很高的分子量。淀粉水解后

不但能得到多羟基的高分子化合物,而且极大地改善了溶解于水的性能。由于分子中存在着大量的羟基,能与水中的钙镁高价金属离子或由它们组成盐或氧化物的粒子发生作用,阻碍了它们向金属表面的沉积或把这些粒子稳定悬浮在水中,起到阻垢和分散作用。淀粉作为水处理剂的应用关键在于氧化水解的转化程度,否则残剩的淀粉不但可成为循环冷却水系统中污泥的来源,还有可能促进微生物的繁衍。淀粉与一定的试剂反应后可得到季铵盐结构的阳离子絮凝剂,它除了有良好的絮凝作用外还能用作杀菌剂。氧化淀粉(OS)的工业产品的外观为黄棕色透明液体,活性组分 $\geq 30\%$,密度为 $1.10 \pm 0.02(20^{\circ}\text{C}, \text{g}/\text{cm}^3)$,药剂溶液的pH值为 $6.5 \sim 7.5$ 。氧化淀粉(OS)无毒、无害,排放到大环境里能自动降解,对环境无污染。氧化淀粉是阴离子的高分子聚电解质,在它的分子链上带有羧基、羟基、醚基等多种活性基团,它能与水中的钙、镁等离子发生螯合、絮凝、分散作用。在水垢的生成过程中,它被吸附在结晶表面,使水垢不能正常生长而发生晶格畸变,从而有效地阻止无机盐类在换热器金属表面上沉积,并能分散氧化铁垢和污泥,防止不溶性物质在金属表面的沉积。动态阻垢试验表明它的阻垢性能优于常用的阻垢剂。

③ 木质素是存在于植物组织中的一种无定形的芳香族高分子化合物,有很强的活性。它水解后苯环上带有羟基、羧基、醛和酯等。经磺化后得到的木质素磺酸盐在水中溶解度大、分散性能好,是水处理剂配方中的重要组分,能螯合金属氧化物和无机盐颗粒,分散稳定高价金属离子,本身也具有一定的缓蚀性能。

(2) 无机阻垢剂。无机阻垢剂以直链状的聚合磷酸盐为代表,它们在水中离解成的阴离子能与钙镁离子或其盐的粒子形成螯合环,或它们能吸附在微小的碳酸钙晶体颗粒上,阻止难溶盐晶体的长大。三聚磷酸钠、六偏磷酸钠等只有在 $1 \sim 2\text{mg}/\text{L}$ 低剂量投加时才较好地显示出它们的阻垢性能。当水中有较高浓度的硬度和碱度时,磷酸盐的阻垢效果有限,一般不单独使用。

(3) 有机大分子阻垢分散剂。这类阻垢分散剂有葡萄糖酸盐、芳香族羧酸、多环芳香羧酸、烷基磺基琥珀酸盐等。它们分子上带有的羟基和羧基能体现出很好的阻垢效果,还能起到很理想的分散作用,同时还能增强水中缓蚀剂的缓蚀能力。

(4) 有机膦酸盐阻垢剂。有机膦酸盐不但有很好的缓蚀性能,而且还显示出优异的阻垢效果,有机膦酸盐有甲叉含氮类型、含氨基类型、不含氮的膦酸盐等,常用的有机膦酸盐有氨基三甲叉膦酸盐(ATMP)、乙二胺四甲叉膦酸盐(EDTMP)、二乙烯三胺五甲叉膦酸盐(DETPMP)、羟基乙叉二膦酸盐(HEDP),还有含硫、硅、羧基等其他原子用作水处理剂的有机膦酸盐。它们能与高价金属离子形成立体的多元环等形式产生络合增溶效应、溶限效应和协同效应。在水中投加几个毫克/升的有机膦酸盐,可以使水中保持有很高的极限碳酸硬度。有机膦酸盐比聚合膦酸盐有高得多的热稳定性和化学稳定性,但是有氮碳结构的有机膦酸盐在水中遇到氧化性较强的物质时也会容易发生水解,降低或丧失其缓蚀阻垢性能。有机多元磷酸酯虽然以磷氧键形式存在,化学稳定性比磷碳键差,但在阻硫酸钙垢和对含油冷却水的水质控制有独特的效果。此外把膦酸基团和羧基结合在一个分子上的水处理剂,不但使水处理剂低磷化,而且这些药剂在比较苛刻的水质条件下也能显示出优越的缓蚀阻垢性能。

