

循环冷却水 处理手册

李文融 曾 坚

天津科学技术出版社

循环冷却水处理手册

李文融 曾 坚

天津科学技术出版社

内 容 提 要

本手册系统地介绍了循环冷却水处理的有关技术。全书共分八章，详细阐述基本概念、具体计算公式、算图和数据、操作工艺的选择、各种典型的处理方案、现场可能遇到的问题以及应急处理等。本手册可供有关厂矿企业的管理人员、工程技术人员和现场操作工人等参考和查阅。

循环冷却水处理手册

李文融 曾 坚

责任编辑：吴孝钧

*

天津科学技术出版社出版

天津市赤峰道130号

天津新华印刷一厂印刷

新华书店天津发行所发行

*

开本787×1092毫米 1/32 印张7.125 字数146 000

1991年1月第1版

1991年1月第1次印刷

印数：1—2 360

ISBN 7-5308-0812-5/O·42 定价：4.30元

前　　言

近年来，水源不足和水源污染的问题日趋严重，大量使用冷却水的工厂，对水的循环利用及其处理的要求也与日俱增，因此，人们对循环冷却水的处理原理、过程计算、试验监测、化学处理的边界条件、化学药剂的性能和使用，以及现场事故的分析和排除等系统知识的需求也日益高涨。本书就是为此目的而编写的，愿它能作为现场水处理工作者的身边良友。

就一门应用科学来说，人们都希望把定性的概念，通过数学语言给出定量的表达，作为行动的前提和依据。作者就是从这点出发，尽量以定量的公式和数值来表达各概念，进而再绘成一目了然的图和表等，以便于现场应用。关于现场故障的应急处理措施，并不是仅仅介绍传统的经典方法，而是根据作者多年的实践经验归纳而成的，企盼读者根据自己的具体条件和情况灵活运用。

循环冷却水的化学处理，是许多学科交叉渗透的边缘科学。它涉及无机化学、高分子化学、电化学、数学、微生物学和工程学等领域。本书力求在作者现有水平的基础上，尽可能满足水处理工作者现场处理的需求，谬误之处，敬请读者赐教。

全书共分八章，其中一至四章由李文融同志编写，五至八章由曾坚同志编写。全书由李文融校阅、定稿。

目 录

第一章 循环冷却水系统各术语定义 和计算公式	(1)
一、循环冷却水系统操作运行参数	(2)
1. 温差 ΔT	(2)
2. 蒸发量 E	(2)
3. 排污量 $B_{排}$	(3)
4. 风吹损失 $B_{风}$	(4)
5. 系统损失 $B_{漏}$	(5)
6. 补充水量 M	(5)
7. 浓缩倍数 N	(5)
8. 循环速度 Q	(7)
9. 系统的水容积 V	(7)
10. 停留时间 $t_{停}$	(8)
二、循环冷却水系统水质参数	(9)
1. 碱度 A	(9)
2. 硬度 H	(10)
3. 朗格利尔指数 L.I.	(12)
4. 雷兹纳指数 R.I.	(13)
5. 普克雷斯指数 P.I.	(13)
6. 磷酸钙饱和指数 P.I.	(14)
7. 腐蚀指数 C.I.	(15)

8. 侵蚀指数 A.I.	(15)
9. 总固溶体和电导率	(16)
10. 浊度	(18)
11. 极限碳酸盐硬度 H 极	(18)
12. 过饱和度 S	(19)
三、循环冷却水系统有关计算和监测	(21)
1. ppm 和按 CaCO_3 计算的 ppm	(21)
2. 药剂消耗速率	(21)
3. 加药速率	(22)
4. 加酸量计算	(23)
5. 腐蚀速率 C_w	(24)
6. 腐蚀深度和点蚀	(24)
7. 挂片和旋转挂片试验	(25)
8. 污垢热阻	(26)
四、循环冷却水系统处理及其机理	(27)
1. 冷却水酸性处理	(27)
2. 冷却水碱性处理	(28)
3. 浓差电池腐蚀	(28)
4. 极化与去极化	(29)
5. 钝化	(29)
6. 粘泥与粘泥量	(30)
7. 预膜	(30)
8. 阀值效应	(30)
9. 协同效应	(31)
10. 生化耗氧量 BOD	(32)
11. 化学耗氧量 COD	(32)
12. 平皿菌数	(33)
第二章 循环冷却水系统有关计算图表	(34)

