

敞开式

循环冷却水系统 的化学处理

齐冬子 编著



化学工业出版社
环境科学与工程出版中心

敞开式循环冷却水系统 的化学处理

齐冬子 编著

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

敞开式循环冷却水系统的化学处理/齐冬子编著. —北京: 化学工业出版社, 2001. 5
ISBN 7-5025-3130-0

I. 敞… II. 齐… III. 循环水: 冷却水—化学处理
IV. TU991. 42

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 06248 号

**敞开式循环冷却水系统
的化学处理**

齐冬子 编著
责任编辑: 骆文敏
责任校对: 马燕珠
封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社 出版发行
环境科学与工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010) 64918013
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
化学工业出版社印刷厂印刷
三河市前程装订厂装订

开本 850 × 1168 毫米 1/32 印张 $9\frac{3}{4}$ 插页 1 字数 259 千字

2001 年 5 月第 1 版 2001 年 5 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—5000

ISBN 7-5025-3130 -0/X·67

定 价: 20.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

节约水资源是环境保护的需要。随着工农业的发展,淡水资源需要量不断增加,水资源与水需求之间的矛盾也在日益加大。1997年3月在世界水资源委员会的倡导下,举行了第一届世界水资源论坛。与会代表认为:世界上淡水资源在减少,而且还在受到人类活动的破坏、污染。此外,水的需求量还在不断增加。本世纪初以来,取水量增加了5倍,达 3800km^3 。这种趋势可能在2030年前后出现水资源需求超过水资源供应的形势。水资源短缺可能引发冲突。各领域用水(农业、工业和生活用水)之间已经出现了竞争形势。在用水问题上也出现了不平等现象,并出现了跨国河流水资源分配的矛盾。如果目前水资源的形势继续下去,人类可能在2050年前后,面临前所未有的严重水资源危机。与会代表在公报中提出,紧迫的任务是更好地理解这个复杂问题,以便制定新世纪的水资源政策。论坛呼吁各国政府、各国际组织、各非政府组织和世界各国人民进一步团结奋斗,以便为永久确保全球水资源的蓝色革命奠定基础。论坛强调了加强水资源管理的重大意义,并提出,管理的目标仍是挖潜,杜绝浪费,提高效益。

人口的迅速增长造成对水资源的更大压力。全球人口在20世纪初仅为10亿,到世纪末已增至60亿。我国为人口大国,这就要求我们更要节约水资源。我国的水资源虽为世界的第6位,但人均占有的水资源低,1984年在世界排名为第88位,1996年降为第109位。我国河川年径流量约为 $27115 \times 10^8 \text{m}^3/\text{a}$,以1988年底人口10.882亿计,人均年径流量为 2491m^3 ;以1999年底人口12.48亿计,人均年径流量则降为 2173m^3 ;如果2050年人口稳定在15亿,则人均年径流量可能降至 1808m^3 左右。因此,在世界上的排名还有可能更靠后。

我国政府对环境保护和水资源保护问题越来越重视。1988 年制定了《中华人民共和国水法》，并开始对用水单位收取水资源费。原化学工业部也于 1991 年发布过《化工系统节约用水管理规定》，要求加强用水管理，合理利用水资源。特别规定：“采用地下水、自来水作间接冷却时，必须循环利用”。这些规定对保护水资源都是十分必要的。

在工业用水量中，冷却水占有很大比例。在某些化工企业中，冷却水甚至占总用水量的（90~95）%以上。几十年前我国的工业冷却水多采用直流水，对水资源浪费很大。近年来循环冷却水系统已在各行各业推广，带来的节水效果是明显的。一般补充水率可降至循环水量的 5% 以下。目前，采用循环冷却水代替直流水已成为各行各业的共识和行动。同时，也都更重视系统中换热器的腐蚀结垢问题。30 年前，循环冷却水系统的化学处理技术几乎鲜为人知。我国在这方面的研究工作从 1974 年才起步。仅仅 20 多年，我国不仅能生产各种系列的化学处理药剂及试验监测装置，水处理服务公司也遍地开花。使化学处理的药剂、试验监测装置和技术服务都能立足国内。有关的大学里已经设立了这方面的专业课，能够培养化学处理技术的专门人才。