(5) 聚合羧酸类阻垢剂。羧酸或带有其他支链、基团的这类物质单体一般在低分子量聚合时有较好的水溶性和极佳的阻垢分散性能,它们在水中投加量很低时就有极佳的阻垢性能,随系统排污水进入环境水体时浓度很低,加上它们具有较好的生物降解性,因此使用这类药剂对环境质量的影响很小。这类阻垢剂按它们分子结构中的基团特性可以分成含游离羧酸基的阴离子聚合物、含酰胺基的非离子型聚合物和含季铵盐结构的阳离子聚合物,使用最广泛的是阴离子型的聚羧酸类化合物,常用的有聚丙烯酸盐、聚甲基丙烯酸盐、水解聚马来酸酐等。这类阻垢剂的聚合度或分子

量对它们在循环冷却水中的溶解性、阻垢效果以及与其他药剂的配伍性能都有着密切的关系。

(6) 共聚物类阻垢剂。随着循环冷却水系统在碱性 pH 值范围内运行,除了阻止像碳酸钙这样的难溶解无机盐沉积以外,还要有效地分散磷酸盐垢、锌盐垢、金属氧化物、泥沙微粒等水系统存在的固态物质,因此目前使用的共聚物阻垢分散剂品种繁多,不但能满足特定水质和特殊工艺的需要,而且还能稳定锌盐、钼酸盐、钨酸盐等无机水处理剂,由此推动了复配系列水处理剂的面市,各种牌号复合水处理剂的配制过程中几乎不可缺少共聚物分散剂。阻垢分散共聚物往往一般由含羧酸类单体与含有磺酸、酰胺、羟基、醚等不同单体共聚得到水溶性共聚物或其盐。常用的有马丙共聚物(HPMA/AA)、丙烯酸/丙烯酸羟乙(丙)酯共聚物(AA/HPA)、丙烯酸/磺酸共聚物(AA/SA)、丙烯酸/丙烯酰胺共聚物(AA/NA),还有 N-羟烷基不饱和酰胺/不饱和酰基化合物、甲基丙烯酸/丙烯醚共聚物、马来酸/烯丙醇共聚物、马来酸酐/醋酸烯丙酯共聚物。近年来,三元及三元以上的共聚物也正在不断投入实际使用,其中有马来酸/N-乙烯基吡咯烷酮/甲基丙烯酰胺共聚物、丙烯酸/丙烯酸羟丙酯/丙烯酸多烷氧酯共聚物等,它们有极强的阻垢分散能力或对某种污垢有特殊的分散性能,例如有专门分散硅垢的分散剂等。

4.4 冷却水中的微生物及其控制技术

循环冷却水系统是一个特殊的生态环境,很多种类的微生物都适宜在这一水系中快速生长和繁衍,其结果必然阻碍系统的正常安全运行,造成污泥大量沉积、水力输送阻力增加、传热效率急剧下降、水质组成严重恶化、过水金属表面腐蚀加剧等一系列问题。由于微生物在水环境存在的普遍性和在循环冷却水系统中新陈代谢的特殊性以及在繁衍过程中的变异性,控制微生物的生长

速度必然是循环冷却水处理技术的重要内容之一,也是至今最难处理的问题之一。

4.4.1 微生物在冷却水中繁衍

循环冷却水中的微生物来源于金属表面带有的,有从补充水中进来的,有从空气和土壤中经过冷却塔进入的。它们中有非细胞结构的病毒、原核细胞结构的细菌、蓝藻和真核原生生物的藻类,及霉菌、酵母等真菌。它们有着共同的特点:

① 分布广、数量多,只要有空间,微生物一定能存在,而且会迅速繁衍。土壤是微生物的大本营,每克肥沃土壤中可有几千亿个细菌,它们可方便地转移到冷却水中;

② 体积小、新陈代谢旺盛。微生物的大小只有零点几微米到几微米,其很大的比表面积使得它有极大的生活活性,如一个乳糖发酵细菌可在1小时内分解等于它体重1 000 倍以上的乳糖。这是其他高等生物所无法比拟的;