1. 浓缩倍数与节水量的计算	(35)
2. 浓缩倍数与过程损失的计算	(35)
3. 浓缩倍数、补充水、排污和温差的计算	(36)
4. 浓缩倍数与硫酸钙含量的计算	(39)
5. 碱性处理时不同浓缩倍数条件下平衡pH值的预测	(39)
6. P碱度、M碱度与pH值的计算	(41)
7. 水中各碱度的计算	(42)
8. 碱度、CO ₂ 和pH值的计算	(44)
9. 钙硬、碱度和pH值的计算	(46)
10. 碳酸钙饱和pH(pH _S)值	(47)
11. 朗格利尔饱和指数(L.I.)和雷兹纳稳定指数(R.I.) 的计算	(51)
12. pH值与总碱度的关系	(53)
13. 磷酸钙饱和指数的计算	(53)
14. 聚磷酸盐药剂与铁腐蚀量的关系	(58)
15. 聚磷酸盐药剂处理系统补钙量的计算	(58)
16. 温度、停留时间对聚磷酸盐水解的影响	(60)
17. 不同pH值时磷酸钙的溶解度	(60)
18. 不同pH值时磷酸锌溶液中锌的最大浓度	(61)
19. 停留时间的计算	(63)
20. 加药速度的计算	(63)
21. 加酸量的计算	(66)
第三章 测试试验装置和有关计算	(69)
一、测试试验前的准备	(69)
1. 试验用水和试件的准备	(69)
2. 试件前处理和评价	(70)
二、循环冷却水测试方法	(73)
1. 非传热面的测试方法与计算	(73)

2. 有传热面的测试方法与计算 (79)

第四章 电化学测试 (94)

一、腐蚀速度电化学测试方法的原理 (94)

1. 线性极化法 (95)

2. 极化曲线相交法 (96)

3. 三点法 (97)

二、腐蚀速度电化学测定技术 (97)

1. 极化曲线的测定 (97)

2. 线性极化法的测试 (101)

第五章 应用磷系配方处理循环冷却水的

边界条件 (104)

一、冷却水运行中的检测项目和控制水质的

边界条件 (105)

1. 钙离子 (105)

2. 氯离子 (106)

3. 硫酸根离子 (107)

4. 碱度 (108)

5. 磷酸根离子 (108)

6. 硅酸根离子 (109)

7. 铜离子 (109)

8. 铝离子、铁离子 (110)

9. 电导率 (110)

10. 浊度 (111)

11. 溶解氧 (111)

二、冷却水运行中控制操作的边界条件 (112)

1. 水温 (112)

2. pH值 (113)

3. 流速 (113)

4. 热负荷强度 (114)

第六章 循环冷却水系统中产生的危害和水处理剂

..... (115)

一、腐蚀和腐蚀的控制 (115)

1. 冷却水中的腐蚀 (115)

2. 冷却水中常见的几种局部腐蚀 (116)

3. 影响腐蚀的因素 (119)

4. 腐蚀的控制及缓蚀剂的分类 (120)

5. 缓蚀剂 (123)

二、垢和垢的控制 (126)

1. 垢的形成 (126)

2. 影响结垢的因素 (127)

3. 垢的控制 (127)

4. 阻垢分散剂的作用机理 (128)

5. 垢量的预测及允许的垢厚、垢量 (129)

6. 阻垢分散剂 (129)

三、污泥和污泥的控制 (135)

1. 污泥的形成和分类 (135)

2. 污泥的控制 (137)

3. 杀菌剂 (138)

四、常用水处理药剂一览表 (143)

第七章 循环冷却水系统水处理操作 (148)

一、系统清理和水冲洗 (148)

1. 系统清理 (148)

2. 水冲洗 (148)

二、化学清洗 (149)

三、杀菌剥离和酸（碱）洗 (150)