国内有关循环冷却水化学处理技术的书籍已经出版了几本。这些书既阐明了理论，又能指导实际工作，对我很有帮助。使我这个学化工的外行也有了这门技术的基本知识。产生写本书的想法，主要因为我所熟悉的大化肥厂在循环冷却水化学处理技术上积累了很多实践经验。许多经验是通过多年实践、边干边总结、甚至走过一些弯路、通过各种教训才取得的。可说是来之不易，十分珍贵。我觉得有责任将这些经验教训总结出来交给后来者，希望不再重复某些弯路。另外一个愿望是希望这本书能够便于化工专业人员自学掌握这门技术。一般认为，循环冷却水化学处理技术是一门多学科的综合实用技术。我觉得这门技术与化工专业有许多联系和相通之处，又常应用于化工企业。因此，化工专业人员学习这门技术有一定便利条件，完全能够通过工作掌握之。对化工企业的管理干部来

说，了解一些这方面的知识也有利于生产。还有一个实际情况是：在化工企业中从事水处理工作的技术人员多半是学化工专业的，即使有学给排水专业的人员，在学校也多未学过循环冷却水化学处理技术。他们只能边干边学。事实证明，化工专业人员不仅能够掌握这门技术，而且创造了许多经验。从 70 年代至今，我国大化肥厂已培养了一大批熟悉这门技术的技术人员。近年这些人员已相继退休。继承这项工作的是朝气蓬勃的年青人，仍然是学化工专业的。他们仍需从头学起，而且可能再走一些弯路。为此，我产生了写书的想法，希望写得通俗些，使其便于化工专业人员理解。

应该说我的循环冷却水化学处理技术的许多知识和经验都来自大化肥厂。这些厂的同行曾提供我不少数据资料，在此表示感谢。我的水平有限，如有错误请同行们指教。本书承蒙金熙、项成林、包义华等专家赐教，并经金熙审核，特此致谢。

齐冬子

2001 年 1 月

内 容 提 要

本书介绍敞开式循环冷却水的化学处理技术,主要内容为:

1. 循环水系统中存在的问题与水质的关系、水中的碳酸平衡、判断水垢形成倾向的方法;
2. 水冷却器的结构、传热、损坏原因及其防护;
3. 水系统中沉积物、腐蚀及微生物的危害及化学处理技术;
4. 化学处理常用药剂、配方及其筛选方法;
5. 化学处理的现场管理及经验。

本书力求理论与现场实践经验相结合,通俗易懂,便于自学。可供水处理技术人员参考,并可供化工厂的技术人员和管理干部了解循环水化学处理的技术知识。

目 录

第一章 循环冷却水系统	1
第一节 循环冷却水系统	1
一、密闭式循环冷却水系统	1
二、敞开式循环冷却水系统	2
第二节 敞开式循环冷却系统的冷却设备	4
一、冷却设备的分类	4
二、冷却池	4
三、冷却塔	5
第三节 敞开式循环冷却水系统的浓缩倍数以及与其他运行参数 的关系	8
一、循环水的浓缩倍数	8
二、浓缩倍数与补充水量、排污水量及蒸发量的关系	9
三、浓缩倍数的选择	10
四、浓缩倍数的监测	11
第二章 工艺系统的换热设备	13
第一节 水冷却用换热器的类型	13
一、夹套式换热器	13
二、蛇管式换热器	14
三、套管式换热器	15
四、列管式换热器	16
五、板式换热器	20
六、螺旋板式换热器	21
第二节 换热器的传热	22
一、管壁的热传导	22
二、热导率	23
三、水冷器的间壁传热	24
四、平均温度差的计算	26