③ 繁殖快。微生物的繁殖速度很快,如细菌在生长旺盛期可在20分钟左右以分裂方式繁殖一代,在理想状态下按这样的速度计算,一个细菌在24小时内可繁殖到 4.7×10^{21} 个细菌,从每个细菌的 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ 毫克一昼夜可增殖到470~4 700吨重,尽管实际的冷却水系统从来没有出现过这样高的繁殖速度,但其潜在的危害程度提醒水处理工作者不能对水中的微生物等闲视之;

④ 容易变异。微生物对外界条件敏感,在环境条件剧烈变化时,既较容易被杀灭淘汰,又容易发生变异去适应新的环境而迅速繁殖起来。这种变异通过一定的细胞分裂在后代中显示出来。由于微生物容易发生变异,就产生了其种类的多样性。一般认为细菌有200属、1 500种,真菌有500属、10 000种,藻类有30 000种。

4.4.1.1 冷却水中微生物的营养

微生物的生长要素有水和碳、氮、磷、矿物质等营养源及阳光等。营养物质可提供其新陈代谢所必须的能量、合成肌体的原料

和调节细胞的分裂。冷却水中的微生物可分成无机自养型和有机异养型。无机自养型的微生物具有完备的酶系统,合成有机物的能力强,能利用 CO_2 和 CO_3^{2-} 中的碳素为唯一的碳素营养,利用光能和化学能在细胞内合成复杂的有机物,以构成自身的细胞质,不需要外界供给现成的有机碳化物。藻类、硫细菌、亚硝酸细菌、硝酸细菌、某些铁细菌等都是自养型微生物。异养微生物具有的酶系统不如前者完备,它们只能利用有机碳化物为碳素营养和能量来源。糖类、脂肪、蛋白质、有机碳氢化合物及其衍生物,都可以作为异养微生物的碳素营养。绝大多数细菌和几乎全部真菌都是异养型微生物,冷却水中细菌测定中说的异养菌就是异养型细菌的总称。

4.4.1.2 冷却水的生态环境

冷却水系统虽然不能说是一个营养十分丰富的环境,但其营养水平较普通的自然水体要高得多,这是因为循环冷却水与周围环境既有能量交换又有物质交换,可满足很多种类的微生物的生长和代谢过程。大气中的气态和固态微粒营养物质通过冷却塔进入水体,冷却水在循环过程中的浓缩使水中的碳素、氮素及矿物质等同步浓缩增长,某些水处理药剂如磷、氮、碳元素等额外为微生物提供了营养源,工艺介质的泄漏可从气相和液相分别进入水体,一些金属元素和其腐蚀产物也能满足生物繁衍的能量需要,甚至不同等级的微生物也可由于互生关系、共生关系和寄生关系而形成生物链。在营养条件比较丰富的情况下,循环冷却水在光照、温度、pH 值、呼吸等环境条件对微生物的生长是很适宜的,尤其是敞开式的循环冷却水是一个很理想的生态系统,只要有阳光照射,藻类与细菌就能在水环境下利用二氧化碳和矿物质合成碳水化合物,进而合成蛋白质和脂肪,完成生物的生长、分裂的新陈代谢全过程,而且只要条件没有剧烈的改变,各种微生物不断吸收营养物质,按照各自的代谢方式持续进行下去,即细胞个体生长到一定的程度时就要分裂成大小、形状相似的新一代,以很快的时间一代又

一代繁殖下去。相比较而言,原核微生物的生长速度一般比真核微生物更快。

水中的微生物有一个适宜的生存温度,在沸腾的水中,蛋白质和酶容易受到破坏而使极大多数的微生物都死亡,在低温时它们的活力很低甚至还死亡。在最适合的生长温度下,微生物的繁殖很迅速,循环冷却水的水温一般控制在 $25^{\circ}\text{C} \sim 42^{\circ}\text{C}$ 范围内,这时微生物的生长速度在营养源的帮助下可比自然水体快 $5 \sim 10$ 倍,在数量上可在 $1 \sim 2$ 天内提高 $2 \sim 3$ 个数量级。在 40°C 以下,微生物的生长速度随温度升高而加快,温度每升高 10°C ,酶可促使合成反应速度提高 $1 \sim 2$ 倍,因而微生物的代谢速率和生长速度均可相应提高;在相同条件下夏季冷却水中微生物的总量要比冬季高;冷却塔中微生物的生长速度比其他部位要快。