1. 杀菌剥离	(150)
2. 酸洗和碱洗	(151)
3. 不停车清洗	(156)
四、预膜	(158)
1. 预膜时循环水必须具备的条件	(158)
2. 几种典型的预膜配方	(158)
3. 预膜操作的控制条件	(158)
4. 预膜效果检验	(159)
五、循环冷却水的日常处理、几种典型配方和处理方案	(160)
1. 稳定磷酸盐法	(161)
2. 聚磷酸盐—有机膦酸盐—高分子聚合物，有机膦酸盐—高分子聚合物	(161)
3. 聚磷酸盐—锌盐	(162)
4. 有机膦酸盐—锌盐	(163)
5. 有机膦酸酯—木质磺酸盐—锌盐	(163)
6. 非磷、非金属全有机系	(164)
六、水处理药剂的选择	(165)
七、冷却水处理药剂的配制和贮存	(167)
八、正常运行处理的管理和效果检测	(169)
1. 正常运行的管理	(169)
2. 正常运行处理的现场效果检测	(171)
第八章 现场计算及事故分析和处理	(178)
一、现场计算	(178)
1. 循环水系统的水平衡计算	(178)
2. 操作指标的合理化计算	(181)
二、循环冷却水运行事故分析和处理	(185)
1. 系统无热负荷运行	(185)

2. 低浓缩倍数运行(186)
3. 漏酸(186)
4. 漏油(187)
5. 漏氨(187)
6. 漏铜氨液(188)
7. 铜、铝和碳钢设备在同一系统中的点蚀(188)
8. 液氯加不进或只能少量加进系统(189)
9. 加氯装置无故障，而系统回水中连续测不出余氯量(189)
10. 使用阳离子型非氧化性杀菌剂时循环水变乳白色，浊度 明显增加(190)
11. 循环水系统带进落叶、塑料布等杂物，导致冷却塔喷 头及换热设备堵塞(190)
12. 冷却水池池底无排污管，池底污泥沉积多，影响水处理 效果(191)
13. 非生物污泥影响设备热交换效率，甚至堵塞换热设备列 管(191)
14. 低Cl ⁻ 水系统，(Cl ⁻ <20mg/L)，用Cl ⁻ 控制浓缩倍 数时，出现浓缩倍数失控(193)
附录(194)
表 1° 硬度换算*(194)
表 2° 含盐水的分类(194)
表 3° 美国水硬度分类(194)
表 4° 水当量换算(195)
表 5° 水中各离子浓度的换算(196)
表 6° 水中离子浓度的换算(196)
表 7° CO ₂ 在水中的溶解度(197)
表 8° 难溶盐的溶度积和溶解度(197)
表 9° 部分金属和合金的电位序(198)

表10°	几种常用金属的重度	(199)
表11°	腐蚀速度的换算*	(199)
表12°	腐蚀判断标准	(199)
表13°	水中杂质特性及分类	(200)
表14°	循环冷却水有害杂质允许浓度	(200)
表15°	冷却塔的风吹损失和蒸发损失	(200)
表16°	水处理药剂消失时间	(201)
表17°	常用磷酸盐的性能	(202)
表18°	某些盐垢和金属的导热系数	(202)
表19°	热负荷对系统处理的影响	(203)
表20°	阻垢剂分子量对阻垢率的影响	(203)
表21°	5% 磷酸 (P—O—P键) 的水解时间	(203)
表22°	某些金属离子螯合稳定常数对数的比较	(204)
表23°	某些杀菌剂杀生效果	(204)
表24°	杀生剂硫酸铜和有效氯的剂量	(205)
表25°	由数量指标测定计算细菌数量表 (四次重复数量指标)	(206)
表26°	非氧化性杀菌剂的杀菌藻效果	(207)
表27°	冷却水中常见藻类生长条件	(207)
表28°	冷却水中常见真菌生长条件	(208)
表29°	冷却水中常见菌类生长条件	(208)
表30°	某些混凝剂对水质的影响	(209)
表31°	典型原水成分及处理结果	(210)
表32°	循环冷却水的处理方法	(210)
表33°	循环冷却水处理方法的选择	(211)
表34°	循环冷却水系统推荐评价指标	(212)
表35°	流速的法制、英制和美制单位对应值	(213)
表36°	换算单位	(214)