第三节 污垢热阻和热流密度	29
一、污垢热阻、总热阻与总传热系数	29
二、水侧污垢热阻的监测	30
三、水冷器的热流密度与水侧壁温	34
第四节 对流传热系数	36
一、影响对流传热系数的因素	36
二、影响对流传热系数的准数	36
三、不同流动状况下的对流传热系数	38
第三章 天然水中的杂质及其对循环冷却水系统的影响	40
第一节 天然水中的杂质	40
一、水中杂质的主要来源	40
二、天然水中杂质的类别	40
三、天然水中溶解的离子	40
四、水中杂质含量的表示	42
五、水中杂质含量的常用单位及其换算关系	43
第二节 天然水的水质分类	44
一、按含盐量分类	44
二、按硬度分类	45
三、按硬度和碱度的关系分类	46
四、按水中主要阴阳离子分类	49
第三节 天然水中的杂质对循环冷却水系统的影响	49
一、悬浮物质和胶体	49
二、含盐量或电导率	50
三、有机物	50
四、阳离子	50
五、阴离子	53
六、溶解气体	56
第四章 敞开式循环冷却水系统的 pH 值、碱度和碳酸钙饱和 pH 值	58
第一节 碱度与碳酸平衡	58
一、碳酸平衡	58
二、碳酸平衡与 pH 值	59
三、碱度的组成	61
四、M 碱度与 P 碱度的关系	62

第二节 循环冷却水系统中的 pH 值与碳酸盐碱度	63
一、pH 值与碳酸盐碱度对循环冷却水的影响	63
二、浓缩后的自然 pH 值	64
三、自然 pH 值的计算	65
四、敞开式循环冷却水系统中的碱度	69
五、循环水调 pH 值时加酸量的计算	74
六、选择循环冷却水自然 pH 值及总碱度 M 计算公式的有关问题	76
第三节 碳酸钙饱和 pH 值	76
一、碳酸钙的溶解平衡	76
二、目前碳酸钙饱和 pH 值 (pH_s) 的计算方法及其优缺点	78
三、推荐的碳酸钙饱和 pH 值 (pH_s) 计算方法	79
四、计算碳酸钙饱和 pH 值的几个问题	84
参考文献	86
第五章 沉积物、水垢及其控制	87
第一节 沉积物的分类、来源及其危害	87
一、沉积物的分类	87
二、沉积物的来源	88
三、沉积物的危害	88
第二节 水垢的形成	90
一、水垢	90
二、难溶或微溶盐的溶度积	90
三、难溶或微溶盐的过饱和	91
四、难溶或微溶盐的结晶析出与过饱和区	92
第三节 难溶或微溶盐结垢趋势的判断	93
一、碳酸钙水垢	93
二、磷酸钙水垢	96
第四节 水垢的控制	101
一、除去部分成垢离子	101
二、加酸或通二氧化碳气, 降低 pH 值, 稳定碳酸氢盐	104
三、加阻垢剂, 破坏成垢盐类的结晶生长	105
第五节 常用阻垢剂	106
一、聚羧酸阻垢剂	106
二、膦酸	109

三、膦羧酸	111
四、有机磷酸酯	111
第六章 金属的腐蚀及其控制	113
第一节 金属的电化学腐蚀——金属的腐蚀机理	113
一、金属的电化学腐蚀	113
二、冷却水中产生电化学腐蚀的条件	115
三、产生阴阳极的各种因素	115
第二节 冷却水中金属腐蚀的类型	118
一、全面腐蚀与局部腐蚀	118
二、冷却水中常见的金属腐蚀类型	119
第三节 金属的腐蚀速度	122
一、腐蚀速度与极化作用、去极化作用	122
二、腐蚀速度的表示方法及其换算	123
三、循环冷却水系统中腐蚀速度的控制指标	124
第四节 腐蚀控制的方法	126
一、化学处理法——添加缓蚀剂	126
二、提高循环冷却水系统运行的 pH 值	126
三、涂料覆盖法	127
四、使用耐蚀材料换热器	130
五、电化学保护法——阴极保护法	130
第五节 缓蚀剂的分类及其缓蚀机理	131
一、按缓蚀剂的化学成分分类	131
二、按缓蚀剂对电化学腐蚀的抑制作用分类	131
三、按防蚀膜的特性分类	131
第六节 常用缓蚀剂	133
一、铬酸盐	133
二、聚磷酸盐	134
三、非铬非磷缓蚀剂	135
四、杂环化合物——铜缓蚀剂	137
第七章 微生物的危害及其控制	139
第一节 冷却水系统中常见的微生物及其生长条件	139
一、细菌	139
二、真菌	141