循环冷却水中微生物的生命活动、物质代谢与水体的 pH 值有着密切的关系。各种不同的微生物对水体的 pH 值有着不一样的要求,见表 4-21。大多数细菌、藻类最适合的 pH 值范围在 $6.5 \sim 7.5$ 之间,它们对 pH 值的适应范围在 $4 \sim 10$ 之间。细菌大多数要求中性和偏碱性的条件,但氧化硫杆菌喜欢在酸性的环境中生活,它最适合的 pH 值为 3,可在 pH 值为 1.5 的条件下生存;酵母和霉菌要求在酸性或偏酸性的环境中生活。凡对 pH 值变化敏感的微生物,在水质 pH 值有较大变化时生存困难或生命活动受到抑制,而对水质 pH 值变化适应性强的微生物则在循环冷却水广泛 pH 值范围内能旺盛地生长。当然从总体上说,过高或过低的 pH 值对微生物生长是不利的,因为水质 pH 值的变化会引起微生物表面电荷的改变,进而影响微生物对营养物的吸收;也会影响水体中物质的离子化作用,水中多数非离子状态的物质比离子化状态的物质更容易渗透进入细胞;另外,酶只有在最适宜的 pH 值范围才能发挥其最大活性,反之不适宜的 pH 值使酶的活性降低,从而影响到微生物细胞内的生物化学过程;很不适宜的水质 pH 值范围也能极大地降低微生物对环境温度变化的适应能力。

表 4-21 循环冷却水中的微生物所适应水质 pH 值

微生物种类	最低 pH 值	最适宜 pH 值	最高 pH 值
细 菌	5.0	6.5 ~ 8.0	10.0
酵 母	2.5	3.8 ~ 6.0	8.0
霉 菌	1.5	3.0 ~ 6.0	10.0
藻 类	/	5.5 ~ 8.9	/

水质 pH 值对微生物的影响还由于微生物所含蛋白质的种类而引起的。微生物的蛋白质是由各种氨基酸合成的,它在水中的氨基和羧基都能电离,在一定的 pH 值时,氨基所带的电荷与羧基所带的电荷正好相等时叫等电点。水的 pH 值高于等电点时,氨基的电离受到抑制,反之羧基的电离受到抑制。循环冷却水中的细菌在最适宜的 pH 值时都带负电荷,因此水质 pH 值条件的变化直接影响到微生物蛋白质的合成和由蛋白质组成的酶的催化能力。

水质的 pH 值明显影响微生物的生长,然而水中微生物的生长同样也影响到水质的 pH 值。微生物在生命活动过程中,许多生物化学反应都能使冷却水的 pH 值发生明显的变化(见表 4-22)。这种变化有时是很有害的,某化肥厂因空气富含 NH_3 ,进入水体后使硝化菌大量繁殖,从而使循环冷却水的 pH 值突然降低到 5.5 以下,使很好的水处理药剂失去作用,造成较为严重的设备腐蚀。

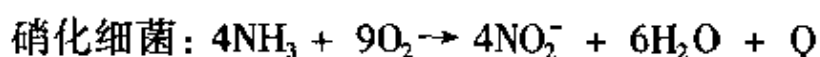
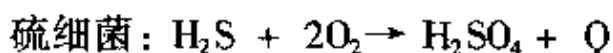
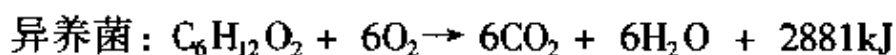
表 4-22 冷却水中微生物的旺盛生长对 pH 值的影响

生物过程	涉及的化学反应	水体 pH 值变化方向
光合作用	$6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$	升 高
呼吸作用	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	降 低
甲烷发酵	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 3\text{CO}_2 \rightarrow 3\text{CH}_4 + 6\text{CO}_2$	降 低
硝化作用	$\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	降 低
反硝化作用	$5\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 24\text{NO}_2^- + 24\text{H}^+ \rightarrow 30\text{CO}_2 + 12\text{N}_2 + 42\text{H}_2\text{O}$	升 高
硫化物氧化	$\text{HS}^- + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	降 低

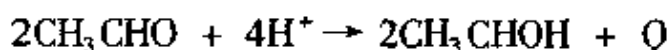
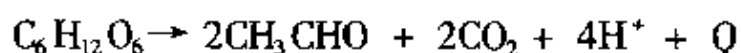
4.4.1.3 冷却水中微生物的呼吸作用与能量转移