第一章 循环冷却水系统各术语 定义和计算公式

在工业用水中，冷却水的用量最大。近年来，由于水源紧张和水源污染，使可利用的水资源日趋减少。这样，大量使用冷却水的工厂，都纷纷摈弃了使用一次后就直接排放的直流冷却方法，而采用或正考虑采用循环冷却的水系统。

作为循环冷却水系统，可分为密闭式循环冷却水系统和敞开式循环冷却水系统。密闭式循环冷却水系统由于要求较高，目前未广泛应用。水的循环利用必定会使系统产生一系列问题，故需对系统进行化学处理。为便于对冷却水系统化学处理各概念及计算进行讨论，现以敞开式循环冷却水系统

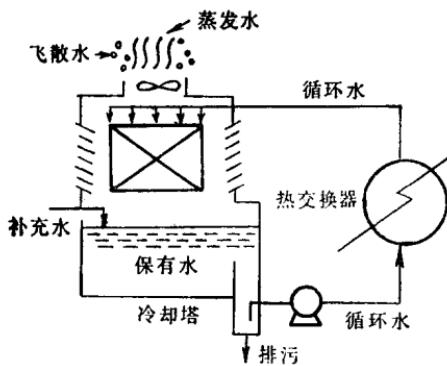


图 1 循环冷却水系统简化流程

为例进行说明。图1为这种类型的循环冷却水系统的流程简化图。

该系统中冷却水由冷却塔出来，经过热交换器等换热部分后，再流回冷却塔，放出从换热部分带来的热，自身被冷却。依此重复循环使用。

冷却塔内通常设有淋水装置、布水器、收水器及填料等，以增加淋水与空气的接触机会。冷却塔分自然通风和机械通风，以机械通风的冷却塔效率高并且最经济。在塔内水被降温冷却，循环水带来的75~80%的热量，被水吸收，其中部分被汽化而带走。其余的20~25%的热量传给空气，即当湿球温度低于水温，热由水传给空气，本身被冷却。

循环过程中，循环冷却水不断蒸发，原水所含离子也不断增浓，因此使系统中结垢和腐蚀倾向增加。为此系统应定期排放已浓缩的水并补充一些新鲜水，保持系统的水量平衡，同时为使水质稳定，还要定时定量往系统内投加专用化学品。为了使这一过程能在合理的操作指标下正常运行并提高经济效益，本章首先介绍循环冷却水系统的各术语，并尽量以定量的数学语言加以说明。

一、循环冷却水系统操作运行参数

1. 温差 ΔT

温差 ΔT 指水从热交换器返回至冷却塔时的平均水温 T_1 与蒸发之后的平均水温 T_2 之差

$$\Delta T = T_1 - T_2 \quad (1)$$

通常冷却水进出口温差约为10℃左右。

2. 蒸发量 E

蒸发量 E 指冷却过程由于蒸发使水冷却而损失的那部分蒸发水量，即单位时间内水蒸发到大气中的量(m^3/h)。蒸发量取决于循环水量 Q 和温差 ΔT 。根据经验，一般每蒸发掉循环水量的1%时，蒸发过程的温度约下降5.6℃，即：

$$E = \frac{\Delta T Q}{r} \times 4.184 \quad (2)$$

此式是以蒸发潜热恒定为前提进行的计算，但是，蒸发潜热实际上并非为常数，它可由下式进行计算：

$$r = (597.34 - 0.555T_1 - 0.2389 \times 10^{-3}) \div 4.184 \quad (3)$$

$$x = 5.1463 - 1540T$$

式中 r ——蒸发潜热， kJ/kg ；

T_1 ——冷却塔平均进水温度， $^{\circ}C$ ；

T ——绝对温度， K 。

蒸发量与空气的湿度、风速等有关，所以南北方、冬夏季各不相同。式(3)中蒸发潜热，可按本地区不同季节，选取 $2301.2 \sim 2426.72 kJ/kg$ 。