三、藻类	141
第二节 微生物的危害	142
一、粘泥的危害	143
二、特殊细菌的危害	144
三、真菌的危害	146
四、藻类的危害	147
第三节 微生物控制的方法	147
一、混凝沉淀法	148
二、过滤法	148
三、化学杀生法	149
四、冷却塔的防护	149
第四节 杀生剂	150
一、氧化性杀生剂	150
二、非氧化性杀生剂	158
三、杀生剂的毒性	164
四、杀生剂的选择	167
第八章 循环冷却水的化学处理	169
第一节 敞开式循环冷却水给系统带来的问题	169
一、腐蚀程度可能增长	169
二、水垢倾向可能增长	169
三、容易形成沉积物	170
四、危害的后果	170
第二节 循环水化学处理的可行性	171
一、化学处理的药剂	172
二、化学处理的效果	172
三、化学处理的费用	174
第三节 循环冷却水系统的综合治理及补充水预处理的必要性	176
一、循环水系统对各种离子或杂质的控制要求	176
二、把住预处理龙头关, 避免杂质进入循环水系统	178
三、预处理的主要方法	179
四、循环冷却水系统的综合治理	181
第九章 现场微生物的监控技术	184
第一节 控制微生物是搞好循环水化学处理的关键	184

一、微生物粘泥的严重危害性	184
二、粘泥产生及其危害的快速性	187
三、微生物粘泥对缓蚀阻垢配方作用的影响	188
第二节 氨污染对循环水的危害	189
一、循环冷却水中氨的来源	189
二、氨对循环水危害的原因	190
三、氨污染对氮肥厂循环水系统的危害	191
四、氨污染危害的控制方法	196
第三节 微生物的监测	199
一、根据装置的特点, 采用微生物与化学分析相结合的监测方法	199
二、微生物检测的基本方法	200
三、生物粘泥的测定方法	202
第四节 科学应用杀生剂	204
一、以氯为主, 辅助使用非氧化性杀生剂	205
二、科学使用非氧化性杀生剂	206
三、科学加氯	208
第五节 从预处理抓起, 综合治理控制微生物	210
一、严防有害物质进入系统	210
二、循环水系统的综合治理	211
第十章 缓蚀阻垢配方和运行条件的选择	213
第一节 缓蚀阻垢配方的类型	213
一、单一药剂及复合药剂配方	213
二、复合配方的类型	215
三、典型的复合配方	217
四、关于腐殖酸钠	222
第二节 循环水的运行条件与缓蚀阻垢配方的关系	223
一、浓缩倍数	224
二、pH 值	224
第三节 缓蚀阻垢配方及运行条件选择的步骤	227
一、现场实际情况的调查	227
二、配方的初选	228
三、缓蚀阻垢药剂选择时应注意的问题	229
四、通过试验选定配方及运行条件	230

第四节 配方筛选试验方法	231
一、静态阻垢评定法	231
二、旋转挂片失重法	231
三、动态污垢监测法	233
四、动态模拟试验法	234
第十一章 清洗、预膜和冷态运行	240
第一节 清洗	240
一、开车前的系统清洗	240
二、单台清洗	242
三、不停车的系统清洗	246
四、不停车的单台清洗	249
第二节 预膜	250
一、预膜的目的和方法	250
二、预膜剂的类型	251
三、磷系预膜的条件	253
四、预膜的运行与监测	254
第三节 冷态运行	255
第十二章 循环冷却水系统的科学管理和现场监测	257
第一节 严格操作管理	257
一、系统水量的管理	257
二、加药管理	258
三、水质指标的管理	260
第二节 现场监测工作制度化	261
一、水质分析	261
二、监测换热器和监测挂片	265
三、现场换热器的监测	266
四、微生物监测	266
五、大修综合考察	266
六、建立并完善化学处理的技术档案	268
第三节 水冷器的损坏与更换	269
一、碳钢水冷器的垢下腐蚀穿孔	269
二、不锈钢壳程水冷器的应力腐蚀开裂	270
三、管板渗漏	271

四、涂料损坏或使用不当	271
五、电偶腐蚀	271
六、换热管磨损	271
七、水冷器工艺侧介质腐蚀	272
八、准确的水冷器更换计划	273
附录	282
附录 1 水的部分物理化学性质	282
附录 2 水的部分常用物理性质	283
附录 3 (0~99.4)%真空时水的沸点	285
附录 4 水的汽化热	286
附录 5 水的离子积常数	287
附录 6 部分易溶盐类的溶解度 (20℃)	287
附录 7 部分难溶盐类的溶度积常数 (25℃)	288
附录 8 不同温度下的碳酸平衡常数	288
附录 9 不同 pH 值下的碳酸平衡系数 (25℃)	289
附录 10 空气的重要物理性质 (0.101MPa, 760mmHg 压力下)	292
附录 11 部分常用计量单位及有关换算关系	293
主要参考文献	295