微生物在进行生命活动的过程中,营养物质在酶的作用下进行分解和合成,同时进行能量的转移和呼吸。微生物呼吸作用的本质是氧化还原的统一过程,这一过程中有能量的产生与转移。根据对氧的要求的不同,可把微生物的呼吸作用分为三种类型,即好氧呼吸、厌氧呼吸、兼氧呼吸,这三者都是氧化还原反应,微生物的产能代谢是以提高上述三种氧化还原反应来实现的,微生物从中获得生命活动所需要的能量。

好氧呼吸必须有分子氧参加才能进行,因此要有良好的通气条件。好氧微生物有完备的酶系统,呼吸过程有脱氢酶、氧化酶、细胞色素的参加,分子氧是最终的电子受体。营养物质中的氢被脱氢酶活化后,从基质中脱出来交给递氢体并且放出电子。氧化酶利用放出的电子激活游离氧,活化氧与基质中脱出的氢结合成水并放出能量。冷却水中好氧微生物的呼吸例子有:



厌氧呼吸作用是在无分子氧的状态下进行的,因此它必然是一个缺氧的环境。进行厌氧呼吸的微生物只有脱氢酶系统,而没有氧化酶和细胞色素,分子氧对其有抑制作用。在厌氧呼吸中,基质中的氢被脱酶激活后通过递氢体传递给氧以外的有机物或无机物使其还原。例如:



敞开式的循环冷却水系统始终饱和着溶解氧,只有溶解于水的氧微生物才能利用,这正好满足了好氧微生物的生长要求,而在垢下、污泥下、腐蚀产物堆积处是缺氧环境,为厌氧微生物的生长

提供了条件。

4.4.1.4 冷却水中常见的微生物

循环冷却水中的微生物种类有很多,能引起运行障碍的主要有藻类、真菌和细菌等3种。

藻类的细胞是真核细胞,它与其他微生物的不同是具有叶绿素。它靠光能进行光合作用,是自养型的。各种藻类在大小、结构上的差异很大,若干个个体以胶质相连成群体,它广泛分布于江、河、湖、海和土壤里,一般由补充水和土壤带入冷却水中。藻类细胞中所含的色素由多种色素构成,因此在冷却水系统中看到的藻类有各种不同的颜色和形态。藻类的生长三要素是阳光、水和空气,三者缺一就会阻抑其生长,其中以阳光的影响特别明显。藻类的漂浮生长特性使它可以随波逐流到达冷却水系统的各个部位。在循环冷却水中经常出现的有蓝藻、绿藻和硅藻三大类。它们的生长条件见表4-23。冷却水中的主要蓝藻品种有:颤藻、席藻、微胞藻、色球藻和眉藻等;绿藻的主要品种有:衣藻、小球藻、栅列藻、纤维藻、绿球藻、丝藻、鞘藻和刚毛藻等;硅藻的主要品种有:小环藻、直链藻、平板藻、桅杆藻、舟型藻和羽纹藻等。

表 4-23 冷却水中常见藻类及生长条件

藻的种类	藻的例子	适宜水温(℃)	适应水的 pH 值
蓝 藻	微囊藻:单细胞粘液型丝状的颤藻	30 ~ 35	5.5 ~ 8.9
绿 藻	小球藻:普通单细胞丝状藻	32 ~ 40	6.0 ~ 8.9
硅 藻	小环藻:单细胞连成直或螺旋形群体	18 ~ 36	5.5 ~ 8.9

真菌属低等植物,种类繁多,大小形态各异。它没有叶绿素,因此不进行光合作用,不会分化出根、茎和叶。真菌主要由空气带入冷却水中,大部分菌体都寄生在动植物的遗骸上,分枝或不分枝

的菌丝以此为营养而生长,大多数无色,少数呈暗色。在污染了的冷却水中常形成软泥,引起管道堵塞,有些真菌利用木材的纤维素作为碳源,将其转变成葡萄糖和纤维二糖,从而引起冷却塔中木结构的破坏。真菌的生命力极强,对环境条件要求不高,所以到处都能生长。冷却水中常见的真菌种类及生长条件见表 4-24。冷却水中常见的真菌品种有:毛霉菌、根霉菌、曲霉菌、青霉菌、交链孢霉菌、镰刀霉菌和木霉菌等。