3. 排污量 $B_{\text{排}}$

循环水系统由于不断蒸发，使溶解于其中的盐类和悬浮物浓缩，从而增加了系统腐蚀和结垢倾向。为了保证系统正常运行，必需排放一定量的已浓缩的循环水，此水量称之为排污量。该量是系统操作的主要参数之一，要定量计量并加以控制。

排污量的调整是以补充水 M 带入系统的总固溶体(溶解盐类)重量与排污、泄漏和风吹损失所带出的总固溶体(溶

解盐类)重量相等为原则。用算式表示为:

$$M \cdot S_{\text{补}} = (B_{\text{排}} + B_{\text{漏}} + B_{\text{风}}) \cdot S_{\text{循}} \quad (4)$$

式中 M 、 $B_{\text{排}}$ 、 $B_{\text{漏}}$ 、 $B_{\text{风}}$ ——分别为补水量、排污量、泄漏量和风吹损失, m^3/h ,

$S_{\text{补}}$ 、 $S_{\text{循}}$ ——分别为补充水和循环水中的总固溶体(溶解盐类)重量, mg/L 。

排污量应包括风吹损失 $B_{\text{风}}$ 和系统泄漏 $B_{\text{漏}}$, 即:

$$B_{\text{总}} = B_{\text{排}} + B_{\text{风}} + B_{\text{漏}} \quad (5)$$

排污量受浓缩倍数 N 、补水量 M 和蒸发量 E 的约束

$$B_{\text{总}} = M - E \quad (6)$$

$$B_{\text{总}} = M/N = \frac{B_{\text{总}} + E}{N} = \frac{E}{N - 1} \quad (7)$$

对某些泄漏严重的系统, 由于泄漏量过大, 会限制或影响浓缩倍数的提高。

4. 风吹损失 $B_{\text{风}}$

风吹损失是系统中的水, 以雾或水滴的形式被风吹出塔外, 逸散于大气中而损失的水量。通常该量是循环水量的0.05~0.2%, 它与冷却塔设计的结构有很大关系。不同结构有不同的风吹损失量, 参看表1。

表1 冷却塔的风吹损失

冷却设备 风吹损失 (按循环量的%计)	散雾器	强制通风	自然通风	喷水池
	0.005%	(0.1~0.3%)	0.3~1.0%	1.0~5.0%

冷却塔风吹损失量与塔内空气流速成2.5次方比, 空气流速每减少1/4, 风吹损失将减少一半。如设计合理, 配备消除飘散的装置, 其损失量可小于总循环水量的 10^{-6} 的数

量级。

风吹损失的水，与系统中的水所含溶解固体的总量相同，所以实际上是排污的一部分。如果系统人为关闭排污阀，且不考虑蒸发等损失时，则风吹损失就决定了最大浓缩倍数。

5. 系统损失 B _漏

系统损失包括泵、阀门等处泄漏、人为放水（如擦洗地板、冲洗设备等）、对压缩机夹套轴承等处的直流冷却等。这些用水量不可忽视，否则会使系统的浓缩倍数停留在1.5或更低，以致无法选择经济的处理方法。

6. 补充水量 M

冷却水系统运行过程中，由于蒸发、排污、风吹或漏泄等损失的水量，应不断向系统补充等量的新鲜水，以维持正常操作。该水量即为补充水。它可由流量表测出，也可用下式进行计算：

$$M = E + B_{\text{总}} \quad (B_{\text{总}} = B_{\text{风}} + B_{\text{漏}} + B_{\text{排}}) \quad (6)$$

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

对补充水的水质应进行较严格控制，目的是防止或减少对换热设备的腐蚀和结垢。其水质控制指标参看第五章。为了达到这些指标，应对补充水进行必要的处理，如去除悬浮物（用混凝沉降、过滤等）、软化（用石灰、离子交换等）、脱盐（用电渗析、离子交换法）、除铁（曝气、混凝、氧化等）、脱气及脱除有机物（澄清、混凝沉降、活性炭）等。

7. 浓缩倍数 N

循环水中含有可溶盐，在蒸发过程中纯水蒸发了，留在