第一章 循环冷却水系统

工业冷却水用于冷却工艺介质，通过换热器（或称热交换器、水冷却器、水冷器）与工艺介质间接换热。热的工艺介质在热交换中温度降低，而冷却水被加热，温度升高。冷却水系统分两类，即直流冷却水系统与循环冷却水系统。

在直流冷却水系统中，冷却水在换热器中与工艺介质进行热交换之后直接排掉，又称一次利用水。其系统流程见图 1-1。

直流冷却水系统虽然设备简单、投资省，但消耗水量很大，温度升高后的热水排放后对环境又产生热污染，所以只有在水源极其丰富的地区或用水量极小的系统才能采用。我国为贫水国家，节水是国策，因而新建的工业冷却水系统原则上不宜采用直流系统。

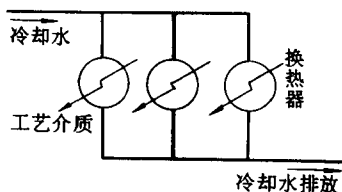


图 1-1 直流冷却水系统流程

直流冷却水系统一般不进行化学处理，因其消耗水量大，加药处理费用过高。

第一节 循环冷却水系统

循环冷却水系统中的冷却水流经换热器后被工艺介质加热成为热水，热水基本不排放，经过冷却后仍返回系统反复使用。即冷水被加热成热水，热水被冷却成冷水，冷水再加热，热水再冷却，循环不止，因而大大节约了用水。这就是循环冷却水系统与直流冷却水系统不同之处。循环冷却水系统又可分为密闭式和敞开式两种。

一、密闭式循环冷却水系统

密闭式循环冷却水系统中的热水是经间接冷却变为冷水，再返

回系统循环使用的。也就是通过二次换热，在另一个换热器（或称二次冷却器）中被其他介质冷却的。二次冷却器一般是带翼片的换热器，用空气冷却。水在系统中是密闭循环，没有蒸发损失及风吹损失，水不浓缩，也基本上不消耗。其系统流程见图 1-2。

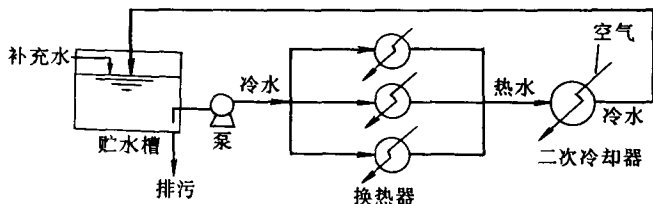


图 1-2 密闭式循环冷却水系统流程

密闭式系统的特点是水不与大气接触。但由于阀门、管道接口、水泵等处可能泄漏，系统水量可能少量损失。此外，由于泄漏可能带进少量空气，而且少量补充水也会带入溶解氧，故系统中仍含有溶解氧，也存在氧的电化学腐蚀。

密闭式系统中的设备通常是由不同金属材料制成的，系统中可能有铜、铜镍合金、镀锌钢或碳钢等材质。因此，存在由不同金属材料导致的电偶腐蚀。

密闭式系统的补充水常用软化水、脱盐水或冷凝液，因而结垢的可能性很小。主要的问题是防止腐蚀。系统的防腐蚀措施一般是选择合适的缓蚀剂一次投入水中，维持一定含量，处理方法比较简单。

密闭式系统一般仅用在热流量较小或有特殊要求的工业生产系统，如空调、内燃机、变压器油冷却器、核反应堆的辅助冷却器等。

二、敞开式循环冷却水系统

敞开式循环冷却水系统中的热水是经过冷却塔（又称凉水塔）或冷却池与空气直接接触被冷却变为冷水，再返回系统循环使用的。直接冷却与间接冷却，这就是敞开式与密闭式系统的区别。敞开式系统的流程见图 1-3。