表 4-24 循环冷却水中常见的真菌及生长条件

真菌种类	特 性	适宜温度	适应 pH 值	引起问题
丝状菌	黑、棕、黄褐、蓝、绿、白、灰色	0~38(℃)	2~8	木材腐烂、粘泥
酵母菌	皮革或橡胶状生长物,通常带色素	0~38(℃)	2~8	水木带色、粘泥
担子菌	白色或棕色	0~38(℃)	2~8	使木材内部腐朽

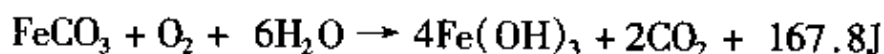
细菌个体微小,种类最为繁多,在微生物生态系统中数量也最大。细菌的基本形态有 3 种:球状、杆状和螺旋状。在正常的生长条件下,细菌的形态是相对稳定的。细菌的大小按种类的不同有很大的差异,大多数球菌的大小为 0.5~2.0 微米,杆菌为 0.5~1.0×1.0~5.0 微米,螺旋菌为 0.25~1.7×2.0~60 微米,因此细菌有很大的比表面积,对吸附、吸收和代谢产物的排泄有利,使繁殖很快。细菌是单细胞的微生物,但内部结构比较复杂,一般结构有细胞壁、细胞质膜、原生质、内含物和细胞核;特殊结构有:芽孢、荚膜、衣鞘和鞭毛等。细菌体内的蛋白质含量在 50% 以上,菌体蛋白质是由许多氨基酸组成。细菌是无色透明的,但含细菌的悬液呈半透明状态,有一定的浑浊现象。细菌细胞质中含有多种蛋白质,其成分和功能各不相同,呈现多相胶体的性质,因此在细胞中可同时进行几种性质不同的生物化学反应。冷却水中常见的细菌类型及生长条件见表 4-25。循环冷却水中常见的细菌品种有:

表 4-25 冷却水中常见的细菌及生长条件

细菌种类	适宜温度(℃)	适合 pH 值	运行障碍表现
好氧性的荚膜菌	20~40	4.0~8.0	可产生严重的细菌粘泥
能形成孢子的好氧菌	20~40	5.0~8.0	产生难以消灭的粘液芽孢
好氧的硫细菌	20~40	0.6~6.0	可把硫或硫化物氧化成硫酸
厌氧硫酸盐还原菌	20~40	4.0~8.0	在粘泥下形成硫化氢腐蚀
铁细菌	20~40	7.4~9.5	形成氢氧化铁粘泥沉积物
硝化菌群	5~40	6.0~9.5	生成 NO_2^- 、 NO_3^- ，水的 pH 值下降

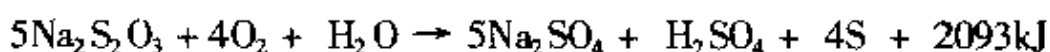
(1) 以假单胞菌属、芽胞杆菌属、不动细菌属、葡萄球菌属、棒状杆菌属为主的异养菌。

(2) 能氧化铁、沉积铁的铁细菌。铁细菌有嘉氏铁柄杆菌等十几种,它具有下列特征:能在氧化亚铁成高价铁的过程中起催化作用;利用亚铁氧化时所释放出的能量来满足生命活动的需要;能大量分泌一定结构的氢氧化铁,显示有较重的质量:



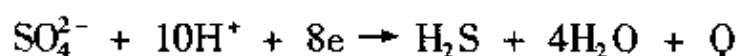
式中,碳酸盐为铁细菌代谢时碳素的来源,反应产生的能量很小,为了满足对能量的需要,只有氧化大量的铁。不溶性的氢氧化铁排出菌体后就沉淀下来,形成棕色粘泥,引起管道的堵塞,同时生成锈瘤和产生点蚀。冷却水中有较多铁细菌繁殖时,常出现水质浑浊度和色度的增加,有时水的 pH 值也会发生变化,发出异臭,水中总铁含量增加,溶解氧减少,钢铁过水金属表面有棕色沉淀物,严重时水的流量会减少。如果采集冷却水中悬浮物进行显微观察,可发现有铁细菌的菌落和氢氧化铁鞘层。

(3) 能氧化硫和硫化物的硫细菌。循环冷却水中出现的硫细菌主要是硫杆菌,大小约为 $0.5 \times 1 \sim 3$ 微米,它主要靠氧化硫和硫化物成硫酸的过程中取得能量,使金属表面局部区域的 pH 值下降到 1.0~1.4,从而对多种金属和混凝土构筑物产生严重的破坏。它以 CO_2 为唯一碳源,除了脱氮硫杆菌能以硝酸盐作为电子受体外,其他都是好氧性的细菌:



硫细菌也常和铁细菌共存。硫细菌产生的粘质膜也可能堵塞管道并使水有臭气。

(4) 能把硫酸根还原成硫化氢的硫酸盐还原菌。它是一类在厌氧条件下还原硫酸根成硫化氢从而获得能量的细菌,典型的有去磺弧硫杆菌和斑去磺弧菌,能进行下述反应:

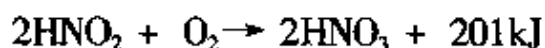


这一还原反应的顺利进行能促进金属的阳极氧化,同时生成的硫化氢能继续腐蚀金属,形成有臭味的黑色硫化铁沉积物。水中游离氧对其有毒害作用,所以在敞开式的循环冷却水系统中,它常生长在好氧性的硫细菌的沉积物底下,一般情况下每毫升冷却水中有 50 个硫酸盐还原菌存在时,金属的腐蚀已经很严重了。当循环冷却水中的硫酸根浓度较高,同时系统又因各种原因存在较多的污泥时,应该格外注意硫酸盐还原菌可能造成的危害。这种细菌大量繁殖时,会消耗氧化性的杀菌剂,操作时要估计到这种情况,要选择好理想的杀菌药剂和投加剂量。

(5) 能把氨氧化成亚硝酸和硝酸的硝化菌。硝化作用过程是分两步完成的,第一步是由亚硝酸细菌的作用,把氨氧化成亚硝酸:



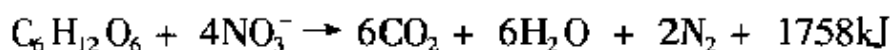
第二步是由硝酸细菌把亚硝酸氧化成硝酸:



当环境中较多的氨存在时,硝化细菌有可能很活跃,它是一种好氧性的化能自养菌,它产生的亚硝酸能消耗氧化性的杀菌剂,生成的强酸能使水质的 pH 值有较大的下降。

(6) 能把硝酸根还原成氨或氮的反硝化菌。循环冷却水中的

反硝化菌能在缺氧的条件下把硝酸根还原成含氮的多种低价物质,从亚硝酸根直至负三价氮的状态,每一步都在特定酸的作用下进行的。反硝化菌大多数是异养菌,在水中有有机物时,硝酸根为电子受体:



反硝化菌都是兼性厌氧菌,在冷却水中溶解氧低于 0.5mg/L 可还原硝酸根,在 2℃ ~ 60℃ 范围内有生命活力,最佳生存温度为 25℃,在中性偏碱性条件下繁衍,当水的 pH 值低于 5 时,反硝化作用停止。

(7) 当水中有较高浓度以蛋白质为主的有机氮存在时,应该注意氨化菌的危害,氨化菌是一种异养菌,如假单孢菌、芽孢杆菌、灵杆菌等都能分解蛋白质而产生氨。氨化细菌产生的氨可为硝化细菌的生长提供物质基础,同时使氨化、硝化、反硝化形成冷却水中微生物迅速繁殖的生物链,对冷却水的正常运行危害很大。

4.4.2 冷却水中微生物运行障碍

在补充水中的硬度和碱度不很高的情况下,微生物的危害是循环冷却水安全运行的最大障碍,具体表现在以下几个方面:

(1) 恶化水质。冷却水中微生物大量繁殖以后,水中浊度增加,水的颜色变深直至发黑,水体会产生令人不愉快的气味,污染环境。

(2) 形成生物粘泥。冷却水里所有的沉积物中,微生物粘泥是最难控制和消除的,生物粘泥的形成具有广泛性,它能在所有的过水材质表面都能生成;它有很强的附着力,一旦形成很难处理。过水材质表面生成生物膜层以后,可很快粘连水中的营养物质和固体颗粒,形成组成很复杂的沉积物层,尽管粘泥中的微生物数量大于冷却水,冷却水中的微生物数量又高于补充水,但粘泥中微生物本身的重量只占约 20%,这种生物粘泥在热流密度较高的金属传热面上经过烘烤以后,有机物、无机物混杂,相互牵连,用传统的